

Artigo Científico

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DO RESÍDUO DA *ANNONA MURICATA* L. COMO INIBIDOR DE CORROSÃO ECOLÓGICO

Evaluation of the application of *Annona muricata* L. waste as an ecological corrosion inhibitors

Rafael Rodrigo Ferreira de Lima^{1*}

¹Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE. Brasil..

Submetido em: 17.08.2023; Aceito em: 28.08.2023; Publicado em: 21.09.2023.

*Autor para correspondência: rafaelarielrodrigo@gmail.com

Resumo: Nesse trabalho foi investigada a ação inibitória do extrato em pó da *Annona muricata* L. produzido a partir das sementes do fruto. Para isto, ensaios gravimétricos foram realizados em amostras de aço microligado em meio ácido, variando a concentração do extrato. Os resultados dos ensaios gravimétricos mostraram que a eficiência do inibidor de corrosão aumenta com o aumento da concentração do mesmo. As isotermas de adsorção mostraram que as moléculas do inibidor se adsorvem sobre a superfície do aço via adsorção química e seguem o modelo de Langmuir. As análises de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que realmente um filme de inibidor é formado e que este bloqueia a superfície e minimiza os processos corrosivos. A maior potencialidade de inibição ocorreu na concentração de 0,08mg/L, onde o filme formado é mais compacto e homogêneo, o que permitiu a redução significativa de pites sobre a superfície do material.

Palavras-chave: corrosão, inibidor verde, sustentabilidade

Abstract: In this work, the inhibitory action of powdered extract of *Annona muricata* L. produced from the seeds of the fruit was investigated. For this, gravimetric tests were carried out on samples of microalloyed steel in an acid medium, varying the concentration of the extract. The results of the gravimetric tests showed that the efficiency of the corrosion inhibitor increases with the increase of its concentration. The adsorption isotherms showed that the inhibitor molecules adsorb on the steel surface via chemical adsorption and follow the Langmuir model. Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) analyzes showed that an inhibitor film is actually formed and that it blocks the surface and minimizes corrosive processes. The greatest potential for inhibition occurred at a concentration of 0.08mg/L, where the formed film is more compact and homogeneous, which allowed a significant reduction of pits on the surface of the material.

Keywords: corrosion, green inhibitor, sustainability

INTRODUÇÃO

O desperdício de alimentos é um problema grave que afeta todos os países e que representa 1,3 bilhão de toneladas de alimentos inutilizados e que poderia alimentar até dois bilhões de indivíduos (BENÍTEZ, *online*, 2022). Isso se reflete, conforme os dados publicados pela FAO, OPS, WFP e UNICEF (2019), dentre outros motivos, no quadro de insegurança alimentar, que aumentou na América Latina e no Caribe no biênio 2016/2018, agravando quadros de mal nutrição, sobrepeso infantil e obesidade.

De forma a criar um panorama de incertezas sobre a alimentação, eventos como guerras, pandemia, fatores políticos internacionais e domésticos e flutuações de preços e insumos agrícolas são fatores que agravam o quadro da fome no mundo (CEPEAL, 2022). As influências desses eventos tornam-se gravíssimas ao se verificar que na América Latina e no Caribe, em 2021, 40,6% da população enfrentou um quadro de insegurança alimentar moderada ou grave ao passo que, no mundo, esse índice era de 29,3% (FAO, FIDA, OPS, WFP & UNICEF, 2023).

O equilíbrio entre a produção de alimentos e o consumo consciente, de modo a reduzir ou eliminar as perdas de alimentos, é uma preocupação de organismos internacionais e deve ser um fator importante para o desenvolvimento das cadeias de abastecimento e define, de imediato, o tom da luta contra a fome e a melhoria das condições de segurança alimentar no mundo (FAO, 2012). No entanto, a busca por esse equilíbrio tornou-se ainda mais desafiadora a partir da explosão dos casos de Covid-19, que provocaram a pandemia de SARS-CoV-2, de forma que se observou o recrudescimento de 14 anos de luta contra a fome e a insegurança alimentar no América Latina e no Caribe (FAO, 2022a).

Assim, desenvolver mecanismos para a sobrevivência econômica para as cadeias produtivas perpassa por problemas como o desperdício e a perda de alimentos e a reflexão sobre como superar esses indicadores negativos tendo em vista o volume e a capacidade produtiva. Segundo a FAO (2022b), a América Latina e o Caribe configuram-se como localidades de alto volume de produção e exportação de frutas e verduras, mas que apresentam alto índice de perdas e desperdício, chegando ao patamar de 55% de frutas e hortaliças perdidas ou desperdiçadas. Assim, o desenvolvimento de ciência e tecnologia ligada à produção agrícola tem sido a tônica empregada para alcançar a sustentabilidade humana frente aos desafios impostos pelo crescimento da população mundial, aos efeitos das mudanças climáticas e à busca pela igualdade e acesso à alimentação saudável e eficiente (FAO, 2022c).

É válido ressaltar, dentro desse contexto, os custos ocultos da produção e do consumo de alimentos saudáveis, tendo em vista que o meio ambiente e a saúde pública são diretamente afetados por uma má nutrição de milhões de indivíduos que não conseguem ter acesso a alimentos saudáveis (FAO, 2022c) e, conseqüentemente, ao baixo aproveitamento dos produtos vegetais sob o ponto de vista de novas aplicações, que se complementa ao uso alimentício, tendo um aproveitamento integral de todos as partes de tais produtos caso sejam tratados sob o viés sustentável.

***Annona muricata* L.**

Segundo Zubaidi *et al.* (2023, p.2), a *Annona muricata* L. é conhecida como “sirsak, graviola, mamão, graviola, 'durian belanda' e guanabana” e possui uso etnomedicinal e medicinal no tratamento de doenças e feridas, diabetes, febre, convulsões e ação antibacteriana contra bactérias como a *E. coli*. Ainda segundo esses autores, a *Annona muricata* L. apresenta ainda atividade antiprotzoária, antioxidante, antiviral, anticâncer, antiúlcera, anti-inflamatória e hipotensora.

Anozie *et al.* (2023) descrevem a *Annona muricata* como uma planta de folhas brilhantes e robustas, apresentando flores grandes, sozinhas ou em grupo de até três flores. Santos *et al.* (2023) ressaltam que a graviola, como a *Annona muricata*. é conhecida, pertence à família Annonaceae, que, segundo Pinto & Silva (1995), compreende 75 gêneros e 600 espécies, das quais apenas *Annona* e mais três gêneros possuem frutos aptos ao consumo. Anozie *et al.* (2023) ressaltam, no entanto, que essa espécie está classificada com risco de extinção devido a ação antrópica, pragas e doenças.

No Brasil, a graviola é explorada majoritariamente nas regiões Norte e Nordeste (BEZERRA & LEDERMAN, 2021). Segundo o Censo Agropecuário de 2017, a produção de *Annona muricata* L. está fortemente concentrada no estado da Bahia (IBGE, 2017).

PROCESSOS CORROSIVOS EM METAIS

A corrosão é definida por Gentil (2014) como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos”. Esse processo tem o poder de originar danos irreversíveis nos materiais, podendo torná-los inutilizáveis (QUATTROCIOCCI *et al.*, 2022) e gerando perdas econômicas consideráveis, de forma direta e indireta (GENTIL, *loc. cit.*; DANTAS & CARDOSO, 2022).

A partir dessa importância estrutural e econômica, é necessário buscar meios que protejam os materiais metálicos contra a corrosão. Dentre os muitos métodos existente, um dos mais eficientes para prevenir ou diminuir a ação corrosiva é a utilização de pequenas quantidades de compostos orgânicos ou inorgânicos no meio corrosivo. Esses compostos, conhecidos como inibidores de corrosão, podem ser sintéticos ou naturais e sua atuação está relacionada à manutenção de taxas mínimas de corrosão. Os inibidores inorgânicos devem ser capazes de promover a oxidação da superfície metálica de modo a formar uma camada protetora. Por outro lado, os inibidores orgânicos devem possuir a capacidade de se adsorver sobre a superfície do metal e formar um filme fino protetor. Os inibidores orgânicos são em sua maioria moléculas insaturadas, com grupos polares e possuem geralmente átomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio em suas cadeias (BOLINA, 2008; ROCHA, 2013; ARIBO *et al.*, 2017; JYOTHI, SUBBA RAO & RATNAKUMAR, 2019).

Por essa razão, após décadas de utilização majoritária desses compostos, em sua maioria tóxicos, desde a segunda metade do século XX várias investigações foram realizadas para detectar a capacidade inibitória de extratos e óleos provenientes de diversos compostos à base de organismos vegetais. Os inibidores naturais, também chamados de ecológicos ou verdes, possuem como principais características a ausência de toxicidade, a biodegradabilidade, a abundância de matéria-

prima e o baixo custo de produção. Esses extratos ou óleos de origem vegetal podem possuir compostos com elevado potencial de inibição, entre eles se destacam os compostos fenólicos, que são estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos, alcalóides, que são compostos nitrogenados encontrados em todas as partes da planta, além das aminas, amidas, ácidos carboxílicos, dentre outros. (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2013; JYOTHI, SUBBA & RATNAKUMAR, 2019; GONÇALVES 2016; ZNINI *et al.*, 2012).

Os resultados apontados na literatura indicam que a inibição provocada pelos inibidores naturais ocorre tanto nos processos anódicos como nos processos catódicos, de modo a reprimi-los ou diminuí-los. Nesse sentido, dada a larga disponibilidade de matéria-prima vegetal, há a necessidade de se detectar os produtos vegetais que apresentam as melhores condições inibitórias (MONTEIRO, 2014; TORRES *et al.*, 2016; KASPRZAK, 2018; SILVA *et al.*, 2018; SANTANA *et al.*, 2020).

Desta forma, neste trabalho, foi investigada a ação inibitória do extrato da *Annona muricata* produzido a partir das sementes do fruto, que foram provenientes da agroindústria processadora de polpas e suco de frutas localizada na cidade alagoana de Arapiraca. O resíduo era composto por sementes e partes vegetais diversas, de maneira que as sementes foram segregadas e higienizadas com hipoclorito de sódio para a produção do extrato em estudo. Após essa etapa de higienização, 200g de semente foram trituradas em 1L de água destilada. A mistura foi peneirada (#90 mesh) e o filtrado congelado a -5°C por 48 h. Em seguida, o material foi liofilizado por 48 h, obtendo-se o pó. O pó obtido foi armazenado em recipiente apropriado e mantido em dessecador até o momento da etapa dos ensaios. Trabalhos na literatura mostram que a *Annona muricata* fornece expressivas quantidades de óleos e extratos com excelentes resultados aplicados na área médica, principalmente no quesito antioxidante. Além disso, a *Annona muricata* que apresenta relativos índices de flavonóides e alcalóides, cuja presença denota compostos heterocíclicos que podem apresentar efeitos positivos como inibidores de corrosão (GONÇALVES, 2016; IROHA & CHIDIEBERE, 2017, FRANCIS, OWATE & OSAROLUBE, 2018).

Contudo, vale ressaltar que na literatura é escasso trabalhos mostrando a aplicação de extratos ou óleo da *Annona muricata* como inibidor de corrosão (IROHA & CHIDIEBERE, 2017). Além disso, é importante salientar que as amostras utilizadas para produzir o extrato são provenientes de resíduos agroindustriais, especificamente a semente, que se originam a partir do processamento da fruta. Desta forma esta pesquisa também vem agregar valor a um material que seria totalmente descartado.

O POTENCIAL DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO

Ensaio Gravimétricos

O efeito inibidor do extrato da *Annona muricata* foi verificado de acordo com a norma ASTM G1-03, cuja utilização padrão da relação volume da solução/ área do corpo de prova adotada foi de 20 ml/cm². Os eletrólitos utilizados neste estudo foram uma solução de HCl 0,5 mol/L usada como referência e soluções ácidas de HCl nas concentrações de 0,02mg/L, 0,04mg/L, 0,06mg/L e 0,08mg/L do extrato da *Annona muricata*.

As amostras de aço microligado, em formato retangular com um furo de aproximadamente 0,5mm em uma das extremidades, foram devidamente submetidas a lixamento com lixas de 120 *mesh* e 600 *mesh* e limpeza em banho de ultrassom em etanol P.A. durante 15 minutos, com o objetivo de manter o corpo de prova suspenso na solução, em completo contato da superfície do metal com a solução. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente, em condições normais de aeração e sem agitação da solução.

Na Tabela 1 são apresentados os dados da taxa de corrosão e da eficiência de inibição para as diferentes concentrações investigadas no ensaio gravimétrico.

Tabela 1. Taxa de corrosão e eficiência do inibidor obtidos através dos ensaios gravimétricos.

Concentração (mg/L)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Eficiência de Inibição (%)
0,00	15,0594 ± 0,0828	00,00
0,02	1,2785 ± 0,0425	91,51
0,04	0,8043 ± 0,0503	94,65
0,06	0,5927 ± 0,0216	96,06
0,08	0,5633 ± 0,0087	96,25

Os resultados apresentados na Tabela 1 evidenciam que à medida que a concentração do extrato aumenta, também se eleva o efeito inibidor. Os resultados aqui encontrados são semelhantes aos observados por Iroha & Chidiebere (2017) que avaliaram o efeito inibidor do extrato das folhas da *Annona muricata* também em meio ácido.

O mínimo de inibição foi observado para a concentração de 0,02 mg/L, com eficiência de 91% e o máximo de inibição foi encontrado para a concentração de 0,08mg/L, com eficiência de 96,25%. Vale ressaltar que em termos de eficiência, não há diferença significativa entre as concentrações de 0,06 e 0,08 mg/L.

Muitos trabalhos na literatura apontam que a elevada eficiência observada nos inibidores verdes é devido à adsorção dos fitoconstituintes presentes na amostra à superfície do metal, que cria uma barreira anticorrosiva capaz de impedir a transferência de massa e cargas entre a superfície metálica e o meio agressivo (MAINIER & SILVA, 2004; VIMALA, ROSE & RAJA, 2012; IROHA, AKARANTA & JAMES, 2015; NWOSU, OWATE & OSAROLUBE, 2018; VERGARA *et al.*, 2019).

Isotermas de Adsorção

Sabe-se que os inibidores orgânicos costumam se adsorver sobre as superfícies metálicas e formar filmes que protegem o metal contra os processos corrosivos. Contudo a eficiência do filme protetor está, entre outras coisas, relacionada com o tipo de adsorção que ocorre entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal (IROHA & CHIDIBIERE, 2017).

Assim, o processo de adsorção das moléculas orgânicas presentes no extrato da *Annona muricata* foi avaliado através dos modelos de Langmir, Temkin e Freundlich.

O grau de cobertura da superfície, θ , usado para obter as isotermas de adsorção foi calculado através dos valores de taxa de corrosão de acordo com a equação 1:

$$\theta = 1 - \frac{TC_{inib}}{TC_{branco}} \quad (1)$$

Onde: TC_{inib} é a taxa de corrosão na presença do inibidor e TC_{branco} é a taxa de corrosão sem inibidor.

Assim, dizemos que o inibidor obedece ao modelo de Langmuir se for observado uma relação linear entre C/θ vs C , sendo C a concentração do inibidor. Por outro lado, o inibidor obedece ao modelo de Temkin se θ vs $\log C$ for linear e por fim segue Freundlich se $\log \theta$ vs $\log C$ apresentar linearidade (ARIBO *et al.*, 2017). As Figuras 1 a 3 mostram as isotermas de Langmuir, Temkin e Freundlich, respectivamente.

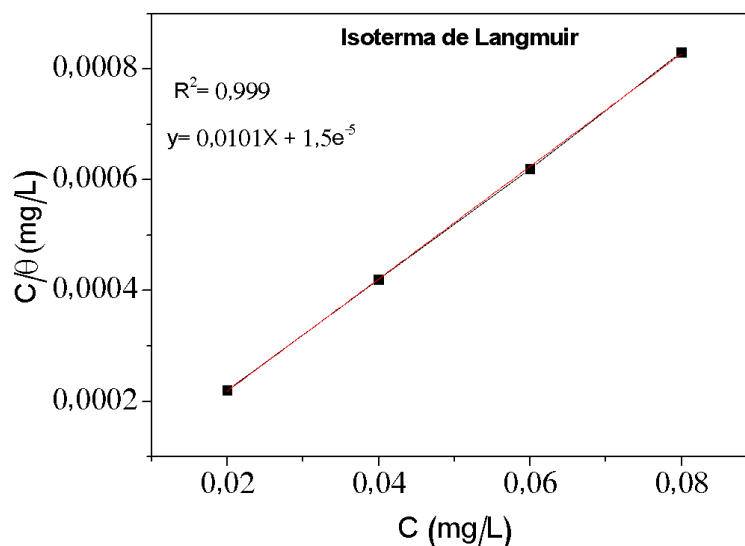


Figura 1. Isoterma de Adsorção de Langmuir para o extrato da semente da *Annona muricata* sobre a superfície do aço microligado em meio ácido.

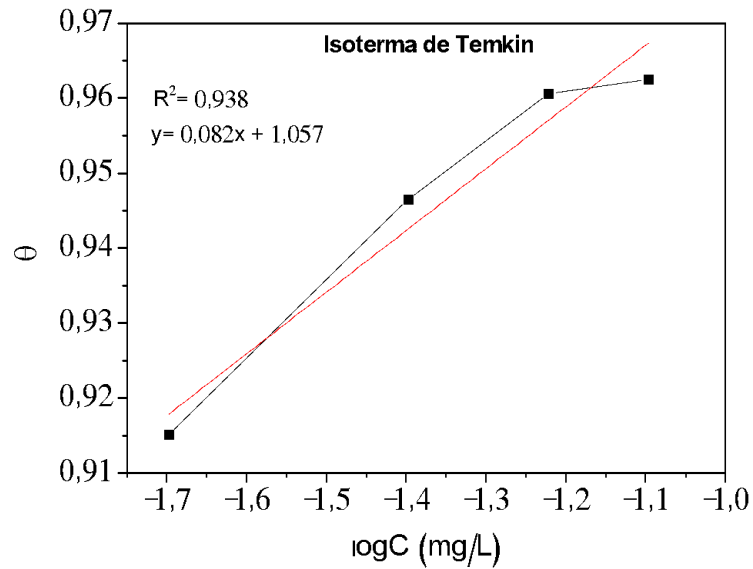


Figura 2. Isoterma de Adsorção de Temkin para o extrato da semente da *Annona muricata* sobre a superfície do aço microligado em meio ácido.

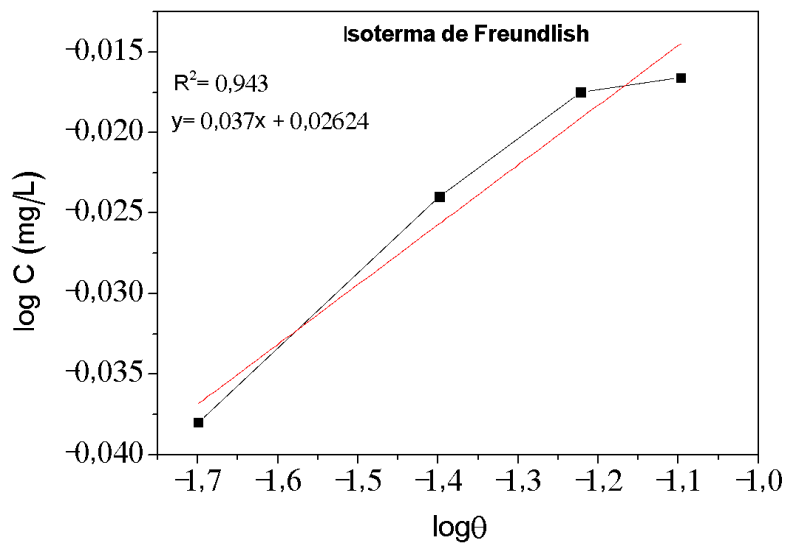


Figura 3. Isoterma de Adsorção de Freundlich para o extrato da semente da *Annona muricata* sobre a superfície do aço microligado em meio ácido.

A análise das isotermas, de acordo com os modelos propostos, mostrou que a isoterma de Langmuir, conhecido como modelo termodinâmico/cinético, é a que melhor descreve o processo de adsorção das moléculas orgânicas à superfície metálica, uma vez que obteve o r^2 mais próximo a unidade, conforme demonstrado na Tabela 2. A modelagem por meio da isoterma de Langmuir sugere que a adsorção ocorre de forma homogênea em um número específico de sítios, de modo que cada molécula adsorve apenas um sítio e não há interação entre elas. A perda de massa está correlacionada ao pressuposto do modelo de Langmuir (ZHANG *et al.*, 2011; SANTOS, 2019).

Tabela 2. Dados do ajuste Linear das isotermas de adsorção

Isotermas	Equação Linear	r ²
Langmir	Y= 0,010x + 1,5E-5	0,999
Temkin	Y= 0,082x + 1,057	0,938
Freundlish	Y= 0,037x + 0,026	0,943

O valor da Constante de Adsorção, K_{ads} , foi encontrado através do ajuste da isoterma de adsorção de Langmuir. A partir da Constante de Adsorção encontrada, foi possível encontrar a energia livre de adsorção, ΔG_{ads} , com base na equação 2:

$$\Delta G_{ads} = -2,303RT \log[55,5K_{ads}] \quad (2)$$

Onde: R é a constante universal dos gases ($83,14 \times 10^{-4}$ kJ/mol); T é a temperatura em Kelvin; 55 é a concentração da água em mol/L; K_{ads} é a constante de adsorção.

O valor de ΔG_{ads} encontrado é apresentado na Tabela 3 juntamente com o K_{ads} .

Tabela 3. Parâmetros de Langmuir para adsorção do extrato da semente da *Annona Muricata L* sobre a superfície do aço microligado em meio ácido.

K_{ads} (kJ/mol)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
$6,67 \times 10^4$	-37,48

O ΔG_{ads} negativo indica que a adsorção do inibidor é espontânea, enquanto o valor (-37,48 kJ/mol) indica uma adsorção química predominante. Este resultado sugere que há efetivas ligações químicas formadas entre as moléculas do inibidor e o metal (OBOT & OBI-EGBEDI, 2010; ZHANG *et al.*, 2011; HEYDARI & JADAVI, 2012). Entretanto, no trabalho de Iroha & Chidiebere (2017) os valores de ΔG_{ads} encontrados para o extrato da *Annona muricata*, obtidos a partir das folhas, indicam que um processo de adsorção física foi estabelecido. Vale ressaltar que a adsorção física é considerada mais fraca, uma vez que ligações químicas não são efetivamente formadas e as moléculas se aproximam da superfície do metal apenas por atração eletrostática.

Análise da superfície

Microscopia óptica

As Figuras 4 (a-f) mostram as metalografias das superfícies do aço microligado na ausência e presença do extrato da *Annona muricata*. A Figura 4a representa a superfície do aço antes do ensaio e pode-se observar os arranhões da lixa e pequenos pontos de oxidação causados provavelmente pela umidade e oxigênio do ar durante o tempo de exposição da amostra na bancada antes da análise. Na figura 4b é apresentada a superfície do aço em meio de HCl 0,5 mol/L na ausência inibidor durante 96h de exposição. Observa-se uma superfície fortemente atacada, com pites de tamanhos expressivos.

Nas Figuras 4 (c-f) são apresentadas as superfícies das amostras após 96h de exposição na presença de diferentes concentrações do inibidor. Inicialmente pode-se observar que embora ainda existam pites sobre as superfícies, à medida que a concentração aumenta os diâmetros e o surgimentos dos pites diminuem significativamente. Outro detalhe que merece destaque pode ser observado na Figura 4c, cujo ensaio ocorreu com a concentração de 0,02mg/L de inibidor, nota-se que superfície metálica se apresenta menos atacada, isto é, menos rugosa quando comparada a Figura 4b, contudo, como já mencionado a presença de pites ainda é nitidamente observada. É possível, ainda, verificar o coalescimento de pites, em decorrência dos tamanhos destes e da grande frequência de ocorrência nesta concentração. Na Figura 4d, com a concentração de 0,04mg/L do inibidor, há ainda a ocorrência de pites e de coalescimento entre eles, embora já seja possível observar uma mais uniforme e menos atacada. Na Figura 4e, com concentração de 0,06mg/L de inibidor, os pites passaram a diminuir consideravelmente de tamanho e com menor frequência, corroborando com os dados apresentados na Tabela 1. Finalmente na Figura 4f, com 0,08mg/L de inibidor, observa-se que os pites passaram a ter um diâmetro extremamente menor e uma superfície ainda mais uniforme, indicando um recobrimento ainda mais eficiente do inibidor sobre a superfície do metal. A evolução do recobrimento do inibidor sobre a superfície do metal está de acordo com os dados apresentados na Tabela 1 em que a perda de massa das amostras decaiu à medida que a concentração do inibidor foi aumentada, refletindo em uma corrosão por pite menor, em tamanho e frequência (SANGEETHA, 2011; ASSIS *et al.*, 2015; NWOSU, OWATE & OSAROLUBE, 2018).

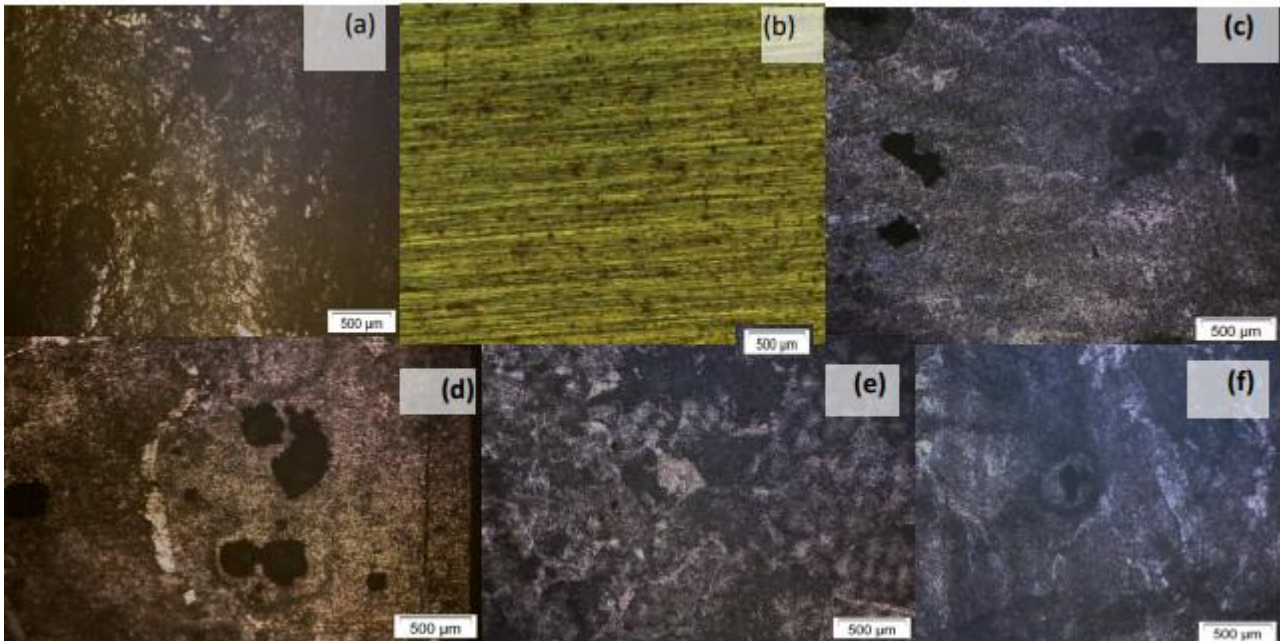


Figura 4. Microscopia óptica: (a) a superfície antes do ensaio, (b) a amostra do aço no banco (somente o HCl), (c) a amostra do aço com inibidor na concentração de 0,02mg/L, (d) a amostra do aço com inibidor na concentração de 0,04mg/L, (e) a amostra do aço com inibidor na concentração de 0,06mg/L, (f) a amostra do aço com inibidor na concentração de 0,08mg/L. Fonte: autor.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das amostras na presença e ausência do extrato de *Annona muricata* foram investigadas via MEV e são apresentadas nas Figuras 5(a-f).

Na Figura 5a observa-se o aço microligado antes do ensaio. É possível notar que a superfície está isenta de defeitos, com por exemplo pites ou arrancamentos, somente as linhas de orientação da lixa, provenientes do processo de tratamento das superfícies são observadas. A Figura 5b representa a superfície do aço após 96h de imersão na solução de HCl 0,5mol/L. Claramente revela-se uma superfície severamente atacada com a presença de vários pites de diâmetros variados. As Figuras 5c-f mostram a ação do inibidor de corrosão nas amostras do aço microligado, nas concentrações de 0,02mg/L, 0,04mg/L, 0,06mg/L e 0,08mg/L, respectivamente. Observa-se que a eficiência do inibidor aumentou à medida que a concentração do mesmo agente inibidor também aumenta, corroborando com os resultados demonstrados na Tabela 1. As micrografias mostram que o processo de corrosão por pite é notado, não tendo nenhuma outra forma de corrosão visivelmente observada. Esse comportamento é muito comum quando amostras são submetidas a inibidor de corrosão orgânicos que formam filmes sobre a superfície (ASSIS *et al.*, 2015).

Nota-se que a formação do filme inibidor ocorreu de forma mais eficiente na concentração de 0,08mg/L, que apresentou uma menor deterioração do material. Isso ocorreu, provavelmente, em decorrência de uma adsorção mais efetiva da molécula orgânica à superfície metálica, uma vez que a quantidade dos compostos presentes no extrato da *Annona muricata* era maior.

Segundo relatos na literatura em concentrações maiores há um melhor recobrimento do filme sobre a superfície do metal e a camada formada é mais resistiva de modo que dificulta a permeação do eletrólito em direção ao substrato o que reduz a quantidade e os diâmetros dos pites. Por outro lado, em concentrações baixas a transferência de massa e de cargas é mais facilitada, provocando maior corrosão que são traduzidas em pites com diâmetros e profundidades maiores, além de aumentar significativamente seu surgimento (SANGEETHA *et al.*, 2011; VIMALA, ROSE & RAJA, 2012; ROCHA, 2013; ASSIS *et al.*, 2015; GONÇALVES, 2016; IROHA & CHIDIEBERE, 2017). Este fato é claramente observado comparado as Figuras 5c e 5f por exemplo. Enquanto na concentração de 0,08mg/L praticamente não se observa pites Figura 5f, na concentração de 0,02mg/L (Figura 5c) os pites são claramente visíveis, devido a ruptura localizada do filme na presença dos íons cloretos.

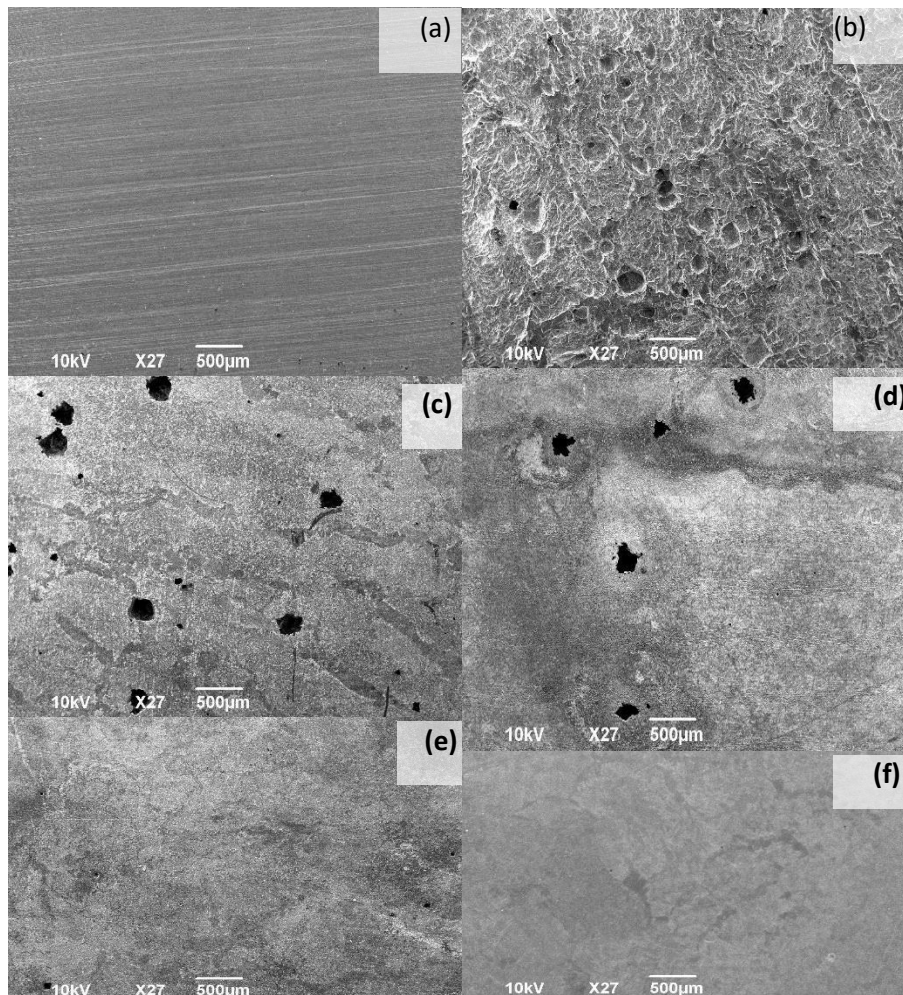


Figura 5. MEV das superfícies após 96h de imersão: (a) aço microligado lixado antes do ensaio; (b) aço microligado em meio ácido na ausência do inibidor; (c) aço microligado em meio ácido na presença de 0,02mg/L do inibidor; (d) aço microligado em meio ácido na presença de 0,04mg/L do inibidor; (e) aço microligado em meio ácido na presença de 0,06mg/L do inibidor; (f) aço microligado em meio ácido na presença de 0,08mg/L do inibidor. Fonte: autor.

Com o objetivo de compreender os aspectos morfológicos dos filmes formados sobre a superfície do metal, nas diferentes concentrações do extrato da *Annona muricata* novas amostras foram imersas nas soluções por um tempo menor, somente por 1h. Com o tempo longo de imersão, em um meio tão agressivo como o HCl, a superfície do metal já apresenta fortes sinais de ataques, sobretudo nas concentrações mais baixas e isso dificulta a observação do aspecto do camada protetora formada entre o inibidor e o cátion metálico. Nas Figuras 6a-j estão representadas as superfícies do aço microligado na presença e na ausência do inibidor nas diferentes concentrações testadas e em dois diferentes aumentos. As Figuras 6a-b mostram a superfície do aço imersa por 1h em meio de HCl 0,5mol/L. Embora a superfície ainda não esteja muita atacada, pode-se nitidamente observar uma diferença topográfica entre ela e as demais superfícies na presença do inibidor. As Figuras 6 c-j evidenciam que de fato um filme é formado na superfície do metal. Comparando as figuras de maiores aumentos, uma tendência pode ser observada, quanto menor a concentração do inibidor mais frágil parece o filme. Esse fato pode ser justificado pelo aspecto quebradiço da camada, principalmente na concentração de 0,02mg/L (Figura 6d). Outro fato que merece destaque nesta mesma concentração é surgimento, ao que tudo indica, de um pite provocada pela quebra do filme, conforme pode ser visualizado na Figura 6c. As regiões fissuradas, independente do nível de profundidade destes, sugerem que a corrosão por pite ocorrerá preferencialmente nessas áreas, visto que os agentes agressivos conseguem penetrar facilmente em direção ao substrato onde o processo corrosivo evoluirá. Na concentração de 0,08mg/L, representada nas Figuras 6i-j observa-se um recobrimento mais uniforme, compacto e com menos fissuras. Isto indica um maior efeito barreira que refletirá na maior eficiência do inibidor, conforme demonstrado nos ensaios de perda de massa.

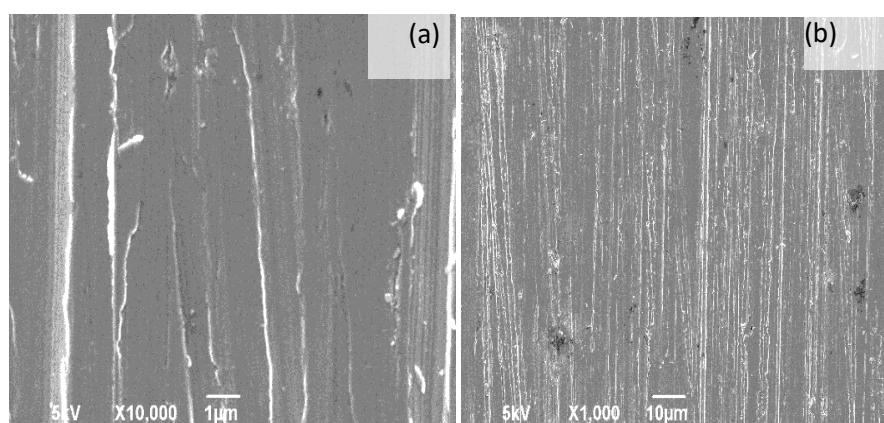


Figura 6. MEV das amostras com 1h de imersão no inibidor. Micrografia em diferentes aumentos das superfícies dos corpos de prova após 1 h de imersão: (a,b) meio ácido sem inibidor. Fonte: autor

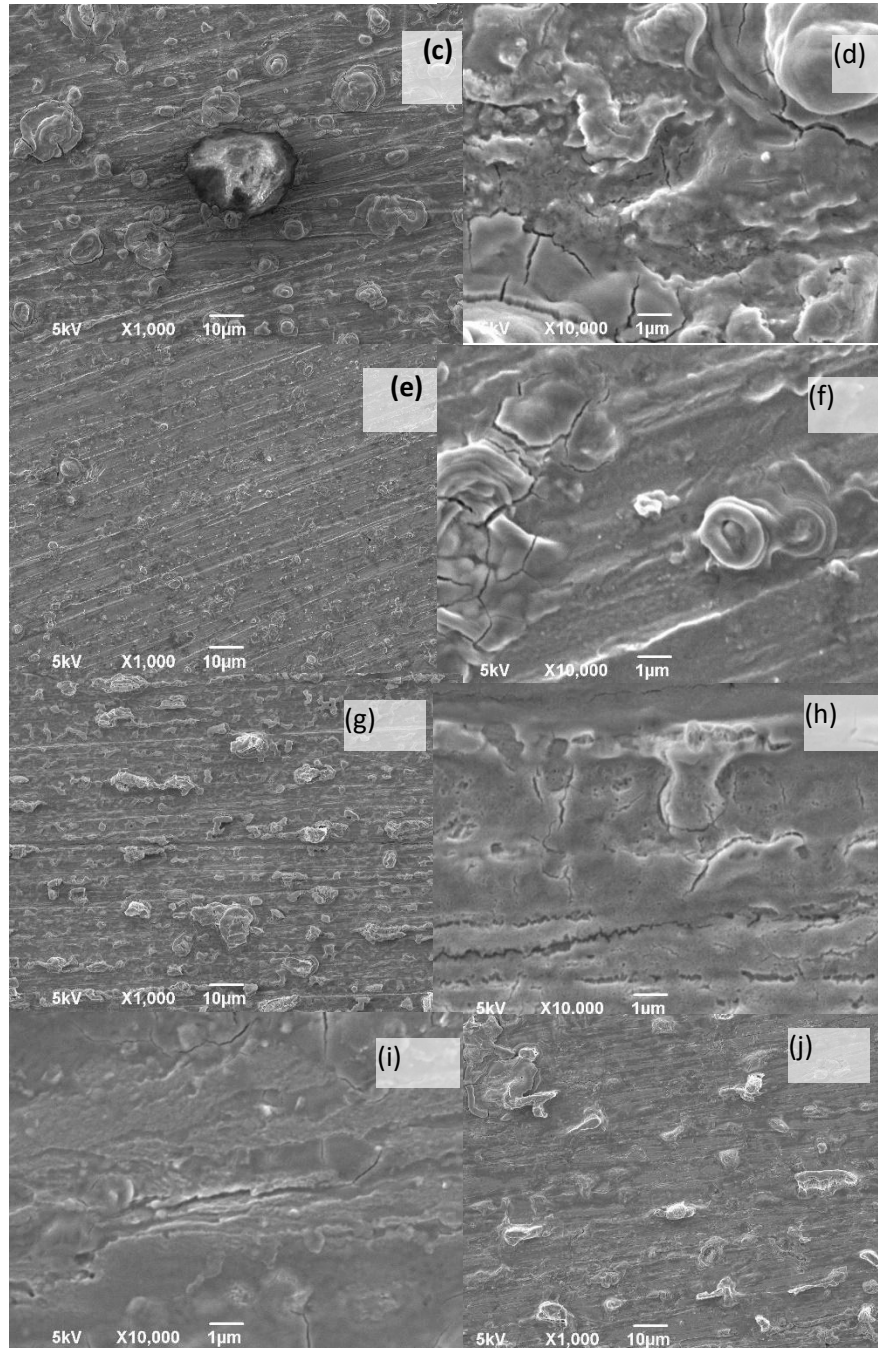


Figura 6. MEV das amostras com 1h de imersão no inibidor. Micrografia em diferentes aumentos das superfícies dos corpos de prova após 1 h de imersão: (c,d) meio ácido na presença de 0,02mg/L do inibidor; (e,f) meio ácido na presença de 0,04mg/L do inibidor;(g,h) meio ácido na presença de 0,06mg/L do inibidor; (i,j) em meio ácido na presença de 0,08mg/L do inibidor. Fonte: autor.

CONCLUSÕES

As conclusões obtidas a partir dos ensaios e análises realizadas são as seguintes:

- Os ensaios gravimétricos mostraram que o extrato da *Annona Muricata L.* atua como inibidor de corrosão em meio ácido para o aço microligado. Os resultados mostraram ainda que a eficiência aumenta à medida que se introduz quantidades maiores do extrato, o maior valor de eficiência encontrado foi para a concentração de 0,08mg/L;
- Os resultados deste estudo seguem o modelo de adsorção proposto por Langmuir;
- As moléculas do inibidor se adsorvem sobre a superfície do metal via um processo de adsorção química;
- As imagens de MEV revelaram que de fato um filme é adsorvido sobre a superfície do metal. O filme formado na concentração de 0,08mg/L é mais compacto e mais homogêneo que os gerados nas demais concentrações, por este motivo oferece uma proteção mais efetiva ao material via mecanismo de barreira.

REFERÊNCIAS

- ARIBO, S.; *et al.* Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, **24**, 34-38, 2017.
- ANOZIE, EL; *et al.* Evaluating the Effects of Biochar and Organic Soil Amendments on Seedling Development of *Annona muricata*. Linn. **Asian Journal of Research in Agriculture and Forestry**, **9**(1)1-9, 2023.
- ASSIS, BVR; *et al.*, Inhibitory Effect of Piper Nigrum L. Extract on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media. **Rev. Virtual Quim.**, **7** (5), 1830-1840, 2015.
- BENÍTEZ, RO. Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe. FAO. Disponível em: <https://www.fao.org/americas/noticias/ver/pt/c/239394/>. Acesso em: 07 fev. 2023.
- BEZERRA, JE & LEDERMAN, IE. Graviola. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/territorios/territorio-mata-sul-pernambucana/atividades-economicas/cultivos/fruticultura/graviola>. Acesso em: 08 fev. 2023.
- BOLINA, C de C. Inibidores de corrosão: Avaliação do desempenho frente a corrosão do aço induzida por carbonatação e cloretos. Universidade Federal de Goiás: 2008.
- DANTAS, MCN.; CARDOSO, SP. Inibidor de corrosão de origem vegetal: revisão em artigos publicados no Brasil. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, **14**, 2022.
- FAO, OPS, WFP y UNICEF. 2019. Panorama de la seguridad alimentaria y nutricional en América Latina y el Caribe 2019. Santiago. 135. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- FAO, FIDA, OPS, WFP, UNICEF. 2023. Panorama regional de la seguridad alimentaria y nutricional - América Latina y el Caribe 2022: hacia una mejor asequibilidad de las dietas saludables. Santiago de Chile. <https://doi.org/10.4060/cc3859es>. Acesso em 07 fev. 2022.
- Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Hacia una seguridad alimentaria y nutricional sostenible en América Latina y el Caribe en respuesta a la crisis alimentaria mundial. Disponível em: <https://www.fao.org/documents/card/es/c/cc2518es%C2%A0>. Acesso em 07 fev. 2022.
- FAO. 2012. Pérdidas y desperdicio de alimentos en el mundo – Alcance, causas y prevención. Roma.
- FAO. 2022a. Desafíos y oportunidades en América del Sur. Censos y encuestas agropecuarias para el cálculo de los indicadores de los Objetivos de Desarrollo Sostenible. Santiago. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/cb9694es>. Acesso em 07 fev. 2022.

- FAO. 2022b. Año Internacional de las frutas y verduras 2021 - Socialización de resultados de actividades realizadas en América Latina y el Caribe. Panamá, FAO. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/cc0331es>. Acesso em 07 fev. 2022.
- FAO. 2022c. América Latina y el Caribe en la Cumbre sobre los Sistemas Alimentarios. Santiago de Chile. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/cb8652es>. Acesso em 07 fev. 2022.
- FRANCIS, NO; OWATE, IO.; OSAROLUBE, E. Electrochemical Corrosion Inhibition Process, Adsorption Mechanism and Mechanical Effect of *Newbouldia laevis* Leaf Extract on Aluminum Alloy in Acidic Environment. **Physical Science International Journal**. **20**(4), 1-12, 2018.
- FRAUCHES-SANTOS, C *et al.* A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Revista Virtual de Química*, **(6)**2, 293-309, 2013.
- GONÇALVES, HB. Sistemas microemulsionados a base de *Annona muricata* (Annonaceae) como inibidores de corrosão em aço AISI 4142. São Cristóvão, 2016.
- GENTIL, V. Corrosão (6ª ed.). Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- HEYDARI, M.; JAVIDI, M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. *Corrosion Science*, pp. 148–155, 2012.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário de 2017**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017.
- JYOTHI, S; SUBBA, RAO, YV; RATNAKUMAR, PSS. Natural product as corrosion inhibitors in various corrosive media: a review. **Rasayan J. Chem**, **(12)**2, 537-544, 2019.
- KASPRZAK, M. Análise do efeito do óleo de abacate como inibidor ecológico na corrosão por CO₂ do aço baixo carbono em diferentes regimes de fluxo. Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2018. 130 p.
- IROHA, NB; CHIDIEBERE, MA. Evaluation of the Inhibitive Effect of *Annona muricata* L. Leaves Extract on Low-Carbon Steel Corrosion in Acidic Media. **International Journal of Materials and Chemistry**, 47-54, 2017.
- IROHA, NB; AKARANTA, O; JAMES, AO. Red Onion Skin Extract-formaldehyde Resin as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**, **6**(4) 174-181, 2015.
- MAINIER, FB; SILVA, RCM da. “As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.” **ENGEVISTA**, **6**, 106-112, 2004.
- MONTEIRO, MVC. Avaliação da estabilidade do extrato de bagaço de uva para aplicação como inibidor de corrosão. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.
- NWOSU, FO; OWATE, IO.; OSAROLUBE, Eziaku. Acidic Corrosion Inhibition Mechanism of Aluminum Alloy Using Green Inhibitors. **American Journal of Materials Science**, **8**(3), 45-50, 2018.
- OBOT, I.B.; OBI-EGBEDI, N.O. Inhibition of Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid Using Nizoral and the Effect of Iodide Ion Addition. *E-J. Chem*. pp. 837–843. 2010.
- PINTO, AC de Q; SILVA, EM da. A cultura da graviola. Brasília: Embrapa-SPI, 1995.
- QUATTROCIOCCI, DGS *et al.* Técnicas experimentais e teóricas aplicadas ao estudo de inibidores orgânicos de corrosão em meio ácido. **Research, Society and Development**, **11**(9), p. e57811932321-e57811932321, 2022.
- ROCHA, JC da. Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.
- SANGEETHA, M *et al.* Green corrosion inhibitors-An Overview. **Zastita Materijala**, 3-19. 2011.
- SANTANA, CA; *et al.* Aqueous Extracts of the Castor Beans as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in HCl Media. **J. Braz. Chem. Soc.**, **31**(6), 1225-1238, 2020.
- SANTOS, RK da S *et al.* *Annona muricata* leaf extracts obtained with subcritical water and conventional methods: evaluation of antioxidant activities, total polyphenol and rutin contents. **Acta Scientiarum. Technology**, **45**, e61153-e61153, 2023.
- SANTOS, É da C *et al.* Barley agro-industrial residues as corrosion inhibitor for mild steel in 1mol L⁻¹ HCl solution. **Materials Research**, 1-14, 2019.
- SILVA, A. V. da; *et al.* Avaliação preliminar de inibidores verdes no controle da corrosão de aço carbono em meio ácido. ABRACO INTERCOR. São Paulo: 2018.
- TORRES, VV. *et al.* Inhibitory Action Of Papaya Seed Extracts On The Corrosion Of Carbon Steel In 1 Mol L⁻¹ Hcl Solution. **Quim. Nova** **(39)** 4, 423-430, 2016.

- VERGARA, A; *et al.*, Evaluación De La Inhibición De La Corrosión Del Acero En Medio Ácido Usando El Extracto de Cáscaras De *Annona muricata* L. **Rev. LatinAm. Metal. Mat.** pp. 41-48. 2019.
- VIMALA, JR; ROSE, AL; RAJA, S. A study on the phytochemical analysis and corrosion inhibition on mild steel by *Annona muricata* .L leaves extract in 1 N hydrochloric acid. *Der Chemica Sinica*, 2012, 3(3):582-588.
- ZHANG, J; GONG, XL; YU, HH; DU, M. The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid médium. **Corrosion Science**, **53**, 3324–3330, 2011.
- ZNINI, M.; *et al.*, Essential oil of *Salvia aucheri* mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄. **Arabian Journal of Chemistry**, **5**, 467-474, 2012.
- ZUBAIDI, SN *et al.* *Annona muricata*: Comprehensive Review on the Ethnomedicinal, Phytochemistry, and Pharmacological Aspects Focusing on Antidiabetic Properties. **Life**, **13**(2), 353, 2023.

