

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO**

**Programa De Pós-Graduação Em Química – PPGQ**

**Associação UEL – UEPG - UNICENTRO**

**DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI**

**Avaliação anticorrosiva do aço carbono ABNT 1020 por *Lycium Barbarum***

**Guarapuava – PR**

**2023**

**DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI**

**Avaliação anticorrosiva do aço carbono ABNT 1020 por *Lycium barbarum***

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Química, no curso de Pós Graduação em Química, Doutorado Associado UEL/ UEPG/ UNICENTRO.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Paulo Rogério Pinto Rodrigues

**GUARAPUAVA – PR**

**2023**

Catálogo na Publicação  
Rede de Bibliotecas da Unicentro

Oliszeski, Danielle Cristina Silva

O47a      Avaliação anticorrosiva do aço carbono ABNT 1020 pelo fruto de *Lycium Barbarum* / Danielle Cristina Silva Oliszeski. -- Guarapuava, 2023.  
xvii, 116 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste em Associação Ampla com UEL/UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química, 2023.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Banca Examinadora: Everson do Prado Banczek, Eryza Guimarães de Castro, Marilei de Fátima Oliveira, Sandra Regina Masetto Antunes

Bibliografia

1. Inibidores de corrosão. 2. *Goji Berry*. 3. Polarização potenciodinâmica. 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica. 5. Ensaio gravimétrico. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540


**DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI**

**AVALIAÇÃO ANTICORROSIVA DO AÇO CARBONO ABNT 1020 POR  
LYCIUM BARBARUM.**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 30 de junho de 2023.

  
Prof. Dr. Everson do Prado Banczek (UNICENTRO)

  
Prof.ª Dr.ª Eryza Guimarães de Castro (UNICENTRO)

  
Prof.ª Dr.ª Marilei de Fátima Oliveira (UTFPR)

  
Prof.ª Dr.ª Sandra Regina Masetto Antunes (UEPG)

  
Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues (Orientador)

GUARAPUAVA-PR

2023

*“Dedico esta tese às minhas filhas Aurora e Alice,  
você são minha motivação diária!”*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço à Deus por ser meu sustento em todos os momentos, por ter me dado ânimo e sabedoria para finalizar esta tese.

Ao meu querido orientador Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Paulo Rogério Pinto Rodrigues por todo direcionamento neste trabalho, pelas conversas e puxões de orelha sempre que precisei e por todo incentivo que o sr. sempre me deu. Agradeço também pela amizade que construímos, o sr. mora em meu coração.

Agradeço à toda minha família, meu marido Diogo por toda paciência, incentivo e por me apoiar em continuar. Às minhas filhas Aurora e Alice que trouxeram cor à minha vida e motivo para a finalização desta tese, vocês são o meu trabalho mais lindo! Agradeço do fundo do meu coração à minha mãe Tereza e à minha sogra Elizete por serem a minha rede de apoio, sem vocês eu jamais teria conseguido escrever a tese, cuidar de casa e ter duas filhas durante o doutorado. Agradeço ainda ao meu pai Nilson e meus irmãos Bruna e Davi por serem compreensivos e sempre me incentivarem.

Agradeço ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Everson do Prado Banczek por todo direcionamento e discussões acerca deste trabalho, obrigada por sempre estar disposto em me ajudar e compartilhar seu conhecimento.

A todos os integrantes do Laboratório Gpel, aos alunos de IC Danielle e Lucas que foram parceiros no desenvolvimento deste trabalho e em especial aos meus amigos Gideã, Ana, Bianca e Letícia, obrigada pelas conversas, risadas e por compartilharem estes anos comigo.

Ao Gpel ®.

Ao Programa de pós graduação associado UEL - UEPG – UNICENTRO.

À UNICENTRO.

A Capes pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Oliszeski, D. C. S. Avaliação Anticorrosiva do aço carbono ABNT1020 pelo fruto de *Lycium barbarum*. Tese de Doutorado em Química, Físico-Química, Eletroquímica, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR, Brasil, 2023.

O aço carbono é uma liga amplamente utilizada industrialmente, porém está suscetível aos processos corrosivos que degradam a superfície metálica e acarretam prejuízos financeiros e danos ambientais. Uma das formas de evitar a corrosão é o uso de inibidores, que atuam por adsorção na superfície do metal. Os inibidores tradicionais apresentam toxicidade e são de fonte não renovável, por isso produtos naturais são testados como possíveis substitutos para os inibidores tóxicos. Esta tese tem como objetivo avaliar o efeito inibidor de *Lycium barbarum* (Goji Berry) contra a corrosão do aço carbono ABNT 1020 em NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ambos a 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito aberto, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e ensaios gravimétricos; a superfície metálica foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e os extratos foram caracterizados por Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier e Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas acoplada. Os resultados mostraram que o Goji Berry apresenta efeito anticorrosivo nos eletrólitos estudados, nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa foi possível obter eficiência inibidora de até 98% na presença dos extratos. As micrografias eletrônicas de varredura demonstraram que na presença de Goji Berry o tipo de corrosão é alterado de localizada para generalizada. Os resultados de FTIR e CG-EM comprovam que os compostos provenientes do Goji Berry apresentam heteroátomos como O, S e N que promovem a adsorção na superfície do metal, além disso há a presença de álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos e polifenóis.

**Palavras-chave:** Inibidores de corrosão, Goji Berry, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, ensaios gravimétricos.

## ABSTRACT

Oliszeski, D. C. S. Anticorrosive evaluation of ABNT1020 carbon steel by *Lycium barbarum* fruit. Doctoral Chemistry Thesis, Physical Chemistry, Electrochemistry, Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR, Brazil, 2023.

Carbon steel is an alloy widely used industrially, but it is susceptible to corrosive processes that degrade the metallic surface and cause financial losses and environmental damage. One of the ways to avoid corrosion is the use of inhibitors, which act by adsorption on the metal surface. Traditional inhibitors are toxic and come from a non-renewable source, so natural products are tested as possible substitutes for toxic inhibitors. This thesis aims to evaluate the inhibitory effect of *Lycium barbarum* fruit (Goji Berry) against the resistance of carbon steel ABNT 1020 in NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> both at 0.5 mol L<sup>-1</sup>. Electrochemical techniques of Open Circuit Potential, Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy and gravimetric assays were used; the metallic surface was conducted by Scanning Electron Microscopy and the extracts were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography with coupled mass spectrometry. The surprising results that the Goji Berry has an anticorrosive effect on the studied electrolytes, in the electrochemical and mass loss tests, it was possible to obtain an inhibitory efficiency of up to 98% in the presence of the extracts. The variation electron micrographs show that in the presence of Goji Berry the texture type is changed from localized to generalized. The FTIR and GC-MS results prove that the compounds from Goji Berry have heteroatoms such as O, S and N that promote adsorption on the metal surface, in addition to the presence of alcohols, esters, carboxylics and polyphenols.

**Keywords:** Corrosion inhibitors, Goji Berry, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, gravimetric assays.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo Geral .....	21
2.2	Objetivos Específicos .....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	Sistema de Classificação dos aços carbono .....	22
3.2	Aço carbono ABNT 1020.....	23
3.3	Corrosão Metálica .....	24
3.4	Corrosão do Aço carbono em NaCl.....	25
3.5	Corrosão do aço carbono ABNT 1020 em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	26
3.6	Métodos de proteção da corrosão .....	27
3.7	Inibidores de corrosão .....	28
3.7.1	Classificação dos inibidores .....	28
3.7.1.1	Inibidores catódicos .....	28
3.7.1.2	Inibidores anódicos .....	29
3.7.1.3	Inibidores inorgânicos.....	30
3.7.1.4	Inibidores oxidantes .....	31
3.7.1.5	Inibidores não oxidantes .....	31
3.7.1.6	Inibidores orgânicos.....	31
3.7.2	Toxicidade dos inibidores convencionais .....	32
3.7.3	Inibidores verdes de corrosão .....	34
3.7.4	Goji Berry .....	38
3.7.5	Isotermas de adsorção .....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	48
4.1	Aço carbono ABNT 1020 e determinação da composição de liga. 48	
4.2	Tratamento da superfície metálica .....	49

4.3	Pré-preparação do Goji Berry.....	49
4.4	Preparação dos extratos .....	49
4.5	Caracterização do extrato .....	52
4.6	Ensaio em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	53
4.6.1	<b>Ensaio gravimétrico (perda de massa)</b> .....	53
4.6.2	Ensaio eletroquímico .....	55
4.6.2.1	Potencial de Circuito Aberto .....	55
4.6.2.2	Polarização Potenciodinâmica .....	56
4.6.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	56
4.7	Ensaio em NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	57
4.7.1	Ensaio eletroquímico .....	57
4.7.1.1	Potencial de circuito aberto.....	57
4.7.1.2	Polarização Potenciodinâmica Anódica. ....	57
4.7.1.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	57
4.7.2	Caracterização morfológica.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	Caracterização do substrato metálico .....	59
5.2	Caracterização dos extratos.....	59
5.2.1	Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier....	59
5.2.2	Cromatografia Gasosa .....	62
5.2.2.1	Extrato 0 .....	62
5.2.2.2	Extrato 70 .....	65
5.3	Ensaio em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	71
5.3.1	Ensaio gravimétrico .....	71
5.3.2	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	74
5.3.3	Ensaio eletroquímico .....	77
5.3.3.1	Extrato 0 .....	78

5.3.3.1.1	Potencial de circuito aberto.....	78
5.3.3.1.2	Polarização potenciodinâmica .....	79
5.3.3.1.3	Espectroscopia de Impedância eletroquímica .....	81
5.3.3.2	Extrato 70 .....	84
5.3.3.2.1	Potencial de Circuito Aberto.....	84
5.3.3.2.2	Polarização Potenciodinâmica.....	85
5.3.3.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	87
5.4	Ensaio em NaCl 0,5 molL <sup>-1</sup> .....	89
5.4.1	Ensaio eletroquímico .....	89
5.4.1.1	Potencial de Circuito Aberto .....	89
5.4.1.2	Polarização Potenciodinâmica Anódica.....	91
5.4.1.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	93
5.4.2	Caracterização morfológica.....	101
6	CONCLUSÕES.....	105
7	REFERÊNCIAS.....	106
8	CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O DOUTORADO	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de polarização: ação de um inibidor catódico, (a) Com inibidor, (b) sem inibidor.....	29
Figura 2: Diagrama de polarização: ação de um inibidor anódico (a) com inibidor, (b) sem inibidor .....	30
Figura 3: Estrutura molecular do benzotriazol .....	34
Figura 4: Número de publicações nas últimas duas décadas relatando o uso de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão.....	35
Figura 5: Bagas de Goji Berry .....	38
Figura 6: Estrutura química dos principais polifenóis encontrados em Goji Berries .....	40
Figura 7: Estruturas químicas dos principais compostos fenólicos identificados em goji berries comercialmente disponíveis. Ácido cafeico (1), ácido p- cumárico (2), rutina (3), escopoletina (4), N-transferuloil tiramina (5) e N-cis- feruloil tiramina (6) e estrutura química do composto fenólico mais abundante identificado em goji berries comercialmente disponíveis (7) .....	41
Figura 8: Esquema demonstrativo do mecanismo de ação dos inibidores orgânicos .....	42
Figura 9: Fotografia das amostras de aço carbono ABNT 1020 utilizadas neste trabalho .....	48
Figura 10: Fotografias do Goji Berry antes e após a trituração .....	49
Figura 11: Esquema representativo da extração do Goji berry .....	50
Figura 12: Fotografias das soluções estoque e soluções diluídas de Goji berry ..	51
Figura 13: Representação do ensaio de imersão.....	54
Figura 14: Espectro de infravermelho para os Extratos 0 e 70 de Goji Berry.....	60
Figura 15: Cromatograma para o Extrato 0 de Goji Berry .....	62
Figura 16: Cromatograma do Extrato 70 de Goji Berry .....	65
Figura 17: Gráficos de verificação das isotermas de adsorção para os extratos 0 e 70 de Goji Berry em $H_2SO_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin, (D) Flory-Hugging e (E) El-Awady .....	75

Figura 18: Potencial de circuito aberto em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de extratos 0 de GB .....	78
Figura 19: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 0 de GB, obtidas a $1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	79
Figura 20: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 0 de GB .....	81
Figura 21: Diagrama de ângulo de fase de Bode para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 0 de GB .....	83
Figura 22: Potencial de circuito aberto para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 70 de GB .....	84
Figura 23: Curvas de polarização para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 70 de GB, obtidas a $1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	85
Figura 24: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 70 de GB .....	87
Figura 25: Diagrama de ângulo de fase de Bode para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extrato 70 de GB .....	88
Figura 26: Curvas de potencial de circuito aberto, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; .....	90
Figura 27: Curvas de Polarização Potenciodinâmica anódica, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidas com velocidade de varredura de $1 \text{ mV s}^{-1}$ ; .....	91
Figura 28: Diagramas de impedância na forma de nyquist, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 DE Goji Berry, em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .....	93
Figura 29: Diagramas de ângulo de fase de Bode, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .....	95
Figura 30: Potencial de Circuito aberto para as melhores respostas de cada extrato em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .....	96
Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as melhores respostas de cada extrato em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidas com velocidade de varredura de $1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	97
Figura 32: Diagramas de impedância eletroquímica para as melhores respostas de cada extrato em $\text{NaCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; em (A) Nyquist e (B) Ângulo de fase de Bode .....	99

Figura 33: Micrografias eletrônicas do Aço Carbono: (A) Polido, (B) Imerso em Cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (C) Polarizado em Cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (D) Imerso em EXT0-25, (E) Polarizado em EXT0-25, (F) Imerso em EXT30-20, (G) Polarizado em EXT30-20, (H) Imerso em EXT50-20, (I) Polarizado em EXT50-20, (J) Imerso em EXT70-20, (K) Polarizado em EXT70-20, (L) Imerso em EXT100-25 e (M) Polarizado em EXT100-25. Ampliação de 500 vezes com energia do feixe 20 KeV ..... 101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos aços de acordo com a normativa ABNT .....	23
Tabela 2: Proporção etanol/água para cada extrato .....	50
Tabela 3: Denominação das diluições de cada solução estoque .....	52
Tabela 4: Composição química (% m/m) da liga de aço carbono ABNT 1020 determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X .....	59
Tabela 5: Picos e bandas dos espectros de infravermelho dos extratos EXT0 e EXT70 .....	60
Tabela 6: Nome, relação área/massa e estrutura química dos principais compostos com potencial inibidor encontrados na CG-EM do Extrato 0 de Goji Berry .....	62
Tabela 7: Nome, relação área/massa e estrutura química dos principais compostos com potencial inibidor encontrados na CG-EM do Extrato 70 de Goji Berry .....	66
Tabela 8: Velocidade de corrosão e eficiência inibidora para amostras imersas em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ na ausência e presença dos extratos de goji berry, no período de 24 e 48 horas .....	71
Tabela 9: Velocidade de corrosão e eficiência de inibição para amostras na ausência e presença de extratos de Goji Berry em imersão por 12, 24 e 48 horas em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ .....	73
Tabela 10: Parâmetros de ajuste linear das isotermas de adsorção para os extratos 0 e 70 de Goji Berry .....	76
Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de GB em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ ...	81
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ .....	82
Tabela 13: Parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extrato 70 de Goji Berry em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ .....	86
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ .....	88

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos obtidos dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 em NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença dos extratos de GB.....	94
Tabela 16: Parâmetros cinéticos obtidos da extrapolação de Tafel para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	98
Tabela 17: Parâmetros eletroquímicos obtidos da impedância eletroquímica para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	100



## LISTA DE SIGLAS

$\Delta m$	Diferença de massa
$\theta$	Fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica
1/n	Expoente de Freundlich
a	Fator de interação lateral das amostras
A	Área superficial dos corpos de prova
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
AISI	American Iron and Steel Institute
BTAH	Benzotriazol
C	Concentração
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada elétrica
CG-EM	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas acoplada
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
EI	Eficiência inibidora
EI'	Eficiência inibidora de polarização
EI''	Eficiência inibidora de impedância eletroquímica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESM	Eletrodo de sulfato mercurioso
EXT 0	Extrato aquoso
EXT 100	Extrato etanólico
EXT 30	Extrato com 30% V/V de etanol
EXT 50	Extrato com 50% V/V de etanol
EXT 70	Extrato com 70% V/V de etanol
$f_{max}$	Frequência máxima
FTIR	Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier
GB	Goji Berry
GPEL®	Grupo de pesquisas em eletroquímica
$j_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$K_{ads}$	Constante de adsorção
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

PCA	Potencial de circuito aberto
PIB	Produto Interno Bruto
PP	Polarização Potenciodinâmica
PPA	Polarização Potenciodinâmica
R	Constante universal dos gases
$R_s$	Resistência da solução
$R_{tc}$	Resistência à transferência de carga
SAE	Society of Automotive Engineers - EUA
T	Temperatura
t	Tempo
$v_{corr}$	Velocidade de corrosão
x	Número de moléculas de água substituídas por um adsorvente
y	Número de moléculas de adsorvente em um dado sítio ativo

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de aço carbono são materiais industrializados mais utilizados devido às suas propriedades mecânicas. Quando comparadas às ligas de aço inoxidável estas apresentam ótimo custo benefício e por isso são amplamente empregadas, sendo facilmente encontradas em peças industriais em geral. Apesar do custo favorável e ampla aplicação, o aço carbono está suscetível à corrosão.

Os processos corrosivos danificam física e quimicamente a superfície das ligas de aço carbono, acarretando prejuízos ambientais e financeiros, seja por substituição precoce ou pelo descarte incorreto das peças danificadas. Com o intuito de evitar ou reduzir estes prejuízos, são empregadas diversas técnicas de tratamento de superfície, tais como revestimentos, proteção catódica e uso de inibidores de corrosão.

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, quando adicionadas em pequenas quantidades ao meio reacional, são capazes de retardar/impedir que os processos corrosivos ocorram, pois alteram a velocidade das reações de oxidação e/ou redução.

Pode-se classificar os inibidores em orgânicos e inorgânicos como também quanto ao comportamento em catódicos, anódicos ou mistos e quanto à sua composição em inorgânicos ou orgânicos. Os inibidores inorgânicos possibilitam a formação de uma camada passiva de óxido na superfície. Já os inibidores orgânicos contêm heteroátomos como O, S e N que promovem a adsorção destes compostos na superfície do metal, formando uma fina película protetora que reduz a velocidade das reações de oxidação (inibidores anódicos), reações de redução (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos).

Comercialmente são utilizados vários compostos orgânicos com propriedades de inibidores de corrosão, devido à presença de heteroátomos com elevada eficiência contra a corrosão, como por exemplo o benzotriazol. Porém estes compostos apresentam toxicidade ao meio ambiente e a vida humana, oferecendo risco com seu uso.

Na intenção de reduzir os efeitos causados por esses inibidores tradicionais, como são chamados, busca-se por possíveis substitutos de origem natural. Os potenciais substitutos são compostos extraídos de frutas, cascas de frutas, folhas e cascas de árvores bem como resíduos da manipulação de vegetais. Na composição das plantas são encontrados carotenóides, taninos, flavonóides, ácidos fenólicos, lignanas, estilbenos e também alcalóides, cujas substâncias são relatadas na literatura como inibidores de corrosão em aço, alumínio, zinco e outros metais.

O *Lycium barbarum* conhecido popularmente como Goji Berry é uma planta medicinal muito utilizada na China, apresenta propriedades antioxidante, anti-inflamatória e antitumoral. Estas propriedades estão relacionadas com a presença de polissacarídeos, compostos fenólicos (flavonóides e ácidos fenólicos) e carotenóides na sua composição, tais compostos apresentam heteroátomos em sua estrutura, bem como anéis aromáticos, que podem ser doadores de elétrons e promover a adsorção na superfície metálica. Conhecendo as propriedades que o Goji Berry oferece, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência inibidora do extrato desta fruta como inibidor da corrosão do aço carbono ABNT 1020 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  ambos a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Analisar o efeito anticorrosivo do extrato do fruto de *Lycium barbarum* (Goji Berry) no aço carbono ABNT 1020 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 2.2 Objetivos Específicos

Determinar a melhor eficiência inibidora de corrosão para o aço carbono ABNT 1020 na presença dos extratos do fruto de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , empregando técnicas eletroquímicas e ensaios de perda de massa.

Determinar o tipo de corrosão do aço carbono ABNT 1020 na presença e ausência do extrato do fruto de Goji Berry, antes e após a exposição a  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por Microscopia eletrônica de varredura.

Verificar nos extratos do fruto de Goji Berry a presença de compostos orgânicos promissores a inibidor de corrosão.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As ligas metálicas estão presentes no cotidiano em diversas situações, mas principalmente no setor industrial. Há disponível inúmeras ligas metálicas que são empregadas de acordo com a necessidade de cada ramo comercial e industrial (COSTA E SILVA; MEI, 2006).

Devido a essa diversidade de ligas, foram criadas classificações a fim de facilitar a identificação. Podem ser classificadas de acordo com sua composição em aços carbono e aços liga; pelo processo de acabamento (laminados a quente ou frio) e ainda pela sua forma física final (barra, chapa grossa, chapa fina, tubo, entre outros) (BARRAGAN, 2016).

#### 3.1 Sistema de Classificação dos aços carbono

Os aços são ligas constituídas de ferro e carbono, podendo conter ainda outros elementos de liga de acordo com a propriedade que se deseja obter. Os aços carbono são os mais produzidos e utilizados mundialmente devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas e de resistência quando comparado a outros aços como o inoxidável (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Podem ser classificados de acordo com o teor de carbono em sua composição (BARRAGAN, 2016):

Aço alto carbono: 0,50 a 2,11%;

Aço médio carbono: 0,20 a 0,49% e

Aço baixo carbono: 0,05 a 0,20%.

A classificação mais empregada mundialmente e também adotada pela normativa brasileira ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) é dada pela composição química da liga. Há outros sistemas adotados internacionalmente como a classificação SAE (Society of Automotive Engineers - EUA) e a AISI (American Iron and Steel Institute), que são semelhantes à classificação ABNT (BARRAGAN, 2016).

A tabela 1 resume a classificação adotada pela ABNT, em que cada liga normalizada recebe 4 ou 5 dígitos de classificação. O primeiro e segundo dígitos correspondem à série do aço e ao teor do elemento de liga, já os dois últimos dígitos representam o teor de carbono presente, variando de 05 (para 0,05% de C) até 95 (0,95% de C), se a porcentagem de carbono for maior que 1% então a classificação será apresentada com 5 dígitos (COSTA E SILVA; MEI, 2006).

Tabela 1: Classificação dos aços de acordo com a normativa ABNT

<b>Classificação</b>	<b>Composição da liga</b>
ABNT 1XXX	Aço carbono simples
ABNT 2XXX	Aço – Níquel
ABNT 3XXX	Aço – Níquel – Cromo
ABNT 4XXX	Aço – Molibdênio
ABNT 5XXX	Aço – Cromo
ABNT 6XXX	Aço – Cromo – Vanádio
ABNT 7XXX	Aço – Cromo – Tungstênio
ABNT 8XXX	Aço – Níquel – Cromo – Molibdênio
ABNT 92XX	Aço – Silício – Manganês
ABNT 93XX	Aço – Níquel – Cromo – Molibdênio
ABNT 94XX	
ABNT 97XX	
ABNT 98XX	

Fonte: Adaptado de BRUNATTO (2016)

### **3.2 Aço carbono ABNT 1020**

O aço carbono ABNT 1020 é um aço carbono simples com 0,20% de C em sua composição, possui média resistência mecânica entre 570 e 700 MPa e dureza Brinell entre 170 e 210 HB. Como o aço carbono ABNT 1020 possui uma resistência mecânica superior aos aços convencionais, aplica-se na fabricação de eixos, engrenagens, peças para a indústria mecânica em geral, implementos agrícolas e rodoviários, hastes para cilindros hidráulicos, entre outros (ABNT, 2000; “Aplicações e propriedades -Fundição Martinelli”, [s.d.]).

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência, aliadas ao baixo custo, o aço carbono ABNT 1020 é um metal presente industrialmente em estruturas e engenharias. Porém, este aço é suscetível a corrosão nos processos

industriais, como limpeza ácida, decapagem, acidificação, etc. Nestes procedimentos de limpeza o aço carbono ABNT 1020 é exposto à soluções corrosivas, porém pode ocorrer a adição de inibidores ao meio com o intuito de reduzir os danos à superfície do metal (WAN et al., 2022a).

### **3.3 Corrosão Metálica**

Os metais são encontrados na natureza em forma de óxidos e sulfetos que são seu estado termodinâmico mais estável, por isso com o passar do tempo e expostas ao ambiente, as ligas metálicas são degradadas pela corrosão buscando a estabilidade termodinâmica (SOUZA et al., 2023).

A corrosão é um processo espontâneo que transforma a liga metálica em produtos de corrosão liberando energia. Este processo pode ser de natureza química ou eletroquímica e acarreta em diversos danos, pois promove a perda das características do metal (WOLYNEC, 2003). Há também a biocorrosão que combina processos eletroquímicos com a presença de microrganismos e/ou bactérias presentes no sistema (ARROUSSI et al., 2022).

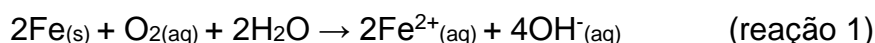
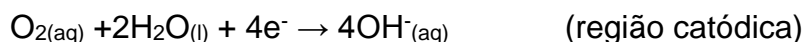
A corrosão não afeta apenas o setor industrial, estão presentes problemas relacionados com a oxidação metálica desde os aparelhos eletrônicos, sistemas de irrigação, transporte tanto terrestre quanto marítimo e aéreo, residências, escolas, edificações e todo setor onde há presença de material metálico é afetado pela corrosão, sofrendo deterioração e degradação (RANI; BASU, 2012).

De acordo com a ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão) estima-se que o custo anual da corrosão é cerca de 3% do PIB (Produto Interno Bruto) dos países desenvolvidos, aproximadamente R\$280 bilhões, sendo ainda maior quando se trata da comparação mundial, em que os custos são de 4% do PIB mundial. Isto implica que 30% da produção de aços é utilizada na reposição de peças danificadas pela corrosão (ABRACO, 2020; RAMESH, 2021).

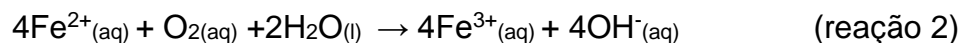
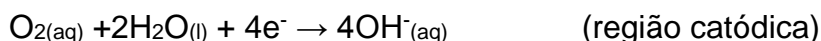


### 3.4 Corrosão do Aço carbono em NaCl

Por conter mais de 99% de ferro em sua composição, o aço carbono ABNT 1020 é muito suscetível à corrosão e se oxida facilmente em solução aquosa (como por exemplo em NaCl), conforme as reações abaixo representadas (MENG et al., 2020):



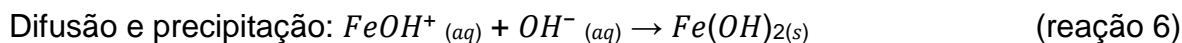
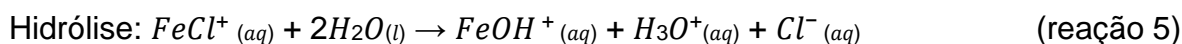
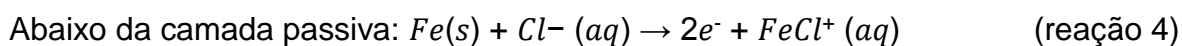
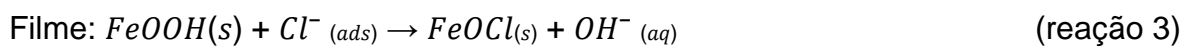
O  $\text{Fe}^{2+}$  na presença de oxigênio é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  de acordo com a reação 2.



O contato da superfície metálica com a solução aquosa, gera produtos de corrosão, camadas de óxido de ferro em diferentes estados de oxidação, mais conhecido como ferrugem, que se incrusta na superfície metálica forçando a substituição da peça (MAIA et al., 2015; REVIE; UHLIG, 2008).

Os aços carbono em geral estão suscetíveis à corrosão localizada (pites), devido à sua composição química. O aço carbono ABNT 1020 apresenta fases majoritárias de ferrita (composto de ferro com baixo teor de carbono) e perlítica (composto intercalado de ferro com carbeto de ferro), estão presentes ainda outros compostos como o Mn e S que podem gerar inclusões e serem áreas de pits (RODRIGUES; ANDRADE; AGOSTINHO, 1998).

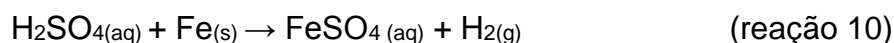
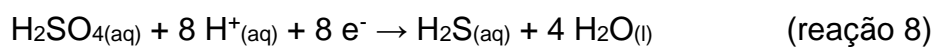
Na presença de cloreto pode ocorrer a ruptura pontual do filme protetor gerado na superfície metálica e catalisar a corrosão devido a exposição constante do metal ao meio corrosivo. As reações 3 a 7 expressam um mecanismo proposto por SANTOS (2011) para a corrosão localizada:



### 3.5 Corrosão do aço carbono ABNT 1020 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

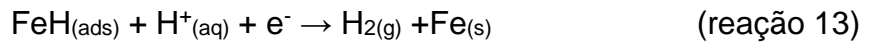
O ácido sulfúrico é o meio mais agressivo para o aço carbono, porém muito utilizado industrialmente como removedor de incrustações e ferrugem, na limpeza de decapagem ácida e armazenado em tanques produzidos com aço carbono. O processo de limpeza com ácido sulfúrico é muito utilizado por oferecer baixo custo, o ácido sulfúrico não apresenta odor pungente como o ácido clorídrico e ácido nítrico, não oferece corrosão por pites como no caso de ácidos com presença de cloreto e a estabilidade do ácido sulfúrico em temperaturas mais elevadas é maior (WAN et al., 2022a)

Quando o aço carbono entra em contato com o ácido sulfúrico, ocorre imediatamente a reação de decomposição do ácido sulfúrico e liberação de gás hidrogênio, de acordo com as reações 8 e 9; também é observado ataque imediato pelo ácido, formando uma camada protetora na superfície metálica, constituída de sulfato ferroso, reação 10 (BRYCKI; SZULC, 2021).

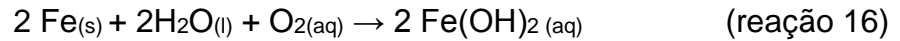
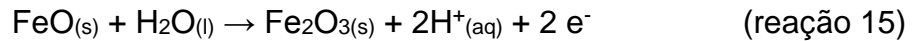
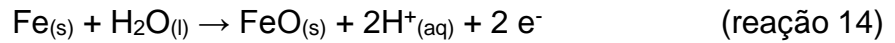


Ocorre então evolução de hidrogênio na superfície metálica segundo as reações 11, 12 e 13.





Ainda é observada a reação de formação de óxidos e hidróxido de ferro nas reações 14,15 e 16.



### 3.6 Métodos de proteção da corrosão

É visível que a corrosão acarreta em muitos problemas industriais, ambientais e econômicos; com isso se faz necessária a pesquisa de métodos de controle e retardo destes processos corrosivos. Destacam-se algumas formas já bem conhecidas de proteção a corrosão (GENTIL, 1996):

- **Revestimentos:** Podem ser aplicados diversos tipos de revestimento, como por exemplo tinta, resina, esmaltes, etc.
- **Metais de sacrifício:** O metal de sacrifício como o próprio nome já diz, serve como um oxidante que corrói no lugar do metal que se deseja proteger.
- **Modificação do processo:** Aqui podem ser citadas as proteções anódica e catódica, em que ocorre energização do metal o transformando em ânodo ou cátodo com o objetivo de protegê-lo do ataque corrosivo, ocorre uma modificação na superfície metálica promovida por essa energização.
- **Modificação do metal:** São adicionados outros metais mais nobres à composição química das ligas, cada aditivo está relacionado à propriedade que se deseja alterar e com isso também ocorre a proteção da corrosão.
- **Modificação do meio corrosivo:** alteração da disponibilidade de oxigênio da solução, diminuição da umidade do ar, adição de inibidores de corrosão ao meio.

Para sistemas que se encontram imersos em um fluido a modificação do meio corrosivo é o mais indicado e utilizado nas indústrias. O método de adição de inibidores de corrosão é muito prático, uma vez que podem ser adicionadas pequenas quantidades do inibidor diretamente ao meio reacional sem alteração do processo, diminuindo e/ou retardando o processo corrosivo (GENTIL, 1996).

### **3.7 Inibidores de corrosão**

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, quando adicionadas em pequenas quantidades ao meio reacional, são capazes de retardar/impedir que os processos corrosivos ocorram, pois alteram a velocidade das reações de oxidação e/ou redução (RODRIGUES, 1993; TORRES et al., 2011).

#### **3.7.1 Classificação dos inibidores**

Podem ser classificados de acordo com sua composição; em orgânicos e inorgânicos; e quanto ao seu comportamento em catódicos, anódicos ou mistos (MATOS et al., 2019).

##### **3.7.1.1 Inibidores catódicos**

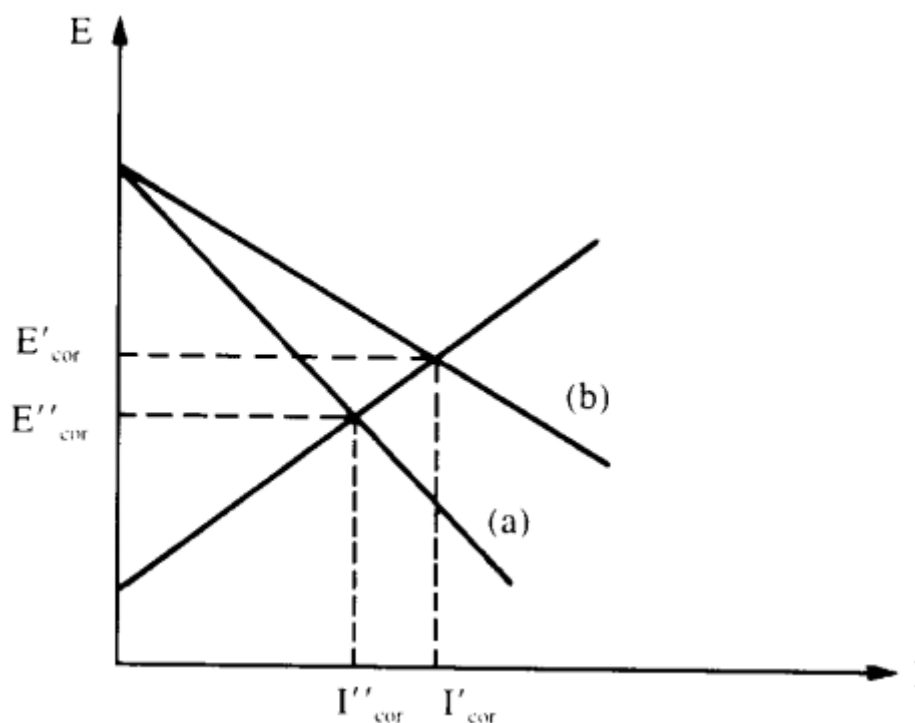
Os inibidores catódicos agem reprimindo as reações catódicas e conseqüentemente diminuem o potencial de corrosão, promovendo acentuada polarização catódica, assim como mostra a Figura 1. Tais inibidores fornecem íons metálicos que reagem com a alcalinidade catódica e formam compostos insolúveis que se depositam na superfície catódica, impedindo a difusão de oxigênio e bloqueando a passagem de elétrons (GENTIL, 1996; THOMAS, 2004).

Podem ser utilizados em qualquer concentração, pois o metal no catodo não entra em solução mesmo que não esteja com a superfície totalmente coberta, o mesmo não sofre corrosão localizada como veremos a seguir com os inibidores anódicos.

São exemplos de inibidor catódicos os polifosfatos, que na presença de íons como os de C produzem partículas positivas que migram para os microcátodos e devido à alcalinidade, precipitam sais de cálcio que inativam o cátodo, e os

bicarbonatos, que reagem com O, produzindo carbonatos que precipitam com cátions diversos inativando o sítio catódico (MAINIER; SILVA, 2010).

Figura 1: Diagrama de polarização: ação de um inibidor catódico, (a) Com inibidor, (b) sem inibidor



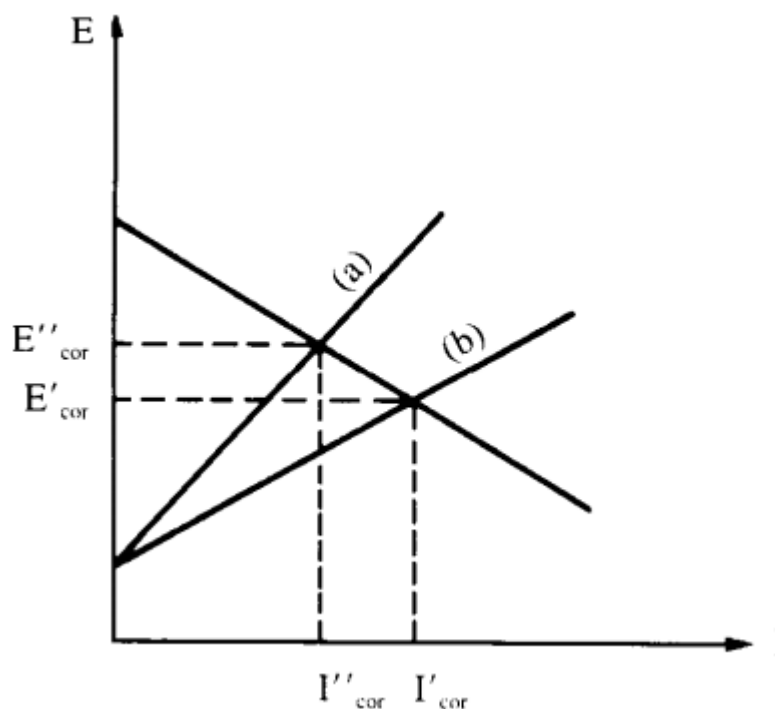
Fonte: (GENTIL, 1996)

### 3.7.1.2 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos, também conhecidos como passivadores, reagem com os produtos de corrosão que são formados inicialmente e se depositam na superfície metálica, este filme é extremamente aderente e promove a proteção do metal. Deve-se estar atento à quantidade de inibidor anódico a ser empregado, uma vez que se aplicado em quantidades menores do que a concentração crítica (concentração mínima necessária para obter efeito inibidor) o filme se depositará apenas em algumas áreas da superfície e irá ocasionar corrosão localizada também conhecida por pites. Os inibidores anódicos mais empregados são os cromatos, pois apresentam eficiente proteção aliada a versatilidade de materiais a serem protegidos (GENTIL, 1996; RODRIGUES, 1997).

A Figura 2 demonstra a polarização anódica que ocorre no sistema na presença de passivadores, o potencial de corrosão aumenta devido a presença do filme protetor na superfície.

Figura 2: Diagrama de polarização: ação de um inibidor anódico (a) com inibidor, (b) sem inibidor



Fonte: (GENTIL, 1996)

Pode-se citar também os inibidores mistos, que combinam os mecanismos de ação dos inibidores catódicos e anódicos, ou ainda podem ser aplicados conjuntos de inibidores com características anódico e catódico, simultaneamente. Como exemplo há o conjunto de sais de zinco aplicados com polifosfatos em água de sistemas de refrigeração (GENTIL, 1996).

### 3.7.1.3 Inibidores inorgânicos

Os inibidores inorgânicos possibilitam a oxidação do metal e conseqüentemente a formação de uma camada passiva de óxido na superfície, podem ser diferenciados por seu mecanismo de ação como oxidantes ou não oxidantes (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

#### 3.7.1.4 *Inibidores oxidantes*

Os oxidantes alteram o potencial de corrosão levando à passivação espontânea do metal pela reação catódica. Podem ser citados como exemplos os ânios nitrito e cromato. Quando utilizado o cromato, o produto da reação catódica é o óxido de cromo, um sólido que se deposita na superfície metálica e se a liga for ferrosa há a formação de um óxido misto de ferro e cromo, este óxido é bastante protetor (GENTIL, 1996).

#### 3.7.1.5 *Inibidores não oxidantes*

Os inibidores não oxidantes não possuem um mecanismo de ação bem definido, geralmente atuam por adsorção na região metálica ativa e dependem da presença de oxigênio. São exemplos de inibidores não oxidantes os benzoatos, boratos, vanadatos e tungstatos (THOMAS, 2004).

#### 3.7.1.6 *Inibidores orgânicos*

Os inibidores orgânicos se enquadram como inibidores de adsorção, apresentam em sua composição heteroátomos como O, S e N; promovendo a adsorção destes compostos na superfície do metal, formando uma fina película protetora que reduz a velocidade das reações de oxidação (inibidores anódicos), reações de redução (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (GENTIL, 1996; RODRIGUES, 1993).

São utilizados comercialmente vários compostos orgânicos com propriedade de inibidor de corrosão, devido a presença do grupamento funcional doador de elétron e heteroátomos com elevada eficiência contra a corrosão, como por exemplo os azois, que apresentam duplas ligações e heteroátomos que promovem a adsorção na superfície do metal, principalmente em solução ácida. Dependendo do heteroátomo presente na molécula, tem-se uma maior capacidade de inibição, de acordo com a ordem: fósforo > selênio > enxofre > nitrogênio > oxigênio (LEBRINI et al., 2011; RODRIGUES, 1997; TUSSOLINI et al., 2013).

TUSSOLINI et al.(2010) estudaram a aplicação de benzotriazol, benzimidazol e indol em diferentes concentrações contra a corrosão do aço inoxidável AISI430 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Observaram que em concentrações igual/menor a 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> não houve inibição da corrosão, porém com o aumento

da concentração há a presença de polarização anódica seguindo a ordem indol < benzimidazol < benzotriazol, nas concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  e  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

O tolitriazol foi estudado como inibidor de corrosão para o aço galvanizado em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, os resultados mostraram que com o aumento da concentração há o aumento da eficiência inibidora, chegando a 98% para 0,01 mol L<sup>-1</sup> de tolitriazol. Os autores relatam que o tolitriazol apresentou caráter de inibidor misto pela diminuição dos valores de corrente tanto anódica quanto catódica nas curvas de SVET (Técnica eletroquímica de varredura do eletrodo vibratório) (YAN et al., 2019).

CHEN et al. (2012) observaram ótimos resultados na eficiência contra a corrosão do cobre quando adicionaram benzotriazol, relataram ação inibidora anódica e atribuíram o efeito devido à rápida interação do benzotriazol com a superfície do Cu(0) formando uma fina película em áreas não corroídas, e ainda interage com Cu (I) formando um complexo aderente e protetor nas áreas com defeitos.

O benzotriazol foi aplicado como inibidor de corrosão para o aço inoxidável AISI 304 em mistura água/etanol, e os resultados indicaram que o benzotriazol atua como inibidor anódico, entretanto, em baixas concentrações pode haver um efeito catalítico da corrosão do aço. Um efeito sinérgico da mistura etanol+benzotriazol foi observado, devido às altas eficiências de inibição em maiores concentrações de inibidor adicionado (RODRIGUES; ANDRADE; AGOSTINHO, 1998a).

Poderiam ser citados muitos outros estudos da literatura envolvendo inibidores orgânicos convencionais com elevadas eficiências na inibição de corrosão para as mais variadas ligas metálicas, porém o fato é que estes compostos apresentam toxicidade para o meio ambiente e principalmente á saúde humana (BANCZEK et al., 2010).

### 3.7.2 Toxicidade dos inibidores convencionais

Os inibidores tradicionais possuem ótima eficiência por conter em sua estrutura grupamentos favoráveis à adsorção, mas seu uso acarreta em diversos problemas ambientais, os inorgânicos apresentam metais pesados, cromatos, fosfatos, silicatos e outros que causam eutrofização e persistência no meio



ambiente. A remoção destes compostos é cara e dificultosa, aumentando ainda mais a toxicidade (FURTADO et al., 2016).

Há também consequências temporárias e permanentes em órgãos humanos, como rins e fígado ou perturbação bioquímica e enzimática do organismo (KHAN et al., 2015).

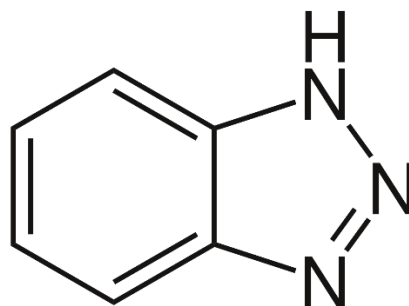
A toxicidade, biodegradabilidade e a bioacumulação de inibidores de corrosão lançados no meio ambiente traz uma grande preocupação, como exemplo podemos citar as plataformas de produção offshore do campo petrolífero, que descartam no oceano os inibidores de fase aquosa, colocando em risco o ambiente marinho (SASTRI, 2011).

MAINIER; SILVA, (2010) relatam sobre como os inibidores convencionais são utilizados desde o início do século XX, sendo aplicados cromatos, nitritos, toluidinas, piridinas como forma de proteger os metais do ataque corrosivo. Consagrou-se ainda os cromatos para proteção da corrosão em sistemas de refrigeração ainda em 1940, porém estes sais são carcinogênicos e quando em contato com a pele geram alergias e necrose dermal. Os nitritos causam sintomas como diarreia, salivação e dor abdominal (DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA, 2009).

Sais e óxidos de arsênio foram utilizados como excelentes inibidores na decapagem ácida do aço carbono, porém é conhecido desde o século XVIII que estes apresentam elevada toxicidade ao ser humano e ao ambiente. Posteriormente os compostos orgânicos foram sendo sintetizados devido a necessidade de melhorar a eficiência da proteção à corrosão, o que levou a formulações ainda mais tóxicas (MAINIER; SILVA, 2010).

Um exemplo de inibidor orgânico sintético que apresenta elevada eficiência na inibição da corrosão de diversas ligas é o benzotriazol (BTAH), cuja estrutura molecular encontra-se na Figura 3.

Figura 3: Estrutura molecular do benzotriazol



O benzotriazol é um inibidor orgânico convencional muito empregado contra a corrosão das ligas de cobre, também vem sendo utilizado em ligas de aço inoxidável, aço carbono e ferro fundido (TUSSOLINI et al., 2007).

De acordo com a Ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) o benzotriazol pode oferecer riscos ao ambiente aquático quando utilizado a longo prazo e em concentrações elevadas acima de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  (BANCZEK et al., 2010).

BANCZEK et al. (2010) utilizaram ensaios de ecotoxicidade em *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* para avaliar a toxicidade do benzotriazol em sistemas aquosos. Verificaram que concentrações maiores do que  $113 \text{ mg L}^{-1}$  ocasionaram a morte de 50% das espécies e quando acima de  $19 \text{ mg L}^{-1}$  ocorre a alteração do mecanismo reprodutor dos organismos estudados. Os autores sugerem que as soluções sejam descartadas após realizada a diluição da solução final. Os trabalhos que relatam as maiores eficiências do BTAH utilizam concentrações próximas a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ; esta concentração está abaixo do valor que apresenta toxicidade.

### 3.7.3 Inibidores verdes de corrosão

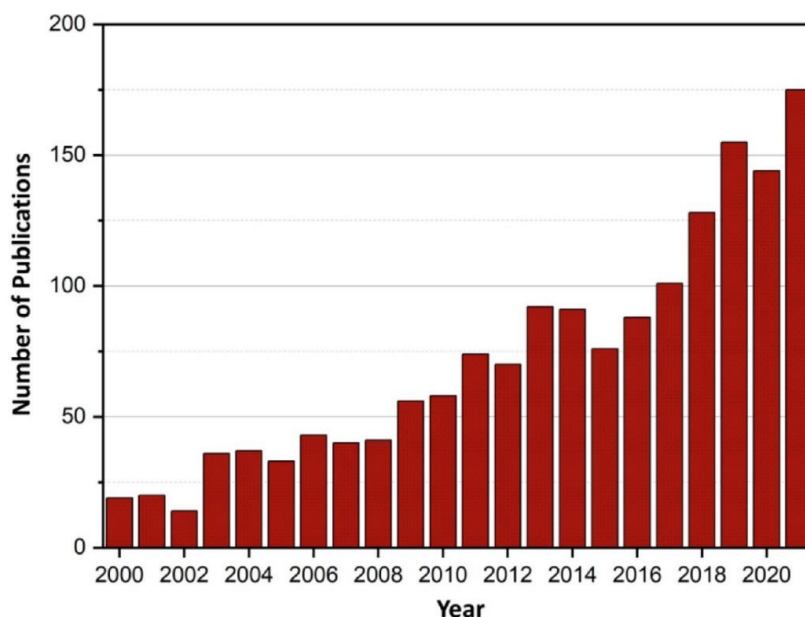
Não apenas o benzotriazol, mas também os demais inibidores tradicionais utilizados apresentam toxicidade ambiental e humana, com isso nos últimos anos houve uma crescente preocupação com a aplicação destes materiais devido às exigências ambientais impostas atualmente. Surge então uma nova linha de pesquisa em inibidores de corrosão, que busca por materiais menos tóxicos e

preferencialmente naturais, tais como folhas e cascas de árvores, resíduos da manipulação vegetal, frutas e cascas, matéria orgânica que será descartada, entre outros; estes são conhecidos como inibidores verdes de corrosão (HASSANNEJAD; NOURI, 2018; SALINAS-SOLANO et al., 2018; VARVARA et al., 2017; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

Na composição das plantas são encontrados carotenóides, taninos, flavonóides, ácidos fenólicos, lignanas, estilbenos e também alcalóides, cujas substâncias são relatadas como inibidores de corrosão em aço, alumínio, zinco e outros metais (BARRETO et al., 2017; PARTHIPAN et al., 2018).

Na Figura 4 os autores realizaram um levantamento do número de trabalhos com extratos vegetais empregados como inibidor.

Figura 4: Número de publicações nas últimas duas décadas relatando o uso de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão



Fonte: (ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022)

Diversos trabalho na literatura vem pesquisando extratos das plantas e seus resíduos como inibidor verde de corrosão. Uma onda massiva do número de publicações relatando o uso de extratos vegetais como inibidores de corrosão ocorreu desde o ano 2000 atingindo aproximadamente 150 artigos com o tema no ano de 2018, conforme a Figura 4. São utilizadas diversas partes das plantas e os

extratos são tão eficazes quanto os inibidores sintéticos, os dados apresentados foram coletados no banco de dados Scopus (ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

Os trabalhos com produtos naturais como inibidores de corrosão empregam diversos tipos de extração, tais como enzimática, em micro-ondas, por ultrassom e com solventes, sendo a extração com solventes a mais utilizada, por ser simples e de fácil aplicação. Para avaliar a eficiência dos extratos são realizados ensaios gravimétricos e ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica. Alguns trabalhos ainda realizam métodos complementares de simulação computacional e caracterização da superfície metálica. O meio corrosivo também é variado, há trabalhos em HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> ambiente (ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

O extrato de *Sida cordifolia*, foi examinado na corrosão de aço mole em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> usando ensaios de perda de massa, ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A presença deste extrato contendo vasicinona, vasicina e vasicinol diminui a taxa de corrosão do aço doce em solução ácida. O melhor efeito de inibição do extrato de *Sida cordifolia* para aço-carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi obtido a 500 mg/L usando medidas eletroquímicas e de perda de peso. Devido à existência de heteroátomos nos componentes principais, o extrato de *Sida cordifolia* é considerado um bom inibidor (SAXENA et al., 2018).

O extrato de soja foi utilizado como inibidor da corrosão do aço carbono Q235 em solução de ácido sulfúrico, em combinação com KI o extrato apresentou eficiência de 98% a 300 mg L<sup>-1</sup>, os ensaios eletroquímicos demonstraram que o extrato de soja juntamente com o KI atua como inibidor do tipo misto e atua reduzindo as densidades de corrente de corrosão do aço carbono em estudo. O processo de adsorção seguiu o modelo de isoterma de Langmuir e pertence à fisissorção (WAN et al., 2022b).

O extrato hidroalcoólico das partes aéreas da espécie *Malvaviscus arboreus* (*Malvaceae*), popularmente conhecida como hibisco-colibri no Brasil; foi investigado por espectroscopia no infravermelho e RMN. Uma classe de metabólitos especiais contendo um esqueleto de porfirina e unidades de pirrol foi

determinada por espectros de absorção típicos, indicando assim a capacidade de mostrar efeito anticorrosivo. Os autores utilizaram o extrato de *M. arboreus* como inibidor de corrosão para aço carbono AISI 1020 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , empregando técnica gravimétrica com eficiência máxima de 97,5% observada com 500 ppm de extrato em 3h, 24 h e 48 h. A morfologia da superfície foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, na qual foi observada maior homogeneidade na presença do extrato de *M. arboreus* (VALBON et al., 2019).

O óleo de sementes de *Opuntia dillenii* foi testado por REHIOUI et al. (2023) como inibidor da corrosão de ferro em NaCl 3%. O efeito de inibição foi testado em quatro concentrações diferentes denotadas por 250, 500, 750 e 1000 ppm. É necessário determinar as concentrações ótimas de inibidores porque nem toda concentração é eficaz. A concentração excessiva ou insuficiente de inibidores pode ter um efeito ativador na corrosão do metal e, assim, o efeito oposto ao desejado pode ser alcançado. Os autores obtiveram 93% de eficiência para 750ppm do extrato nos ensaios gravimétricos e observaram que a eficiência aumenta com o aumento da concentração do inibidor.

Nanosilicatos sintetizados a partir do extrato de cascas arroz apresentaram potencial efeito inibidor da corrosão do aço carbono em 0,6 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaCl, a eficiência aumenta com o aumento da concentração de inibidor atingindo 82% para 700ppm de nanosilicatos, os ensaios eletroquímicos corroboram com os dados gravimétricos e mostram que os nanosilicatos naturais podem ser empregados como inibidor de corrosão (FAKIR et al., 2022).

São diversos os estudos com extratos de produtos naturais contra a corrosão de ligas metálicas nos mais variados meios corrosivos, porém não foi encontrado na literatura nenhum estudo empregando Goji Berry como inibidor, este fruto apresenta em sua composição muitos compostos com heteroátomos já estudados na literatura, como por exemplo polifenóis e alcaloides, tais compostos possuem alto potencial inibidor de corrosão, pois podem se adsorver na superfície do aço carbono ABNT 1020 e promover o bloqueio dos processos corrosivos, via adsorção química ou física.

### 3.7.4 Goji Berry

O Goji Berry (GB) é o fruto do *Lycium barbarum* e sua classificação científica é descrita a seguir Re flora Herbário Virtual:

- Reino: *Plantae*,
- Divisão: *Magnoliophyta*,
- Classe: *Magnoliopsida*,
- Família: *Solanaceae*,
- Gênero: *Lycium*
- Espécie: *L. barbarum*

Figura 5: Bagas de Goji Berry



Fonte: Made in China (2023), disponível em:

<https://www.made-in-china.com/showroom/marygoji/product-detailOjxQZIYEEpcb/China-Ningxia-Super-Fruit-Organic-Dried-Goji-Berries-Lycium-barbarum-.html>

É uma planta rica em flavonóides e apresenta alto valor nutritivo e medicinal. O GB é muito conhecido como superfruta devido às suas propriedades antioxidantes, antibacterianas e anti-inflamatória, é amplamente cultivada na China

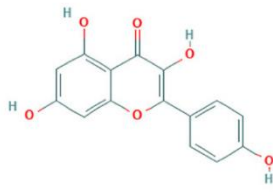
e no Tibete e consumida desde os tempos antigos para aumentar a longevidade (MA et al., 2023).

O consumo de GB tornou-se mais difundido nos últimos anos devido a sua aceitação como superfruta e contribuição para promoção de bem-estar e saúde. Tem sido utilizado como ingrediente em preparações como sucos, barra de cereal, refrigerantes e até mesmo em bebidas alcoólicas. SKENDERIDIS et al., (2018) realizaram um estudo das propriedades promotoras da saúde provenientes do consumo de Goji Berry, os autores relatam que o consumo desta fruta traz benefícios para o antienvhecimento, visão, função renal e hepática. Estudos mais recentes comprovam que os compostos polifenóis do GB acrescentam propriedades biológicas importantes, como neuroproteção, anti-fadiga/resistência, acelera o metabolismo, controle da glicose em diabéticos, glaucoma, propriedades antioxidantes, imunomodulação, atividade antitumoral e citoproteção.

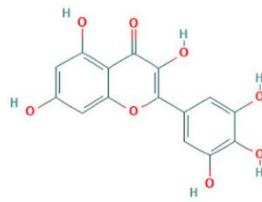
O Goji Berry possui uma composição muito variada, seus principais constituintes são os polissacarídeos (23%), que promovem o sabor doce à fruta, apresenta também um complexo rico em carotenóides, incluindo o betacaroteno, zeaxantina e a luteína, taurina, possui grande quantidade de vitamina C e é rico em vitaminas B1, B2, B6, além de minerais como K, Ca, Zn, Fe, Co, Mn, Se, Mg. (SUSSAI et al., 2014).

Há muitos estudos acerca da composição fitoquímica do GB. MA et al.,(2023) estudaram a variação dos flavonóides de diferentes áreas da China. Os Polifenóis também são objeto de estudo na composição do Goji Berry, na Figura 6 encontram-se os principais identificados. O ácido cafeico, que é o principal ácido hidroxicinâmico das bagas de goji, tem potentes efeitos antioxidantes, anti-inflamatórios e anticancerígenos, enquanto estudos recentes têm demonstrado que o ácido cafeico na sua forma livre ou conjugado com outros grupos, como como ácido quínico e açúcares, tem um efeito protetor contra a doença de Alzheimer (SKENDERIDIS et al., 2018).

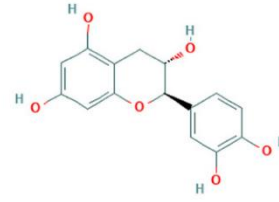
Figura 6: Estrutura química dos principais polifenóis encontrados em Goji Berries



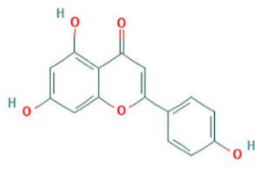
Kampherol



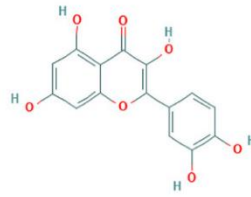
Myricetin



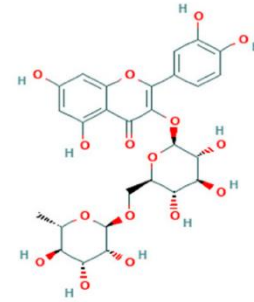
Catechin



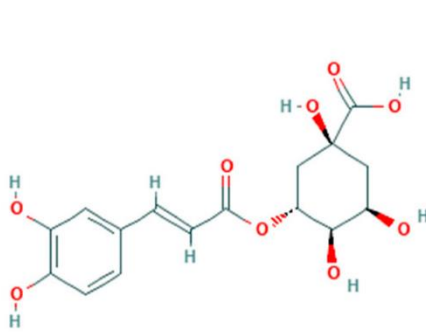
Apigenin



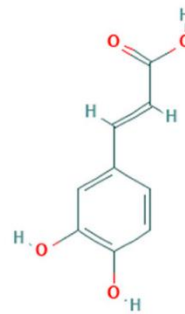
Quercetin



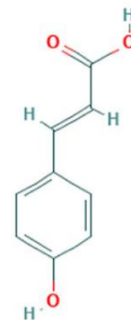
Rutin



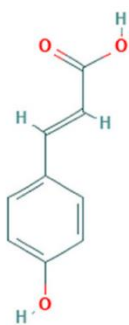
Chlorogenic acid



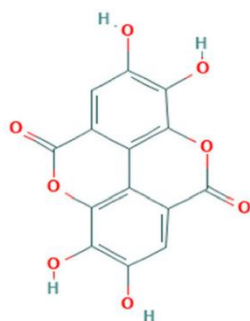
Caffeic acid



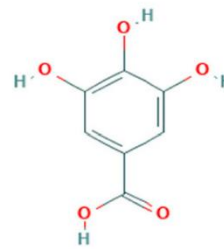
Coumaric acid



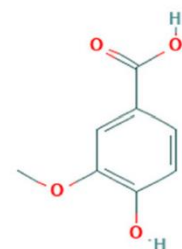
Ferulic acid



Ellagic acid



Gallic acid



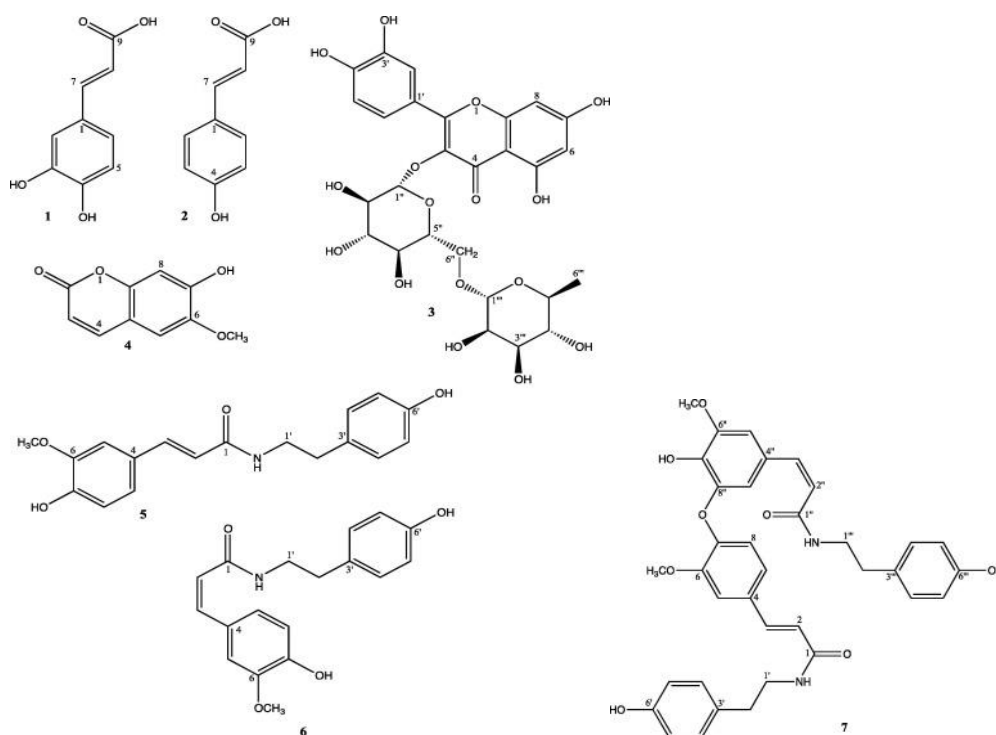
Vanillic acid

Fonte:(SKENDERIDIS et al., 2018)



FORINO et al., (2016) determinaram por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear os principais flavonóides presentes no Goji Berry comercial já conhecidos e encontrou um novo dímero de *n*-feruloil tiramina não relatado na literatura anteriormente, o composto número 7, que foi relatado pelos autores como sendo o mais abundante. Na figura 7 são apresentados os compostos identificados pelos autores.

Figura 7: Estruturas químicas dos principais compostos fenólicos identificados em goji berries comercialmente disponíveis. Ácido cafeico (1), ácido *p*- cumárico (2), rutina (3), escopoletina (4), *N*-transferuloil tiramina (5) e *N*-*cis*-feruloil tiramina (6) e estrutura química do composto fenólico mais abundante identificado em goji berries comercialmente disponíveis (7)



Fonte: (FORINO et al., 2016)

INBARAJ et al., (2010) isolaram e identificaram 52 ácidos fenólicos e flavonóides de bagas de Goji Berries *in natura*, sendo 7 ácidos fenólicos e 8 flavonóides identificados positivamente, os demais 37 foram identificados provisoriamente e são compostos derivados dos ácidos fenólicos e flavonóides presentes nas bagas do GB.

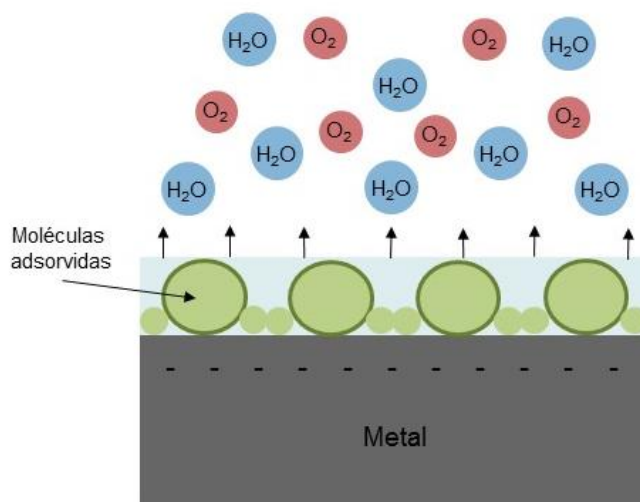
WANG et al. (2010) isolaram carotenóides, flavonóides e polissacarídeos de Goji Berry e avaliaram a atividade antioxidante. Na fração carotenoide a all- trans - zeaxantina e seus isômeros cis constituíram a maior porção, seguida pela fração neoxantina e criptoxantina e fração  $\beta$ -caroteno. Na fração flavonoide, estavam presentes 3 flavonoides neutros e 4 ácidos fenólicos, sendo que o primeiro continha quercetina-diglicosídeo, rutina e kaempferol-3- O- rutinosídeo, e este último contendo ácido clorogênico, ácido cafeoilquínico, ácido cafeico e ácido p - cumárico. Os flavonoides apresentaram alta atividade antioxidante, o que os autores atribuíram à presença do grupamento hidroxila nas estruturas.

Após realizar pesquisas acerca do Goji Berry constatou-se que esta é uma fruta com alto potencial para aplicação como inibidor de corrosão, uma vez que possui inúmeros compostos bioativos já estudados na literatura que conferem atividade antioxidante ao seu extrato.

### 3.7.5 Isotermas de adsorção

Os inibidores orgânicos atuam através do mecanismo de adsorção na superfície metálica apresentado na Figura 8. A adsorção depende de diversos fatores como a natureza das moléculas, pH e temperatura do meio corrosivo. Podem ocorrer dois tipos de adsorção, a física e a química. (WEI et al., 2020).

Figura 8: Esquema demonstrativo do mecanismo de ação dos inibidores orgânicos



Fonte: O autor

Uma molécula orgânica pode ser neutra ou protonada com base no pH do sistema. Se a superfície metálica estiver carregada negativamente atrairá moléculas positivas e vice-versa. Se os compostos inibidores estiverem presentes no meio como espécies protonadas, eles irão se adsorver eletrostaticamente na superfície do metal, processo conhecido como fisissorção. Na quimissorção ocorre o compartilhamento de elétrons das moléculas neutras com o orbital molecular desocupado do metal, estabelecendo uma ligação covalente. Além disso pode haver o mecanismo combinado entre os dois tipos de adsorção (ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

Pode-se analisar a entalpia padrão de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) para determinar o tipo de mecanismo que ocorre na superfície metálica. Em processos endotérmicos, valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$  indicam quimissorção enquanto valores  $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$  indicam fisissorção. Para sistemas exotérmicos a quimissorção é observada quando valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  são maiores do que  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a fisissorção é determinada por valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  menores do que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O cálculo dos parâmetros termodinâmicos em estudo podem ser realizado empregando as equações 1, 2 e 3 (ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022; ZHUO, 2022).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (1)$$

$$\ln K_{ads} = \left( \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} \right) + \text{constante} \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (3)$$

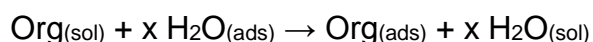
Onde  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  e  $K_{ads}$  são energia livre de Gibbs, entalpia, entropia e constante de equilíbrio de adsorção.

É importante avaliar o processo adsorptivo que ocorre na superfície do metal e para isto são traçadas isotermas de adsorção, os modelos se baseiam no grau de cobertura ( $\theta$ ) composto na superfície metálica em uma temperatura constante (VALBON et al., 2019).

A adsorção está vinculada à natureza do adsorvato e adsorvente, podem ocorrer diversos tipos de interação entre os compostos orgânicos do extrato e a superfície do metal, isto impede que apenas uma isoterma descreva o mecanismo ocorrido. Com isso há na literatura vários modelos de isotermas que podem ser

ajustados a fim de propor um mecanismo de adsorção, algumas foram selecionadas para este estudo (RODRIGUES, 1997).

Na interface metal/solução ocorre a adsorção das moléculas do solvente juntamente com as moléculas orgânicas provenientes do extrato. Assim, a adsorção das moléculas orgânicas presentes nos extratos na solução aquosa, pode ser considerada como um processo de substituição entre os compostos orgânicos na fase aquosa [ $\text{Org}_{(\text{sol})}$ ] e as moléculas de água presentes na superfície metálica [ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ ], segundo o modelo de Bockris-Devanathan-Müller (TORRES et al., 2016):



Onde  $x$  é o número de moléculas de água substituídas por uma molécula orgânica inibidora. As moléculas orgânicas podem ser adsorvidas sobre a superfície metálica por diferentes formas de interação:

- i. Interação eletrostática entre as moléculas carregadas e a superfície metálica carregada,
- ii. Interação entre pares de elétrons não compartilhados e o metal,
- iii. Interação de elétrons  $\pi$  com o metal e
- iv. Combinação entre (i) a (iii).

A isoterma de Langmuir é a mais antiga, foi elaborada a partir de estudos da interface sólido/gás, mas também pode ser aplicada para interface sólido/líquido, leva em consideração os seguintes fatores:

- Ocorre a formação de uma monocamada;
- Não existe interação lateral entre espécies vizinhas adsorvidas;
- Cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvida (moléculas ou íons);
- As moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.
- No equilíbrio, as velocidades dos processos de adsorção e dessorção são iguais.

O modelo de Langmuir pode ser representado pela equação 5, onde  $C$  é a concentração e  $K_{ads}$  é a constante de adsorção e  $\theta$  o grau de cobertura, que é diretamente proporcional à eficiência de inibição (E.I.) de acordo com a equação 4, podendo ser calculada através de ensaios gravimétricos, valores de resistência à transferência de carga dos ensaios de impedância eletroquímica e densidades de corrente dos ensaios de polarização (WEI et al., 2020).

$$\theta = \frac{E.I.}{100} \quad (4)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

A constante de adsorção de Langmuir não pode ser utilizada para derivar os parâmetros termodinâmicos de adsorção (Equações 1, 2 e 3) para extratos de plantas empregados como inibidor, pois não é conhecida a composição química. Estas equações podem ser aplicadas apenas para inibidor puro, ou seja, um composto orgânico cujo conteúdo é bem definido. Um extrato vegetal é uma mistura de substâncias, em que uma ou mais são responsáveis pelo efeito inibidor. Quando se utiliza a concentração em massa do extrato ( $\text{g L}^{-1}$ ) para ajustar a isoterma de adsorção de Langmuir, os dados experimentais podem seguir o modelo e assim derivar a constante de adsorção de Langmuir com um bom coeficiente de correlação próximo de 1, mas o valor de  $K_{ads}$  não pode ser aplicado para calcular a energia livre de Gibbs para extratos vegetais multicomponentes (ZHUO, 2022)

A isoterma de Langmuir é um modelo ideal, e, em casos que ocorrem atração ou repulsão entre as moléculas do adsorvato, locais de adsorção variados com conformações e energias distintas, é necessário o uso de outros modelos de isotermas mais reais como as isotermas de Freundlich, Temkin, Flory-Huggins e El-Awady (MATOS et al., 2019).

A isoterma de Freundlich é adaptada da isoterma de Langmuir, baseia-se em modelos empíricos, considera que as energias são heterogêneas sobre a superfície e admite adsorção infinita de um adsorvato na superfície. O modelo de Freundlich pode ser ajustado pela Equação 6 (KHADOM; YARO; KADHUM, 2010):

$$\log \theta = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log c \quad (6)$$

Onde  $\theta$  é a fração de moléculas adsorvidas na superfície coberta,  $K_{ads}$  é a constante de adsorção,  $c$  é a concentração e  $1/n$  é o expoente de Freundlich.

O expoente de Freundlich determina os parâmetros qualitativos dos sítios energéticos. Quando  $n=1$ , todos os sítios energéticos são equivalentes e a equação de Freundlich se reduz ao modelo de isoterma de Langmuir. Quando  $n$  é diferente de 1, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a adsorção de componentes. Quanto maior o valor de  $n$ , maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção (MATOS et al., 2019).

A isoterma de Temkin estabelece que a superfície do adsorvente é heterogênea, com locais que exibem diferentes energias de ligação entre o adsorvente e o adsorvato. A cobertura da superfície metálica independente da energia de ligação de cada superfície, permitindo a formação de múltiplas camadas do adsorvente, já que há interação lateral entre os sítios vizinhos. A Isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente, sendo descrita pela equação 7 (TORRES et al., 2016):

$$\theta = \left(-\frac{2,303}{2a}\right) \log K_{ads} + \left(-\frac{2,303}{2a}\right) \log c \quad (7)$$

Onde  $\theta$  é a fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica,  $a$  é o fator de interação lateral das moléculas de adsorvente,  $K_{ads}$  é a constante de adsorção e  $c$  é a concentração.

O valor do fator de interação lateral das moléculas é um parâmetro indicativo do tipo de forças que atuam durante o processo de adsorção. Valores positivos de  $a$  indicam forças atrativas, enquanto valores negativos de  $a$  indicam que forças repulsivas são predominantes. Enquanto que o valor da constante de adsorção simboliza a força da adsorção, grandes valores de  $K_{ads}$  indicam que a adsorção é mais eficiente (OKAFOR et al., 2008).

A isoterma de Flory-Huggins, descrita pela equação 8, sugere que o processo de adsorção ocorra pela substituição de moléculas de água da superfície do adsorvente por moléculas do adsorvato e que mais de uma molécula possa ocupar um mesmo sítio ativo.

$$\log \left(\frac{\theta}{c}\right) = \log K_{ads} + x \log(1 - \theta) \quad (8)$$

Onde  $\theta$  é a fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica,  $x$  é o número de moléculas de água substituídas por um adsorvente,  $K_{ads}$  é a constante de adsorção e  $c$  é a concentração.

O valor de  $x$  é o indicativo de quantas moléculas de adsorvente podem ocupar o mesmo sítio ativo. Valores de  $x$  maiores que uma unidade indicam que mais de uma molécula orgânica ocupou um mesmo sítio ativo (TORRES et al., 2016).

A isoterma de El-Awady admite que uma única molécula volumosa possa ocupar mais de um sítio ativo. Neste modelo, o número de sítios ativos  $y$  é incluído. Valores de  $y$  menores que um indicam que somente uma molécula é envolvida no processo (OBOT; OBI-EGBEDI; UMOREN, 2009):

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_{ads} + y \log c \quad (9)$$

Onde  $\theta$  é a fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica,  $y$  é o número de moléculas de adsorvente em um dado sítio ativo,  $K_{ads}$  é a constante de adsorção e  $c$  é a concentração.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura de  $22 \pm 1$  °C. Os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico.

### 4.1 Aço carbono ABNT 1020 e determinação da composição de liga

O substrato metálico utilizado nos ensaios foram amostras de aço carbono ABNT 1020, disponíveis no laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL®, a fotografia das amostras encontra-se na Figura 9. A composição das amostras metálicas foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X, em um equipamento portátil Oxford XMET 7000. As amostras foram irradiadas por 60 s, utilizando uma energia de 40 keV e uma corrente de 10  $\mu$ A.

Figura 9: Fotografia das amostras de aço carbono ABNT 1020 utilizadas neste trabalho



Fonte: O autor



## 4.2 Tratamento da superfície metálica

As amostras de aço carbono ABNT1020 foram previamente lixadas em uma politriz AROTEC- APL-2, utilizando lixas SiC com granulometria #220, #320, #400, e #600; nesta respectiva ordem. Em seguida foram lavadas com detergente neutro e água destilada, secas com jato de ar quente e armazenadas em plástico filme até o uso, para evitar o contato com o ar e oxidação espontânea da peça.

## 4.3 Pré-preparação do Goji Berry

O Goji Berry (GB) foi adquirido desidratado no comércio local e empregado na preparação dos extratos. O fruto foi seco em estufa à 60°C com a finalidade de retirar toda a umidade presente, em seguida foi triturado em um moinho de rolos e então armazenado em um dessecador até o uso (Figura 10).

Figura 10: Fotografias do Goji Berry antes e após a trituração



Fonte: O autor

## 4.4 Preparação dos extratos

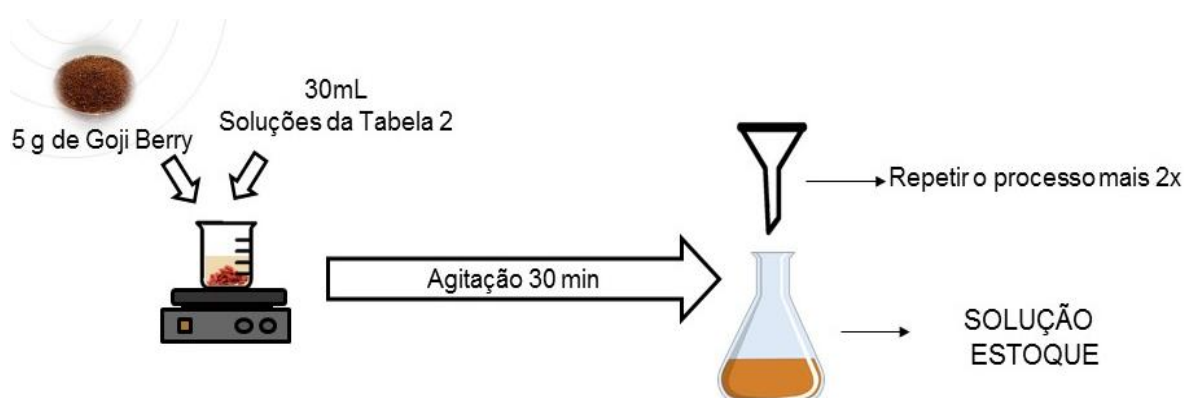
Os extratos foram preparados utilizando 5g de GB para cada 100mL de solução aquosa e soluções de etanol a 30%, 50%, 70% e 100% (v/v). Na tabela 2 são descritos cada sistema de extração e sua respectiva denominação que se refere à porcentagem de etanol em solução.

Tabela 2: Proporção etanol/água para cada extrato

Denominação	% água destilada	% etanol
EXT 0	100	0
EXT 30	70	30
EXT 50	50	50
EXT 70	30	70
EXT 100	0	100

Preparou-se as soluções etanólicas de acordo com cada sistema da tabela 2, em seguida, a extração ocorreu em três etapas idênticas com o intuito de aumentar o rendimento seguindo a Figura 11.

Figura 11: Esquema representativo da extração do Goji berry



Fonte: O autor

O procedimento de extração foi realizado para cada sistema etanol/água, obtendo cinco soluções estoques que foram diluídas para a preparação dos eletrólitos (Figura 12).

Figura 12: Fotografias das soluções estoque e soluções diluídas de Goji berry



Solução Estoque



Soluções diluídas

Fonte: O autor

Foram realizados ensaios em NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ambos a 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Para os ensaios em NaCl, diluiu-se as soluções estoque com água destilada para 5, 10, 15, 20 e 25% V/V da solução estoque e para os ensaios em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as diluições

realizadas foram de 15, 25, 50 e 75% V/V da solução estoque com respectiva denominação na Tabela 3.

Tabela 3: Denominação das diluições de cada solução estoque

<b>% V V<sup>-1</sup> de GB</b>	<b>Extrato 0</b>	<b>Extrato 30</b>	<b>Extrato 50</b>	<b>Extrato 70</b>	<b>Extrato 100</b>
<b>NaCl</b>					
<b>5</b>	EXT0-5%	EXT30-5%	EXT50-5%	EXT70 - 5%	EXT100 - 5%
<b>10</b>	EXT0-10%	EXT30-10%	EXT50-10%	EXT70 - 10%	EXT100 - 10%
<b>15</b>	EXT0-15%	EXT30-15%	EXT50-15%	EXT70 - 15%	EXT100 - 15%
<b>20</b>	EXT0-20%	EXT30-20%	EXT50-20%	EXT70 - 20%	EXT100 - 20%
<b>25</b>	EXT0-25%	EXT30-25%	EXT50-25%	EXT70 - 25%	EXT100 - 25%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
<b>15</b>	EXT0-15%	EXT30-15%	EXT50-15%	EXT70 - 15%	EXT100 - 15%
<b>25</b>	EXT0-25%	EXT30-25%	EXT50-25%	EXT70 - 25%	EXT100 - 25%
<b>50</b>	EXT0-50%	EXT30-50%	EXT50-50%	EXT70 - 50%	EXT100 - 50%
<b>75</b>	EXT0-75%	EXT30-75%	EXT50-75%	EXT70 - 75%	EXT100 - 75%

Com as diluições preparou-se a solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, com respectivas classificações, para posteriormente serem utilizadas nos ensaios. A concentração de etanol foi constante em cada sistema.

#### **4.5 Caracterização do extrato**

Os extratos EXT0 e EXT70 (soluções estoque) foram caracterizados por Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas acoplada (CG-EM).

Os espectros de infravermelho foram gerados em um equipamento da marca Perkin Elmer ®, modelo Frontier FT-IR, disponível na Universidade Estadual do Centro-Oeste, com módulo de aquisição por reflectância total atenuada (ATR), 6 acumulações e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na região de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .

A CG-EM foi realizada em um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2020, disponível na central de análises da Universidade de São Paulo. Foi utilizada a fonte de ionização de elétrons ( $1,07\text{kV}$ ) equipado com coluna capilar DBWAX com  $30\text{ m}$  de comprimento,  $0,250\text{ mm}$  de diâmetro interno,  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  espessura do filme. As condições de análise foram: Injetor =  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , Detector =  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , programação =  $50$  a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  com razão de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , Split 1:5, pressão do gás Hélio 5.0 foi de  $21,8\text{ psi}$  e fluxo total de  $2,64\text{ mL min}^{-1}$  e a injeção foi feita manualmente ( $1\text{ }\mu\text{L}$ ). No detector de massas a temperatura da câmara de ionização foi de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , o sistema de detecção EM no modo "scan" foi utilizado operando na faixa de razão massa/carga ( $m/z$ ) de  $37 - 660$ . A identificação dos constituintes foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos para cada pico cromatográfico com aqueles disponíveis nas bibliotecas de espectros do equipamento (NIST - National Institute Standard and Technology).

#### **4.6 Ensaios em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$**

##### **4.6.1 Ensaio gravimétrico (perda de massa)**

Para o ensaio de perda massa, as amostras do substrato previamente lixadas (item 4.2) permaneceram imersas nas soluções com extrato de GB +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ molL}^{-1}$ , bem como uma solução com apenas  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ molL}^{-1}$  denominada branco, para fins comparativos. O ensaio sucedeu-se da seguinte maneira:

- I- Registrou-se massa e área superficial das amostras de aço carbono ABNT1020 limpas e secas (antes da imersão).
- II- As amostras de aço carbono foram imergidas na solução corrosiva fixadas com um fio de nylon pelo furo superior das mesmas, de acordo com a Figura 13.

III- Utilizando a norma ASTM G31/72 (0,20 mL/mm<sup>2</sup>), que relaciona a área da amostra com o volume de solução, adicionou-se o volume ideal de solução para cada sistema.

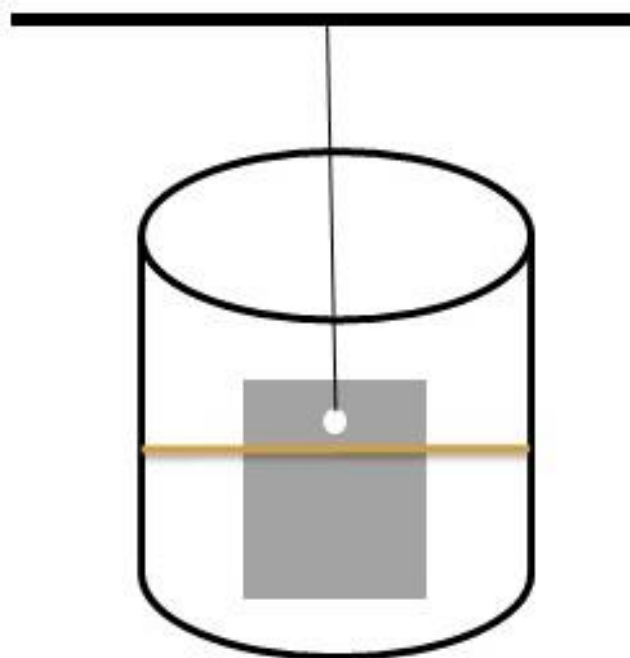
IV- As soluções empregadas foram as diluições em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (EXT0, EXT30, EXT50, EXT70 e EXT100 de 15 a 75% V/V de GB).

V- As amostras de aço permaneceram imersas nas soluções durante 24 e 48 horas a temperatura constante de 22 ± 1 °C em ambiente climatizado.

VI- As amostras de aço foram retiradas da imersão, lavadas com água destilada e detergente neutro (com o auxílio de uma esponja para a remoção dos produtos de corrosão presentes na superfície) e secas com jato de ar quente.

VII- A massa de cada amostra foi novamente registrada.

Figura 13: Representação do ensaio de imersão



Fonte: O autor

Para cada sistema utilizou-se seis amostras de aço, sendo três imersas por 24 horas e outras três por 48 horas.

Utilizando as médias de perda de massa, área de exposição e tempo de imersão das amostras de aço, calculou-se a velocidade de corrosão ( $v_{corr}$ ) com a equação 10 (RODRIGUES, 1997):

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (10)$$

Onde:  $\Delta m$  é a variação da massa ( $m_i - m_f$ ) (g),  $m_i$  = massa da amostra antes da imersão,  $m_f$  = massa da amostra após a imersão;  $A$  é a área superficial do corpo de prova que esteve em contato com a solução ( $\text{cm}^2$ ) e  $t$  é o tempo de exposição da amostra (s).

A eficiência inibidora de corrosão (EI) foi calculada através da equação 11 (RODRIGUES, 1997):

$$EI (\%) = \left( \frac{v_{corr,0} - v_{corr}}{v_{corr,0}} \right) \times 100\% \quad (11)$$

Onde:  $v_{corr,0}$  = velocidade de corrosão sem inibidor;  $v_{corr}$  = velocidade de corrosão na presença de inibidor.

#### 4.6.2 Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um Potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N, em uma célula de três eletrodos convencional de 50 mL. Como eletrodos de trabalho foram utilizadas as amostras de aço carbono ANBT1020; como referência foi utilizado um eletrodo de sulfato mercuroso ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  saturado – ESM) e como contraeletrodo um fio de platina com grande área superficial. Os eletrólitos foram as soluções ácidas contendo os extratos e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os ensaios ocorreram com a solução estagnada, aerada naturalmente e a  $22 \pm 1$  °C.

##### 4.6.2.1 Potencial de Circuito Aberto

Foram realizadas medidas de Potencial de Circuito Aberto (PCA) durante 5.000 segundos até a estabilização do potencial para uma variação de  $\pm 5$  mV durante 30 minutos.

#### 4.6.2.2 Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica (PP) foram realizados aplicando uma sobretensão de 1000 mV, a partir do potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>, tanto no sentido anódico quanto no catódico. A eficiência de inibição de polarização (EI') foi calculada a partir da densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ), obtidas pela extrapolação de Tafel a partir das curvas de polarização, conforme a Equação 12 (DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2015).

$$EI' = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad (12)$$

Onde  $j_{corr,0}$  é a densidade de corrente de corrosão do aço carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e  $j_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão do aço carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na presença de inibidor.

Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos pela extrapolação da curva de Tafel a partir de 150mV.

#### 4.6.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a perturbação aplicada foi de ±10 mV em relação ao E<sub>corr</sub>, em frequências de 100 kHz a 0,01 Hz, com registro de 10 pontos por década. Os valores de resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) no ponto de interceptação do eixo Z<sub>r</sub> no diagrama de Nyquist foram obtidos, e a eficiência inibidora (EI'') foi calculada usando a Equação 13 (MATOS et al., 2018).

$$(EI'') = \left( \frac{R_{tc} - R_{tc,0}}{R_{tc}} \right) \times 100 \quad (13)$$

Onde  $R_{tc,0}$  e  $R_{tc}$  são os valores de resistência de transferência de carga na ausência e presença de extratos de GB, respectivamente.



## 4.7 Ensaios em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

### 4.7.1 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> foram realizados em um Potenciostato Gamry® PC4-300, associado a um analisador de frequência EIS 300. Utilizando como eletrólito NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em uma célula em formato cilíndrico de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl (KCl saturado), um fio de platina de grande área superficial foi empregado como contraeletrodo e o eletrodo de trabalho foi o substrato metálico de aço carbono ABNT 1020. Para este eletrólito não foram realizados ensaios de perda de massa. Também foram realizados ensaios com NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença de benzotriazol (BTAH) 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para fins comparativos.

#### 4.7.1.1 Potencial de circuito aberto

Os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (PCA) foram realizados durante 10.000 segundos de imersão até a estabilização do potencial para uma variação de  $\pm 5$  mV durante 30 minutos

#### 4.7.1.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica.

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) foram realizados aplicando uma sobretensão de 250 mV no sentido anódico a partir do potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup>. Calculou-se a EI' utilizando a equação 12.

#### 4.7.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados com intuito de averiguar a resistência a oxidação das peças na presença e ausência dos extratos, a perturbação aplicada foi de  $\pm 10$  mV em relação ao  $E_{corr}$ , em frequências de 100.000 a 0,01 Hz, com registro de 10 pontos por década.

Os valores de resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) no ponto de interceptação do eixo  $Z_r$  no diagrama de Nyquist foram obtidos, e a eficiência inibidora (EI'') foi calculada usando a Equação 13.

#### 4.7.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica ocorreu por técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), tais ensaios foram realizados para analisar a morfologia da superfície do metal antes e após a exposição do substrato ao extrato de GB; o equipamento utilizado foi o Tescan® Vega3, com filamento de tungstênio, energia do feixe de 20 KeV e ampliação de 500 vezes. As amostras utilizadas para ensaio MEV foram lixadas com lixas SiC de granulometria de #220 a #600 e também polidas com pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Em seguida, foram lavadas com água destilada e álcool etílico e então secas em ar quente, para evitar manchas.

Os ensaios foram realizados apenas para as amostras que apresentaram melhores respostas eletroquímicas durante um período de imersão de 3 horas em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos extratos, também foram realizadas micrografias para as amostras após polarização, para estas foi realizada a limpeza da peça com detergente neutro e água destilada após o ensaio eletroquímico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do substrato metálico

A composição química das amostras metálicas utilizadas em todos os ensaios é descrita na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química (% m/m) da liga de aço carbono ABNT 1020 determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X

<b>Elemento</b>	<b>Especificação do aço carbono ABNT 1020 (% m/m) (BRUNATTO, 2016)</b>	<b>Porcentagens determinadas no ensaio (% m/m)</b>
C	0,18 – 0,23	0,20
P <sub>máx</sub>	0,040	0,012
Mn	0,30 – 0,60	0,43
S <sub>máx</sub>	0,050	0,050
Fe	>99	99,3

A Tabela 4 comprova que as amostras utilizadas neste trabalho são de aço carbono ABNT 1020 quando se compara os teores dos elementos de liga especificados na literatura com os teores obtidos no ensaio, sendo 0,20% de C e 99,3% de ferro a composição da liga (BRUNATTO, 2016).

### 5.2 Caracterização dos extratos

#### 5.2.1 Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho obtidos para os extratos 0 e 70 são mostrados na Figura 14. É possível identificar vários picos e bandas de adsorção nos espectros, em que suas atribuições estão resumidas na Tabela 5.

Figura 14: Espectro de infravermelho para os Extratos 0 e 70 de Goji Berry

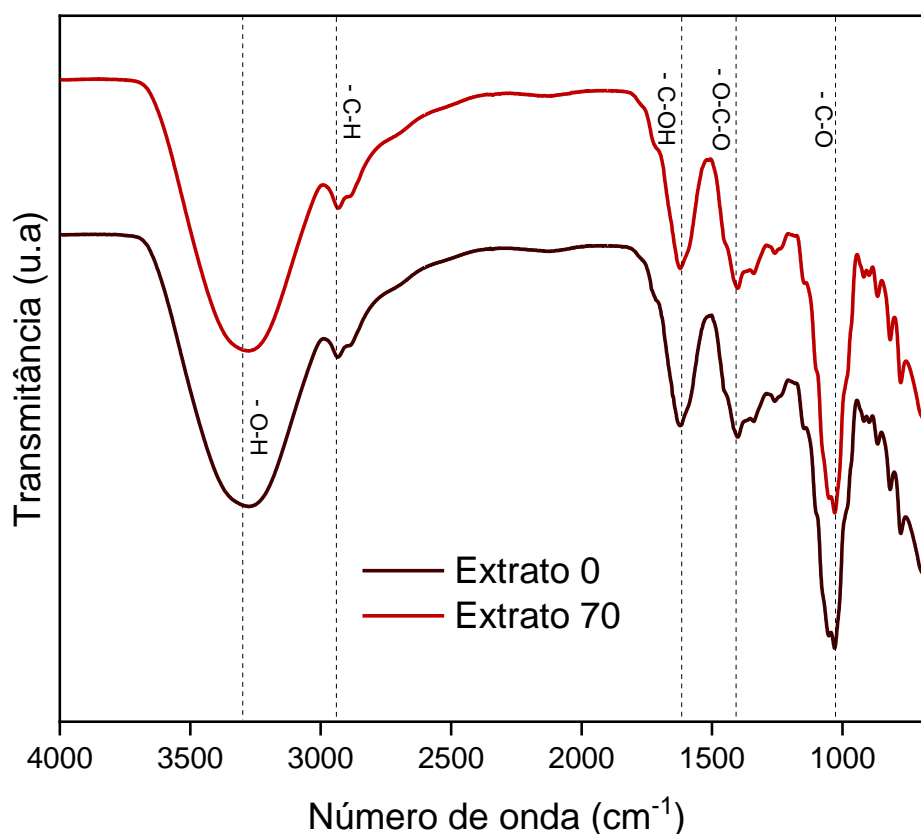


Tabela 5: Picos e bandas dos espectros de infravermelho dos extratos EXT0 e EXT70

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referência
3290	Deformação axial O-H	(AHMED SHARWANI et al., 2021)
2932	Deformação axial C-H de $\text{CH}_2$	(ABDEL-GABER et al., 2006; ROCHA et al., 2012)
2884 e 1260	Deformação angular de $\text{CH}_2$ do anel de piranose	(EL-HEFIAN; NASEF; YAHAYA, 2012)
1630	Deformação axial C=O	(ABU-DALO; OTHMAN; AL-RAWASDEH, 2012; ROCHA et al., 2012)

1400	Deformação axial de: C-O de ácido carboxílico ou de C-N de aromáticos	(TANG et al., 2023)
1340	Deformação angular O-C-O simétricas e assimétricas do grupo carboxilato	(SHARWANI et al., 2022)
1257	Deformação angular em C-N de aromáticos	(TANG et al., 2023)
1147	Estiramento C-O de álcool terciário	(NI et al., 2020)
1050	Estiramento C-O de álcool primário	(NI et al., 2020)
1025	Estiramento C-O de ésteres	(LIU et al., 2020)
920	Deformação angular O-H, devido a deformação angular fora do plano do C=O de ácido carboxílico	(TANG et al., 2023)
865 e 818	Deformação angular de C-H fora do plano em R'C=CHR	(WANG et al., 2019)
775	Deformação angular de 5 H adjacentes em anel aromático	(LIN et al., 2019)

Os espectros de FTIR não trazem muitas informações sobre a composição do extrato, mas determinam as funções orgânicas presentes nas amostras. O ensaio foi realizado a partir da remoção da linha de base do solvente. Pode-se observar que os espectros são idênticos, porém o EXT 0 é aquoso e o EXT 70 etanólico. Isso mostra que os picos em 1147 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  relacionados com a vibração de deformação axial de C-O em álcoois, é referente aos compostos derivados do GB e não tem relação com o solvente no espectro do EXT 70. Além disso foram obtidos picos relacionados com outras funções orgânicas que serão abordadas nas estruturas obtidas na CG-EM.

## 5.2.2 Cromatografia Gasosa

### 5.2.2.1 Extrato 0

Na Figura 15 é apresentado o cromatograma para o Extrato 0, foram identificados 35 compostos. Na Tabela 6 são apresentados os compostos cuja relação área/massa foi > 1%, juntamente com seu nome e respectiva estrutura química.

Figura 15: Cromatograma para o Extrato 0 de Goji Berry

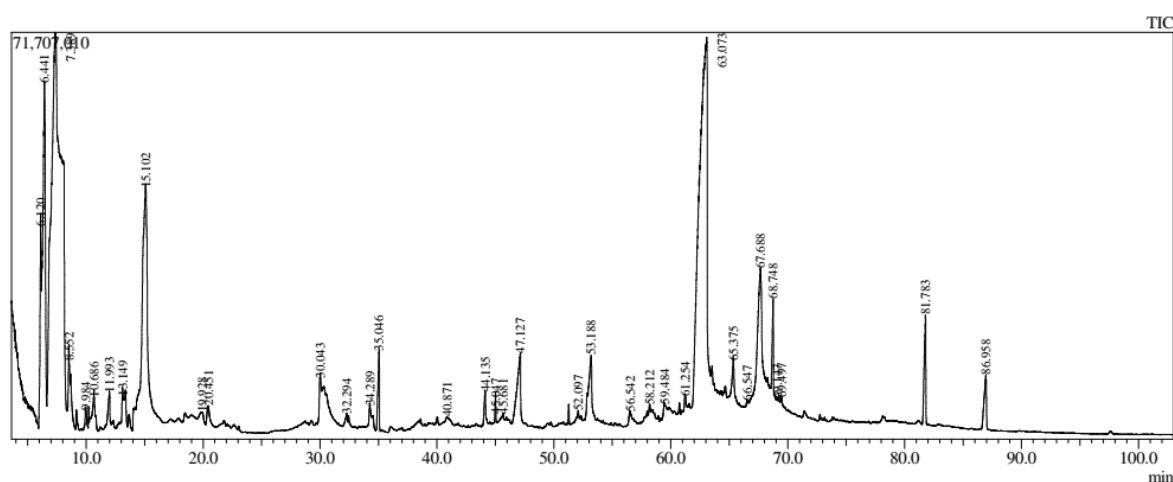

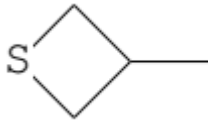
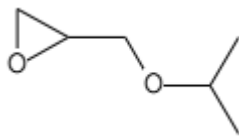
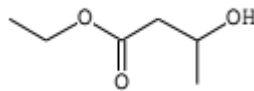
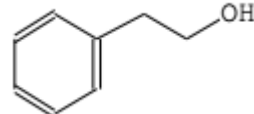
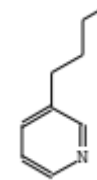
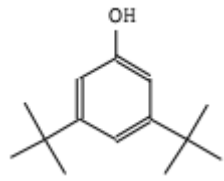
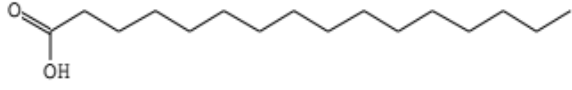
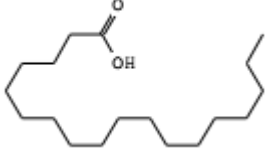
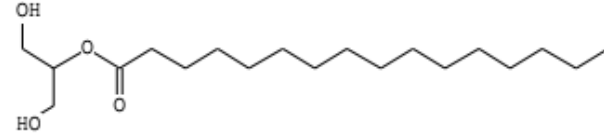
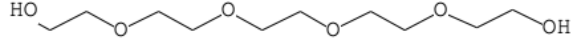
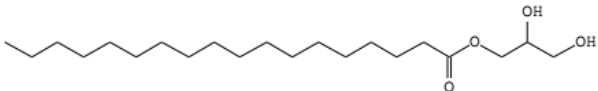
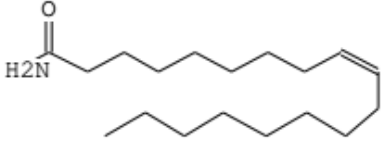
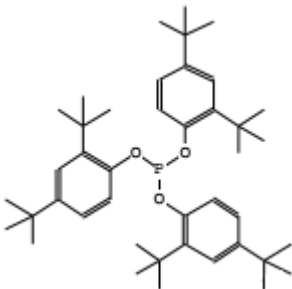


Tabela 6: Nome, relação área/massa e estrutura química dos principais compostos com potencial inibidor encontrados na CG-EM do Extrato 0 de Goji Berry

Nome	Relação área/massa (%)	Estrutura química
Epóxido de Isobutileno	1,93	
Tietano, 3-metil	6,38	

Oxirano,[1-metiletoxi]metil]	28,61	
Ácido butanóico,3-hidroxi-, éster etílico	1,67	
Álcool feniletílico	1,15	
Piridina, 3 – butil	8,51	
Fenol,3,5-bis(1,1 dimetiletil)	2,61	
Ácido n-hexadecanóico	1,83	
Ácido octadecanóico	1,65	
Ácido hexadecanóico, éster 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etílic	24,16	
Pentaetilenoglicol	1,86	

Ácido octadecanóico, éster 2,3-dihidroxi-propil	6,57	
9-Octadecenamida, (Z)-	1,54	
Fenol, 2,4-bis(1,1-dimetiletil), fosfito (3:1)	1,21	

Todos os compostos apresentados na tabela 6 podem atuar como inibidor de corrosão, pois em todos há a presença de heteroátomos na estrutura química.

VASCONCELOS et al., (2010) observaram a presença do oxirano [(1-metil etoxi) metil-] em vinho obtido através de jabuticabas, os autores relataram que este é um composto oriundo da fermentação da fruta. Como neste extrato há a presença do mesmo composto, ele pode ser derivado de outro composto original do fruto de GB.

O Álcool Feniletílico é um composto aromático com odor floral, amplamente encontrado em óleos essenciais de flores e frutas, é de extremo interesse industrial devido ao seu uso em cosméticos e em alimentos como o café solúvel. Pode ser utilizado como conservante em sabões devido à sua estabilidade em meio básico, também possui propriedades antimicrobianas e foi relatado como autoantibiótico produzido pelo fungo *Candida Albicans* (CARPINÉ, 2011; DE MARIA; MOREIRA, 2003; ESHKOL et al., 2009; LINGAPPA et al., 1969).

SAINS et al., (2019) estudaram a potência de compostos bioativos de *Moringa Oleífera* sobre o receptor anti-helmíntico *rodoquinol-fumarato redutase mitocondrial*, e relataram que o composto bioativo 3,5-bis (1,1-dimetiletil)-fenol



da *Moringa oleifera* tinha potencial como um novo composto anti-helmíntico e propriedades antifúngicas.

O ácido n-hexadecanóico foi detectado em CG-EM da planta *Celtis Ehrenbergiana*, os autores relacionam o ácido n-hexadecanóico com atividade anti-inflamatória que age inibindo a fosfolipase A2 (APARNA et al., 2012; PADILHA et al., 2018).

As propriedades antioxidante, anti-inflamatória e antifúngica estão relacionadas com a presença dos heteroátomos nas estruturas químicas, que no organismo agem na reação redox dos radicais livres doando um elétron para o radical o tornando estável, no metal os mesmos compostos podem realizar a adsorção na superfície e bloquear os processos corrosivos. (DE LOURDES PIRES BIANCHI; MARIA GREGGI ANTUNES, 1999).

#### 5.2.2.2 Extrato 70

Na Figura 16 é apresentado o cromatograma para o Extrato 70 de Goji Berry, foram identificados 35 compostos. Na Tabela 7 são apresentados os compostos cuja relação área/massa foi > 1%, juntamente com seu nome e respectiva estrutura química.

Figura 16: Cromatograma do Extrato 70 de Goji Berry

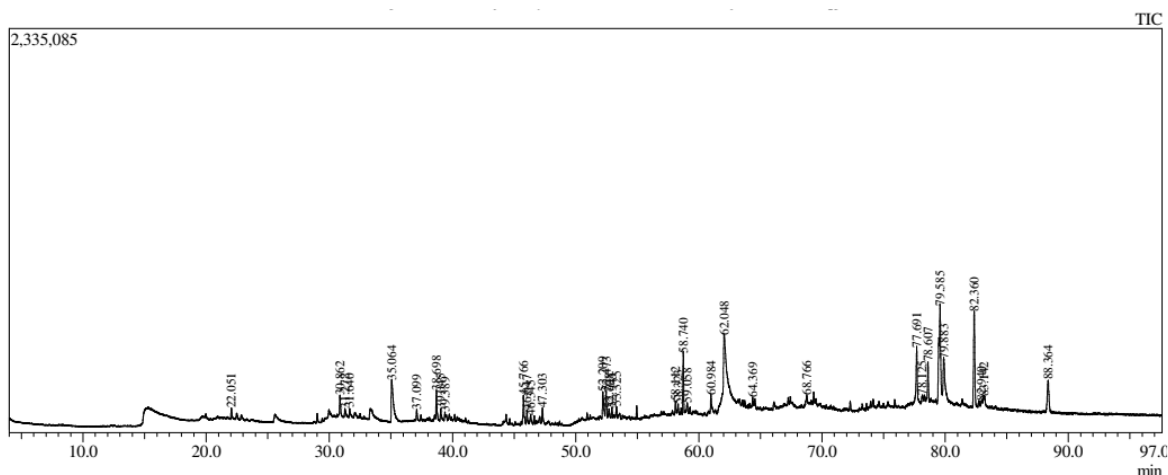

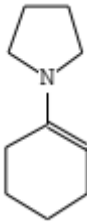



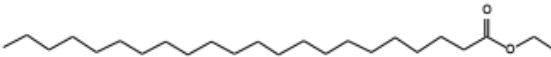

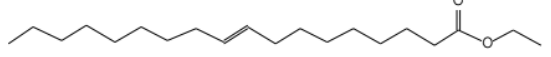
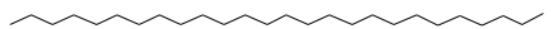

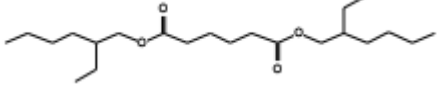

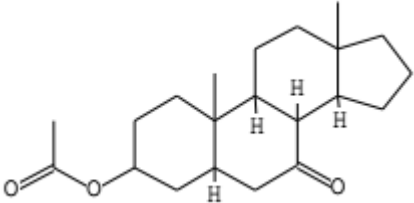
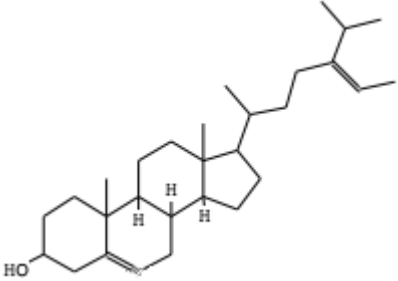
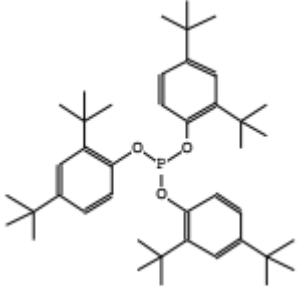
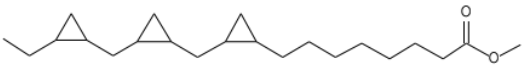
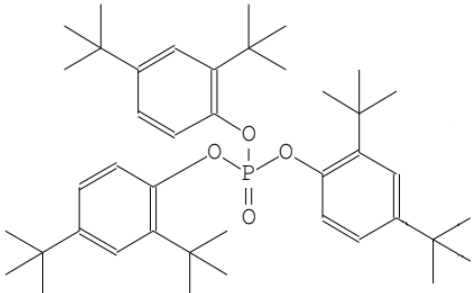


Tabela 7: Nome, relação área/massa e estrutura química dos principais compostos com potencial inibidor encontrados na CG-EM do Extrato 70 de Goji Berry

Nome	Relação área/massa (%)	Estrutura química
Heptadecano	1,51	
Pirrolidina, 1-(1-ciclohexen-1-il)	6,29	
Octadecano	2,21	
Pentadecano	1,04	
Heptadecano	2,47	
Éster etílico de ácido docosanóico	1,32	
Octacosano	2,79	
Éster etílico do ácido (E)-9-octadecenóico	2,37	
Hexacosano	1,02	
Heptadecano	1,46	
Ácido hexanodióico, éster bis(2-etilhexil)	3,69	
2 – metiloctosano	1,22	

1-Monopalmitina, derivado de 2TMS	1,75	
Ácido hexadecanóico, 2-hidroxi-1- (hidroximetil)etílico	13,34	
Ácido carbônico, eicosil prop-1-en-2-il éster	1,00	
3-Buten-2-ona, 4-(4- hidroxi-2,2,6-trimetil-7- oxabicyclo[4.1.0]hept-1- il)	5,02	
Estigmasterol	1,82	
2H-1-benzopirano, 3,4,4a,5,6,8a-hexahidro- 2,5,5,8a-tetrametil-, (2.alfa.,4a.alfa.,8a.alfa.)	2,89	

Androstan-7-ona, 3-(acetiloxi)-, (3.beta.,5.alfa.)	14,18	
Fucosterol	6,99	
Fenol, 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-, fosfito (3:1)	9,42	
Ácido ciclopropanooctanóico, 2-[[2-[(2-etilciclopropil) metil]ciclopropil]metil]-, éster metílico	1,41	
Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfato	4,09	

OKPARA (2013) analisou o extrato alcoólico de *Brachystegia eurycoma* (HARMS) por CG-EM e detectou diversos ésteres, dentre eles o éster etílico de ácido docosanóico; o mesmo observado no Ext-70 de GB. Também identificou o ácido n-hexadecanóico observado na CG-EM do Ext-0 de GB na tabela 6.

O estigmasterol extraído de folhas de *Ficus Hispida* já foi estudado como inibidor de corrosão do aço suave em HCl por MUTHUKRISHNAN et al. (2019). Foi alcançado 90% de eficiência de inibição da corrosão com 250 ppm do extrato, através das curvas de polarização os autores concluíram que o extrato contendo estigmasterol atua de forma mista, inibindo tanto as reações anódicas quanto as catódicas, com efeito pronunciado nas curvas catódicas. Já nas curvas de espectroscopia de impedância houve aumento da resistência a transferência de carga e diminuição da capacitância da dupla camada.

ANDANI et al.,(2017) sugeriram que o estigmasterol juntamente com o 1,2,4,5,7,8-hexatiano são os principais compostos provenientes do extrato de feijão fedorento (*Parkia speciosa Hassk*) e são responsáveis por bloquearem a corrosão do aço macio em NaCl a 0,5 e 2%.

O mesmo comportamento foi relatado por CHAHUL; DANAT; WUANA (2019) que estudaram o extrato alcoólico de *Colocasia esculenta* como inibidor da corrosão do aço carbono em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os autores atribuíram a eficiência da inibição à adsorção dos compostos fitoquímicos, principalmente  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol, na superfície metálica.

O fucosterol é relatado como um composto bioativo pertencente à classe dos esteróis, amplamente encontrado em macroalgas marinhas. Apresenta diversas atividades biológicas como anti-osteoartrítica, anticancerígena, antiinflamatória, antifotoenvelhecimento, imunomoduladora, hepatoprotetora, antineurológica, antioxidante, algicida, antiobesidade e antimicrobiana (LEE et al., 2003).

MEINITA et al., (2021) revisaram os estudos com fucosterol visando discutir as bioatividades, segurança e toxicidade de forma abrangente, o que é importante para a aplicação e desenvolvimento do fucosterol como composto bioativo nas indústrias nutracêutica e farmacêutica. Os autores concluíram que o fucosterol exibiu baixa toxicidade em linhas celulares animais, linhas celulares humanas e animais.

Como citado anteriormente os compostos orgânicos que apresentam propriedades bioativas, apresentam heteroátomos na sua estrutura, o que permite a interação com o aço carbono e inibe a corrosão. Há também a presença de

múltiplas ligações que geram uma densidade eletrônica na molécula facilitando o processo adsorptivo (RANI; BASU, 2012).

Ao comparar os cromatogramas EXT0 e EXT70 há uma diferença significativa devido aos compostos que foram extraídos em cada solvente. Apenas um composto em comum foi observado (Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato). Pode-se observar que alterando o solvente diferentes compostos são obtidos, na presença de etanol foram determinados muitos hidrocarbonetos, enquanto no extrato aquoso foram observados mais compostos com heteroátomos, como álcoois e ácidos carboxílicos.

Os picos e bandas dos espectros FTIR se relacionam com os compostos determinados nos cromatogramas dos EXT0 e EXT70. Como por exemplo o pico em  $3290\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à hidroxila das estruturas químicas de: Álcool fenilético, Fenol, 3,5-bis(1,1 dimetiletil), Ácido n-hexadecanóico e seus derivados, Estigmasterol e Fucosterol. As vibrações de C-H em  $\text{CH}_2$  ( $2932\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser observadas em todos os hidrocarbonetos (Heptadecano, Octadecano, Pentadecano, Octacosano e Hexacosano) e também demais compostos que apresentam este tipo de ligação. Em  $1630\text{ cm}^{-1}$  está associado à vibrações de deformação axial C=O presentes em Ácido n-hexadecanóico, Éster etílico do ácido (E)-9-octadecenóico, Ácido hexanodióico, éster bis (2-etilhexil), Androstan-7-ona, 3-(acetiloxi)-, (3.beta.,5.alfa.) As vibrações do grupo carboxilato R-C-O-C-R ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser observadas nas estruturas do Pentaetilenoglicol, 3-Buten-2-ona, 4-(4-hidroxi-2,2,6-trimetil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-il) e 2H-1-benzopirano,3,4,4<sup>a</sup>,5,6,8<sup>a</sup>-hexahidro-2,5,5,8<sup>a</sup>-tetrametil-, (2.alfa, 4a.alfa., 8a.alfa.). A ligação C-N da Pirrolidina, 1-(1-ciclo-hexen-1-il) está evidenciada em  $1257\text{ cm}^{-1}$ . Os picos em  $1147$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a presença da função álcool nas estruturas químicas determinadas na CG-EM e em  $1025\text{ cm}^{-1}$  com os compostos que possuem a função éster como o Éster etílico do ácido (E)-9-octadecenóico. Além disso os compostos com função de ácido carboxílico apresentam relação com o espectro FTIR em  $920\text{ cm}^{-1}$ . O Estigmasterol e Fucosterol apresentam os picos característicos da deformação angular C-H presente em  $\text{R}'\text{C}=\text{CHR}$  em  $865$  e  $818\text{ cm}^{-1}$ . Ainda os compostos aromáticos representam o pico em  $775\text{ cm}^{-1}$ , correspondente á deformação angular de 5 H ligados em anel aromático.

### 5.3 Ensaios em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>

#### 5.3.1 Ensaio gravimétrico

Os ensaios foram realizados nos períodos de 24 e 48 horas. Na tabela 8 encontram-se os respectivos dados de velocidade de corrosão e eficiência inibidora para cada sistema.

Tabela 8: Velocidade de corrosão e eficiência inibidora para amostras imersas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos extratos de goji berry, no período de 24 e 48 horas

Amostra	24 horas		48 horas	
	v <sub>corr</sub> (x10 <sup>-5</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	EI (%)	v <sub>corr</sub> (x10 <sup>-7</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	EI (%)
<b>Branco</b>	20,1	--	16,1	--
<b>EXT 0-15%</b>	2,71	86	4,64	71
<b>EXT 0-25%</b>	2,91	85	3,72	77
<b>EXT 0-50%</b>	1,40	93	2,09	87
<b>EXT 0-75%</b>	1,00	95	0,69	96
<b>EXT 30-15%</b>	9,73	52	7,56	53
<b>EXT 30-25%</b>	3,25	84	6,69	58
<b>EXT 30-50%</b>	0,84	96	0,99	94
<b>EXT 30-75%</b>	1,20	94	2,03	88
<b>EXT 50-15%</b>	3,18	84	3,85	76
<b>EXT 50-25%</b>	1,92	90	2,91	82
<b>EXT 50-50%</b>	1,19	94	1,33	92
<b>EXT 50-75%</b>	2,76	86	5,24	67
<b>EXT 70-15%</b>	0,37	98	1,16	93
<b>EXT 70-25%</b>	2,11	89	2,73	83
<b>EXT 70-50%</b>	0,75	96	1,10	93
<b>EXT 70-75%</b>	0,68	96	0,55	98
<b>EXT 100-15%</b>	5,52	72	15,69	3,1
<b>EXT 100-25%</b>	5,85	70	10,87	33
<b>EXT 100-50%</b>	6,87	65	1,11	93
<b>EXT 100-75%</b>	4,24	79	6,88	58

A amostra denominada Branco foi exposta somente ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e apresenta a maior taxa de corrosão tanto em 24 horas quanto em 48 horas, pois a corrosão está ocorrendo livremente, sem efeito de nenhuma substância inibidora que retarde este processo.

Em praticamente todos os sistemas observa-se que a velocidade de corrosão em 48 horas é maior do que em 24 horas, sendo que em alguns, este

aumento não é tão significativo. A dificuldade em trabalhar com inibidores de corrosão está na questão de se encontrar a melhor concentração para ser aplicado. Nos casos em que a taxa tem um grande aumento, praticamente dobrando o valor não são os sistemas adequados, visto que com o passar do tempo a corrosão está se tornando mais severa apesar de ser menor do que o branco.

Outra tendência observada é de que quanto maior a proporção do extrato menor foi a taxa de corrosão (de 15 a 50%), indicando que quanto maior a concentração do extrato maior é a eficiência na inibição. Porém ao compararmos os extratos quanto a sua proporção de etanol utilizado na extração, observa-se que para as amostras isentas de etanol (Extrato 0) e amostras com 70% de etanol (na etapa de extração) foram obtidas as melhores respostas em todas as diluições.

No caso do extrato 0, pode-se relacionar as menores taxas de corrosão diretamente aos compostos naturais presentes no extrato de GB, para ter uma boa eficiência do extrato é necessário que ocorra adsorção destes componentes da superfície metálica, no extrato 0 há em solução apenas as substâncias provenientes do GB, portanto ocorre adsorção direta das mesmas na superfície do aço carbono reduzindo significativamente o ataque corrosivo do ácido sulfúrico, o que confere eficiência de 96% após 48 horas.

Para o extrato 70, determinou-se eficiência de 98% após 48 horas, o mesmo mecanismo de adsorção pode ser relacionado, porém dentre as substâncias do GB há também moléculas de etanol que se adsorvem à superfície e conseqüentemente aumentam a resistência do metal contra a corrosão gerada pelo ácido. Outros sistemas com presença de etanol não seguiram a mesma tendência, mostrando que a proporção etanol/substâncias do GB não apresentaram interações suficientes para alcançarem elevada eficiência. O que pode ocorrer nestes casos é uma competição por espaços na superfície, enquanto que com extrato 0 e extrato 70 as interações entre os compostos favorece a adsorção.

MATOS et al. (2018) observaram que aumentando a concentração de extrato ácido de malte de cevada, a taxa de corrosão do aço inox AISI 304 diminui, aumentando a eficiência de inibição. Os autores atrelaram tal comportamento com modelo de Bockris-Devanathan-Müller, o qual descreve que o processo de



adsorção em solução aquosa pode ser considerado como um processo de substituição entre os compostos orgânicos na fase aquosa e moléculas de água na superfície do eletrodo.

Para as amostras com Extrato 0 e Extrato 70 foram realizados ensaios de perda de massa nos tempos de 12, 24 e 48 horas. Na Tabela 9 encontram-se os dados de velocidade de corrosão e EI nessas condições.

Tabela 9: Velocidade de corrosão e eficiência de inibição para amostras na ausência e presença de extratos de Goji Berry em imersão por 12, 24 e 48 horas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Amostra	12 horas		24 horas		48 horas		
	C (g L <sup>-1</sup> )	$V_{\text{corr}}$ ( $\times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	EI (%)	$V_{\text{corr}}$ ( $\times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	EI (%)	$V_{\text{corr}}$ ( $\times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	EI (%)
<b>Branco</b>	--	30,61	--	20,1	--	16,1	--
<b>EXT0-15%</b>	0,75	5,42	82	2,71	86	4,64	71
<b>EXT0-25%</b>	1,25	2,03	93	2,91	85	3,72	77
<b>EXT0-50%</b>	2,50	1,46	95	1,40	93	2,09	87
<b>EXT0-75%</b>	3,75	0,47	98	1,00	95	0,69	96
<b>EXT70-15%</b>	0,75	2,88	91	0,37	98	1,16	93
<b>EXT70-25%</b>	1,25	2,00	93	2,11	89	2,73	83
<b>EXT70-50%</b>	2,50	2,31	93	0,75	96	1,10	93
<b>EXT70-75%</b>	3,75	0,99	97	0,68	96	0,55	98

A Tabela 9 mostra que com o aumento do período de imersão a velocidade de corrosão do branco diminui, isto pode estar relacionado com a camada passiva gerada pelos produtos de corrosão formados na superfície metálica. Na presença dos extratos o comportamento é alterado, em que a velocidade de corrosão observada é menor do que o branco para todos os sistemas que possuem substâncias orgânicas no meio corrosivo. A eficiência inibidora aumenta quando se compara em 12 e 24hrs de imersão, porém com 48hrs a eficiência reduz, o que pode ser atrelado à dessorção dos compostos da superfície do aço carbono.

### 5.3.2 Isotermas de adsorção

A interação entre o inibidor e a superfície do aço-carbono pode ser descrita por isotermas de adsorção, de acordo com as equações (5) a (9). Foram realizados ajustes dos dados da tabela 9 para diferentes isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich, Temkin, Flory-Huggins e de El-Awady) de acordo com as Equações 1 a 6 (relembradas abaixo), os parâmetros obtidos através dos ajustes estão resumidos na Tabela 10. Na Figura 17 são apresentados os gráficos dos ajustes (MATOS et al., 2018).

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (4)$$

$$\text{Langmuir: } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

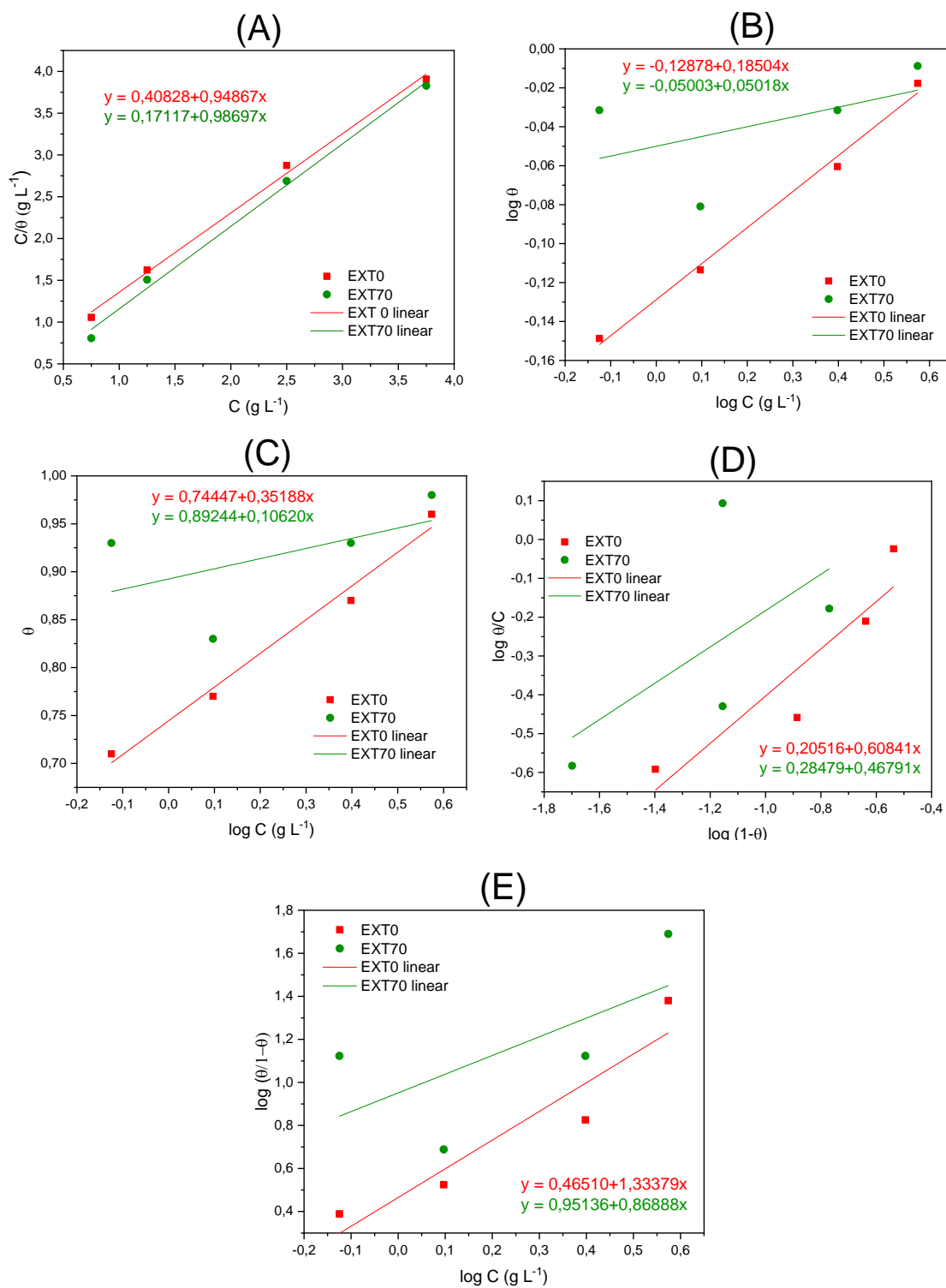
$$\text{Temkin: } \theta = \left(-\frac{2,303}{2a}\right) \log K + \left(-\frac{2,303}{2a}\right) \log C \quad (7)$$

$$\text{Flory – Huggings: } \log \frac{\theta}{1-\theta} = \log K + x \log(1 - \theta) \quad (8)$$

$$\text{El-Awady: } \log \frac{\theta}{1-\theta} = \log K + y \log C \quad (9)$$

Onde C é a concentração, K é a constante de adsorção, 1/n é o expoente de Freundlich, a é o parâmetro lateral de interação entre moléculas adsorvidas, x é o número de água adsorvida moléculas substituídas por moléculas inibidoras, e y é o número de moléculas adsorvidas em um local ativo.

Figura 17: Gráficos de verificação das isotermas de adsorção para os extratos 0 e 70 de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin, (D) Flory-Hugging e (E) El-Awady



Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros de ajuste linear das isotermas de adsorção para os extratos 0 e 70 de Goji Berry.

Tabela 10: Parâmetros de ajuste linear das isotermas de adsorção para os extratos 0 e 70 de Goji Berry

Isoterma	EXT 0		EXT 70	
	R <sup>2</sup>	Y=a+bx	R <sup>2</sup>	Y=a+bx
<b>Langmuir</b>	0,998	0,40826+0,94887x	0,997	0,17117+0,98697x
<b>Freundlich</b>	0,997	-0,12878+0,18504x	0,513	-0,05003+0,05018x
<b>Temkin</b>	0,992	0,74447+0,35188x	0,525	0,89244+0,10620x
<b>Flory-Huggins</b>	0,922	0,20516+0,60841x	0,603	0,28479+0,46791x
<b>El-Awady</b>	0,943	0,46510+1,33379x	0,658	0,95136+0,86888x

Para o EXT0 os modelos de isotermas ajustados que apresentaram um bom coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) foram Langmuir, Freundlich e Temkin, enquanto o EXT70 se adequou apenas à isoterma de Langmuir. O valor de R<sup>2</sup> obtido para o modelo de isoterma de Langmuir, foi de 0,998 para o EXT0 e 0,997 para o EXT70, o coeficiente angular ficou próximo de 1 para ambos, conforme o modelo prevê. O modelo de isoterma de Langmuir admite que as moléculas de inibidor se adsorvem em monocamada, sem que haja a interação entre moléculas de extrato. Entretanto, é um modelo ideal (VALBON et al., 2019).

Os bons coeficientes de correlação observados para os modelos de Freundlich e Temkin para o EXT0 (0,997 e 0,992, respectivamente) devem ser considerados. O modelo de Freundlich admite que o fator 1/n (Equação 3) próximo de zero é característica de uma superfície heterogênea; o valor obtido para os dados ajustados do EXT0 é de 0,18504; sugerindo que o extrato se adsorve na superfície metálica em um mecanismo com moléculas heterogêneas. A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento devido a interações entre as moléculas adsorvidas (a>0, atração; a<0, repulsão). O valor de a obtido na presença do extrato 0 é positivo, o que sugere uma interação atrativa entre as

moléculas adsorvidas, podendo haver a formação de uma segunda camada de moléculas adsorvidas (MATOS et al., 2019; SANTOS; CARDOSO, 2019).

As constantes de adsorção (K) obtidas a partir do ajuste da isoterma de Langmuir foram 2,44942 e 5,84215 L mg<sup>-1</sup> para os extratos EXT0 e EXT70, respectivamente (MU'AZU et al., 2023; SANTOS; CARDOSO, 2019; VALBON et al., 2019).

TORRES et al., (2016) observaram constantes de adsorção de 0,1127 e 0,0296 L mg<sup>-1</sup> para extratos da semente de mamão papaia via infusão e extração ácida, respectivamente, aplicados como inibidor da corrosão do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

A hipótese é de que as moléculas dos extratos se adsorvam na superfície deslocando as moléculas de água e formem um filme protetor. O aço carbono quando sofre corrosão apresenta superfície carregada positivamente, portanto pode ocorrer atração de espécies carregadas negativamente como os compostos determinados pela CG-EM dos extratos, que possuem heteroátomos como O, S, N e P em sua estrutura química. Com o acúmulo de moléculas adsorvidas pode ainda ocorrer a atração eletrostática com outras substâncias do extrato e assim formar multicamadas de moléculas adsorvidas, que tende a crescer de acordo com o aumento da concentração do extrato (MU'AZU et al., 2023).

O cálculo de  $\Delta G_{ads}$  é um parâmetro termodinâmico importante para a avaliação da magnitude da interação da superfície metálica e inibidor, porém neste caso não foi possível a realização, pois a natureza química das espécies adsorvidas não são conhecidas e nem suas massas molares. De acordo com ZHUO (2022) só pode-se calcular a energia livre de Gibbs para adsorção quando se utiliza apenas um composto como inibidor da corrosão, portanto tal relação matemática não pode ser aplicada para cálculo de  $\Delta G_{ads}$  de extratos de produtos naturais, pois há uma mistura de compostos provenientes do extrato que podem estar sendo adsorvidos na superfície.

### 5.3.3 Ensaio eletroquímicos

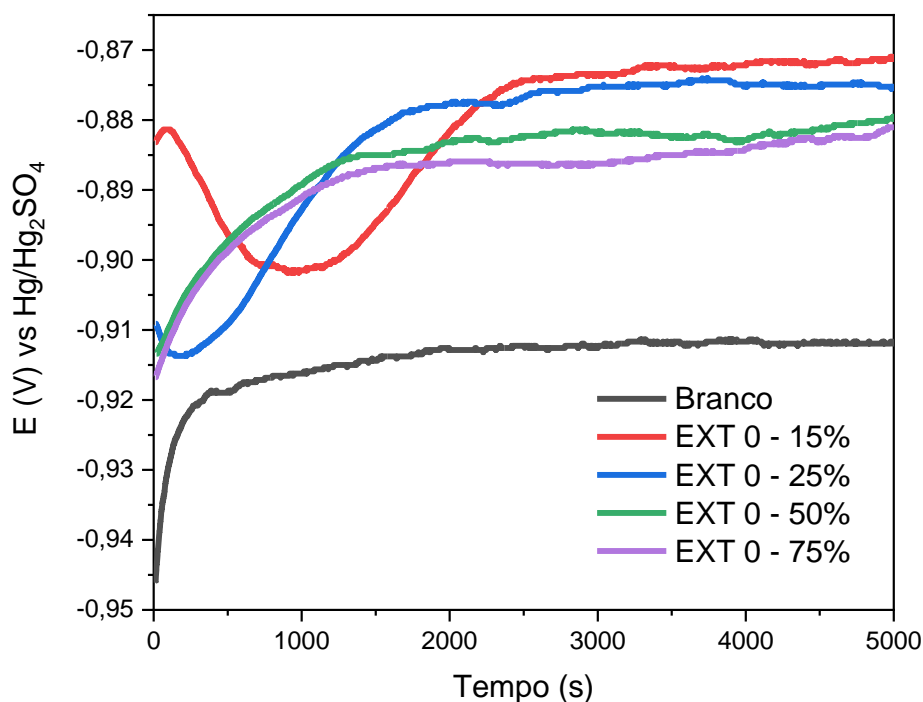
Os ensaios eletroquímicos foram realizados para as amostras contendo os extratos 0 e 70, visto que estes sistemas apresentaram as melhores respostas no ensaio gravimétrico, com EI de 96 e 98%, respectivamente.

### 5.3.3.1 Extrato 0

#### 5.3.3.1.1 Potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  são apresentadas na Figura 18.

Figura 18: Potencial de circuito aberto em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de extratos 0 de GB



O ensaio branco foi realizado apenas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para fins comparativos. A curva da amostra Branco demonstra que a estabilização ocorre na ordem  $-0,92 \text{ V}$  e com um tempo de  $1800 \text{ s}$ . Para as amostras na presença de extrato, o potencial tem início em valores mais negativo e nota-se a estabilização após  $2500 \text{ s}$  na ordem de  $-0,88 \text{ V}$ , sugerindo que nestas condições o aço carbono está com a superfície mais nobre, menos reativo, devido a este deslocamento para valores de potencial mais positivos.

A estabilização do potencial ocorre na mesma ordem de  $-0,88 \text{ V}$  para todas as amostras, embora seja pequena a variação do potencial, são observados valores mais nobres na presença de GB, indicando ação inibidora anódica. No entanto, há mudança no tempo de atividade da superfície metálica, demonstrando que há

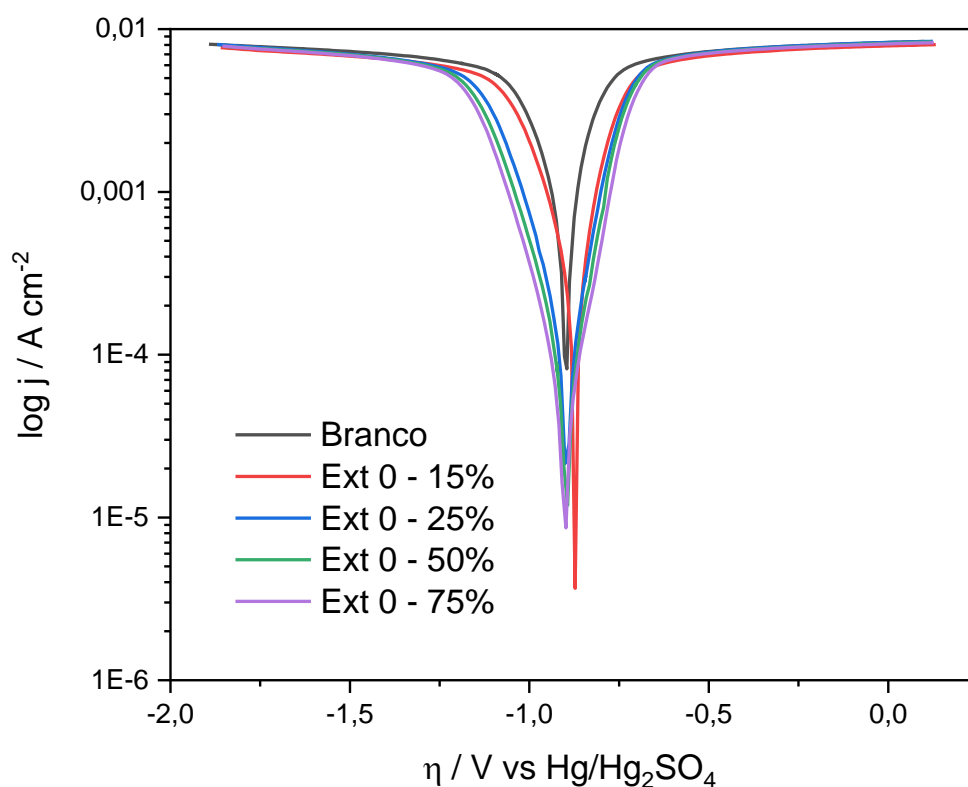
interação entre a superfície e as moléculas inibidoras (RODRIGUES; ANDRADE; AGOSTINHO, 1998a).

Pode ser destacado que potencial de circuito aberto, para as amostras com inibidores apresentaram um potencial de estabilização mais positivo, indicando uma superfície mais nobre com maior resistência à corrosão assim como foi demonstrado com os ensaios de perda massa. A adsorção das moléculas que constituem o extrato determinaram a maior resistência contra a corrosão na presença dos inibidores.

#### 5.3.3.1.2 Polarização potenciodinâmica

Na Figura 19 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para as amostras na presença e ausência de extrato.

Figura 19: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato de GB, obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$



Observa-se que para a região catódica foram medidos menores valores de densidade de corrente para as amostras na presença do extrato, do que para o branco, isso demonstra que o extrato de GB está atuando como inibidor catódico.

O mesmo é observado na região anódica, em que para as amostras na presença do extrato foram medidos os menores valores de densidades de corrente do que o branco, isto sugere que nesta região o extrato está agindo como inibidor anódico, ou seja, está retardando a oxidação metálica. Um comportamento tipicamente ativo foi observado para todos os sistemas, pois a densidades de corrente medidas estavam acima de  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup> e, não foi medida uma densidade de corrente limite nesta região. Apesar do comportamento ser ativo, mesmo na presença dos inibidores, os extratos podem ser utilizados com agentes de proteção para decapagem ácida, pois as taxas de corrosão medidas foram menores.

Na região de sobretensões da ordem de -1,5 V e 1,5 V há a formação de uma densidade de corrente limite com valores elevados da ordem de  $10^{-3}$  A cm<sup>-2</sup>. Esta densidade de corrente pode estar relacionada, na região catódica, com o processo de redução de hidrogênio e, na região anódica aos processos de oxidação do metal. As densidades de corrente limite medidas são determinadas por processos difusionais que são dificultados em sobretensões maiores. Adicionalmente, é possível observar, uma polarização catódica e anódica, na presença de inibidores, pois as densidades de corrente limite são geradas em sobretensões mais catódicas e mais anódicas, indicando que para a mesma densidade de corrente medida é necessária uma sobretensão maior na presença dos extratos.

O mesmo foi relatado por Teixeira *et al.* (2015) ao empregarem extrato de *Camellia Sinensis* como inibidor da corrosão do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, as curvas de polarização apresentadas pelos autores demonstram diminuição das densidades de corrente anódica e catódica para todas as concentrações estudadas e a eficiência de inibição aumenta com a concentração.

Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de GB em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$

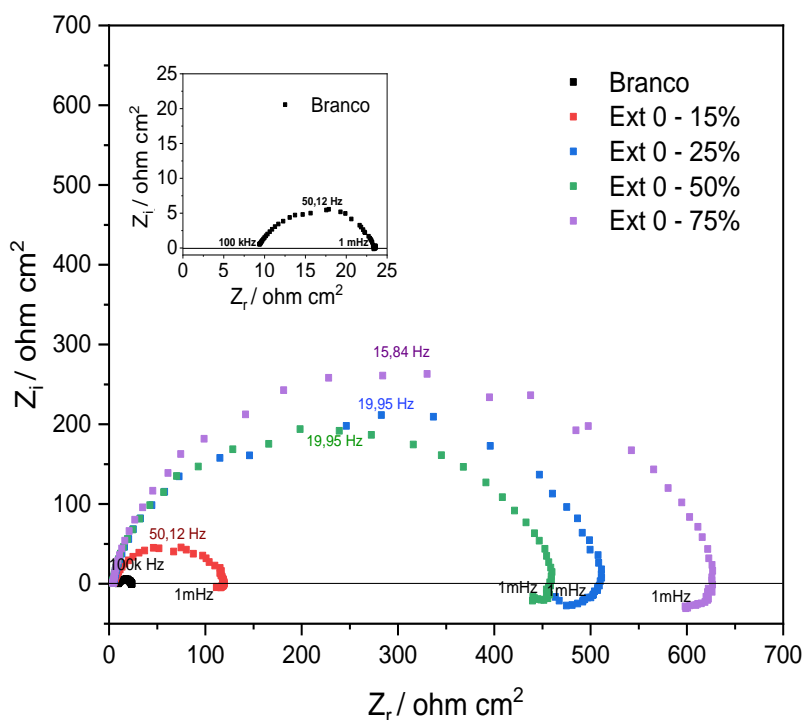
Amostra ( $\text{V V}^{-1}$ )	$J_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$EI'$ (%)
Branco	555	-903	-
EXT0 – 15%	211	-876	62
EXT0 – 25%	90	-895	84
EXT0 – 50%	95	-897	83
EXT0 – 75%	64	-888	88

A Tabela 11 mostra que houve diminuição das densidades de corrente de corrosão em todas as diluições estudadas, e a  $EI'$  aumenta com a concentração de extrato, obtendo 88% para o EXT0 -75%, estes resultados corroboram com o observado nos ensaios de perda de massa

### 5.3.3.1.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de diagrama de Nyquist estão apresentados na Figura 20.

Figura 20: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato 0 de GB



Na ausência de extrato o diagrama apresenta apenas um arco capacitivo bem definido, proveniente dos processos de transferência de carga na superfície do metal e à capacitância da dupla camada elétrica, este arco é característico de eletrodos sólidos e pode ser atribuído à rugosidade da superfície das amostras durante o processo de corrosão. Na presença dos extratos de Goji Berry o comportamento observado é o mesmo, porém, em baixas frequências as amostras apresentam características de arcos indutivos, que são relacionados com adsorção ou corrosão acentuada, porém a segunda opção é inviável uma vez que na presença dos extratos a amplitude do arco é maior, proporcionando maior resistência a estes sistemas, sendo assim, o arco indutivo presente nos diagramas indicam o processo de adsorção dos compostos do extrato na superfície metálica.

A interseção do semicírculo com o eixo real em frequências mais altas corresponde ao valor da resistência ôhmica da solução ( $R_s$ ), e o diâmetro do arco capacitivo corresponde ao valor da resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ). A capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) foi calculada utilizando a equação 14 (MUTHUKRISHNAN et al., 2019).

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R_{tc}} \quad (14)$$

Onde  $f_{m\acute{a}x}$  representa a frequência onde a componente imaginária da impedância é máxima.

Na tabela 12 são apresentados os parâmetros eletroquímicos para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença dos extratos de Goji Berry em  $H_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>.

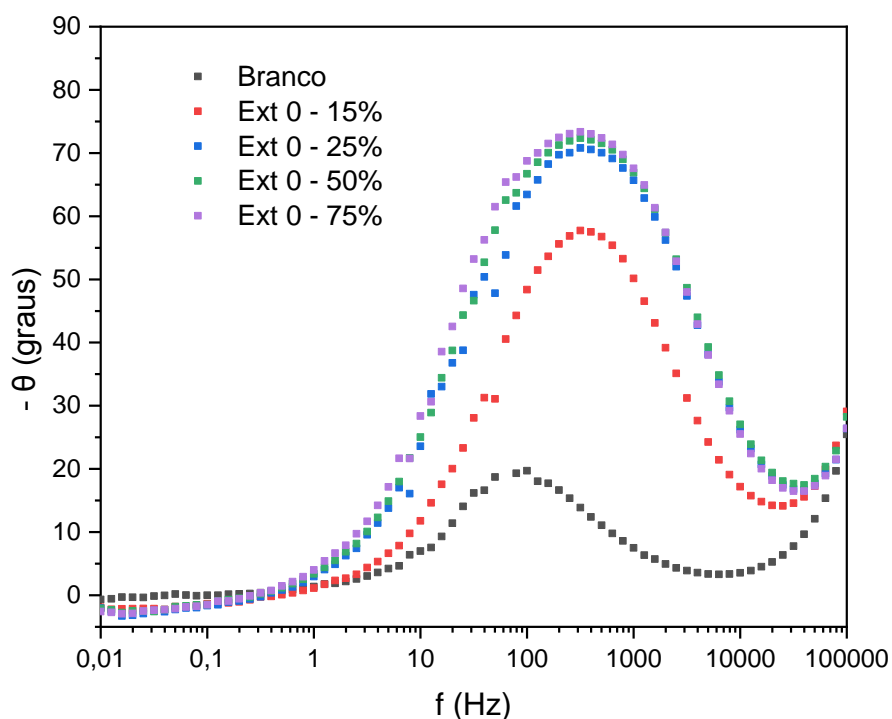
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em  $H_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>

<b>Amostra (V V<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R_s</math> (<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>R_{tc}</math> (<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>f_{m\acute{a}x}</math> (Hz)</b>	<b><math>C_{dl}</math> (<math>\mu</math>F cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>El'' (%)</b>
Branco	9,00	23,54	50,12	135	-
EXT0 – 15	4,50	118,03	50,12	27	80
EXT0 – 25	4,63	459,48	31,62	11	94
EXT0 – 50	3,74	512,12	25,11	12	95
EXT0 – 75	4,56	626,15	15,84	16	96

Para o aço carbono ABNT 1020 na ausência de extrato o valor calculado de  $C_{dl}$  foi de  $135 \mu F cm^{-2}$ , a Tabela 12 mostra que com a adição de extrato o valor de  $C_{dl}$  diminuem enquanto há um aumento dos valores de  $R_{tc}$ . Isto demonstra que a superfície metálica apresenta menos área ativa para ocorrerem os processos corrosivos devido à adsorção de moléculas orgânicas provenientes do extrato de Goji Berry. A eficiência de inibição determinada a partir dos dados da impedância comprovam a tendência de que quanto maior a concentração de extrato, maior é o efeito inibidor na superfície do aço.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de diagrama de ângulo de fase de Bode estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Diagrama de ângulo de fase de Bode para o aço carbono em  $H_2SO_4$   $0,5 mol L^{-1}$  na ausência e presença de extrato 0 de GB



A Figura 21 indica que a amostra de aço carbono imersa apenas em  $H_2SO_4$   $0,5 mol L^{-1}$  apresenta apenas uma única constante de tempo associada ao processo de transferência de carga, este comportamento não se altera para as amostras na presença dos extratos, porém, quando adicionado o extrato de Goji Berry à solução ocorre o aumento no ângulo de fase, sugerindo que estas amostras se encontram mais protegidas da corrosão. Sendo a amostra Ext GB- 75% a mais

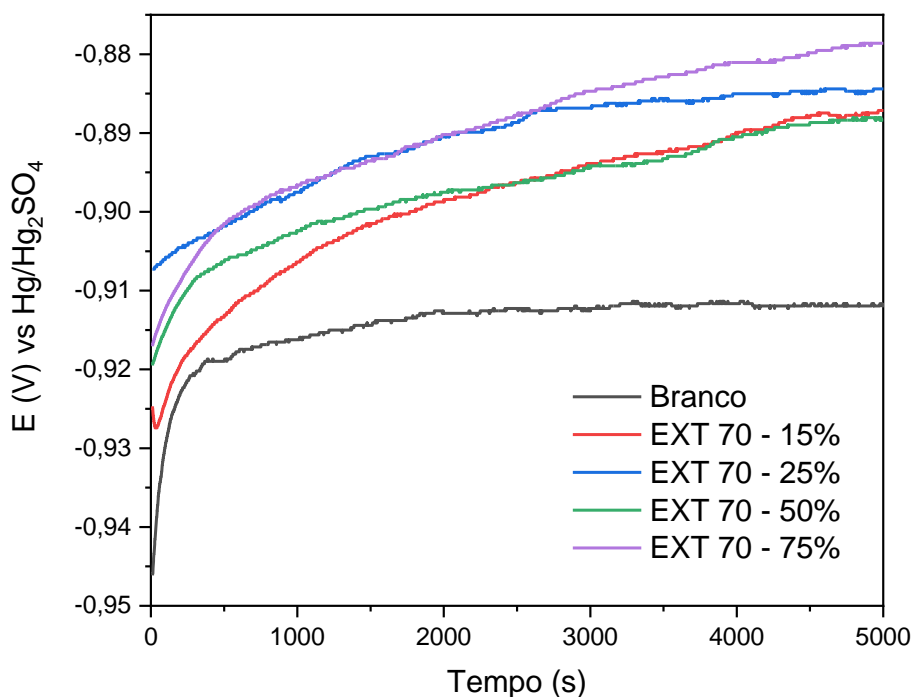
resistente. Corroborando com os resultados dos ensaios de perda de massa e polarização.

### 5.3.3.2 Extrato 70

#### 5.3.3.2.1 Potencial de Circuito Aberto

A Figura 22 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para o aço carbono ABNT 1020 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em que se nota um maior tempo para a estabilização quando o metal está na presença de extrato inibidor, devido a interação da superfície metálica com as moléculas orgânicas provenientes do extrato.

Figura 22: Potencial de circuito aberto para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato 70 de GB



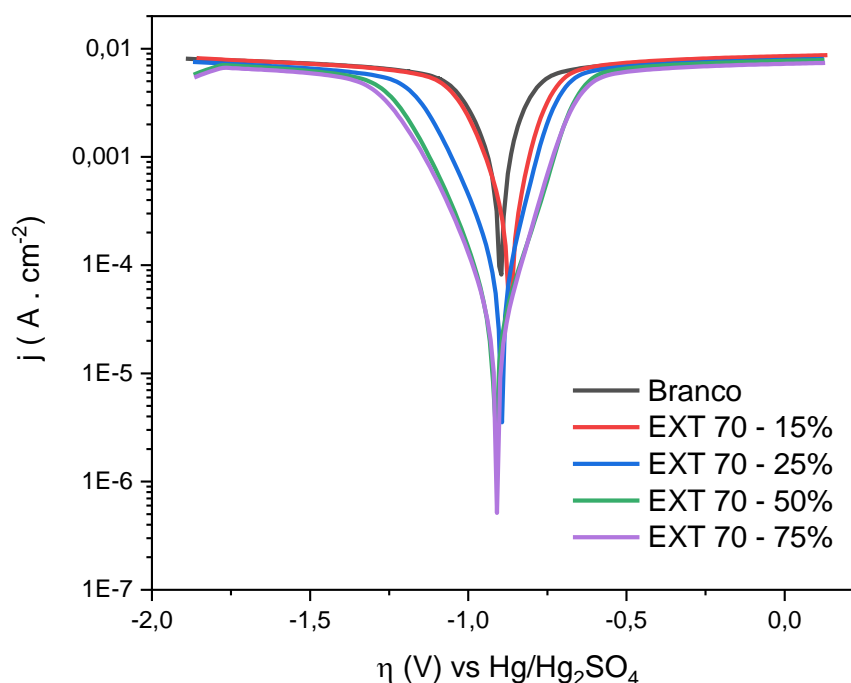
Para a amostra branco o potencial de circuito aberto (ECA) estabiliza na ordem de  $-0,92\text{V}$ , observa-se um deslocamento do valor de potencial para valores mais positivos para as amostras na presença do extrato, o que sugere um efeito inibidor do extrato. Todas as amostras na presença do extrato apresentam ECA na

mesma magnitude, o PCA não é um ensaio para determinação da amostra mais eficiente, servindo para monitoramento da estabilização da formação da dupla camada elétrica.

### 5.3.3.2.2 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para as amostras na ausência e presença de EXT70 são apresentadas na Figura 23.

Figura 23: Curvas de polarização para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato 70 de GB, obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$



O desempenho do EXT70 é semelhante ao EXT0, em que tanto na região catódica quanto na anódica, as amostras na presença de extrato apresentaram menores valores de densidade de corrente, sugerindo efeito de inibidor misto do extrato de GB, reduzindo a corrosão do aço carbono.

Foram medidos valores de densidade de corrente acima de  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  em todos os sistemas, indicando comportamento ativo. Porém na presença dos extratos as taxas de corrosão são menores e proporcionais com a concentração de inibidor.

Pode ser observada a formação de uma densidade de corrente limite, na região de sobretensões da ordem de -1,5 V e 1,5 V, com valores da ordem de  $10^{-3}$  A  $\text{cm}^{-2}$ . Na região catódica a densidade de corrente limite pode ser devido à reação de redução de hidrogênio na superfície, enquanto na região anódica é relacionada ao processo corrosivo do aço carbono. E de semelhante modo ao EXT 0 aqui também pode ser observada uma polarização tanto catódica quanto anódica, nas curvas com extratos, pois para uma mesma densidade de corrente é necessária uma sobretensão mais elevada na presença dos extratos.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos através da extrapolação de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extrato 70 de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Tabela 13: Parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extrato 70 de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$

<b>Amostra (V <math>\text{V}^{-1}</math>)</b>	<b><math>J_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (mV)</b>	<b><math>E_i'</math> (%)</b>
Branco	555	-903	--
EXT70 – 15%	221	- 867	60
EXT70 – 25%	94	- 892	83
EXT70 – 50%	29	- 909	95
EXT70 – 75%	19	- 911	97

A  $E_i'$  é diretamente proporcional à concentração de extrato e consequentemente indiretamente à densidade de corrente, variando de 60 – 97% com concentrações de 15 a 75% de extrato, para a amostra EXT70-75% a eficiência foi de 97%, reduzindo a densidade de corrente de 555 para 19  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . O valor de  $E_i$  observado para a mesma amostra nos ensaios gravimétricos foi de 96% em 24h de imersão.

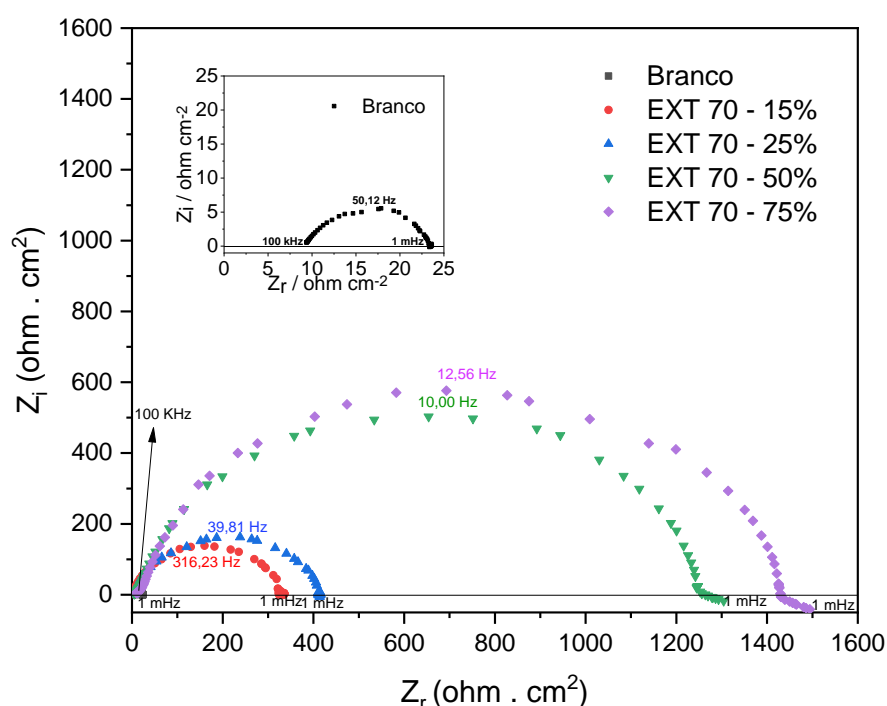
Ao utilizar extratos de casca de alho como inibidor da corrosão do aço carbono em  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA et al., (2012) relataram eficiência de 90% para 400 ppm de extrato nas curvas de polarização. Os autores também relataram que houve diminuição das densidades de corrente tanto anódicas quanto catódicas com diminuição da evolução de hidrogênio e

dissolução metálica, eles atrelaram o comportamento à presença dos compostos orgânicos que se adsorvem na superfície do metal.

### 5.3.3.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 24 são apresentadas as curvas de impedância na forma de diagrama de Nyquist para as amostras na ausência e presença de EXT70 de GB.

Figura 24: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato 70 de GB



Na Figura 24 o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  apresenta apenas um arco capacitivo referente aos processos de transferência de carga, as amostras na presença de extrato seguem o mesmo comportamento, porém com o aumento da concentração do extrato é observada maior resistência ao processo de transferência de carga, visto que há o aumento dos diâmetros dos arcos. Há também a presença de arcos indutivos relacionados com o processo adsorptivo do inibidor na superfície do metal.

Na Tabela 14 estão reunidos os dados eletroquímicos coletados da impedância eletroquímica, a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) foi calculada com a equação 14, já citada anteriormente.

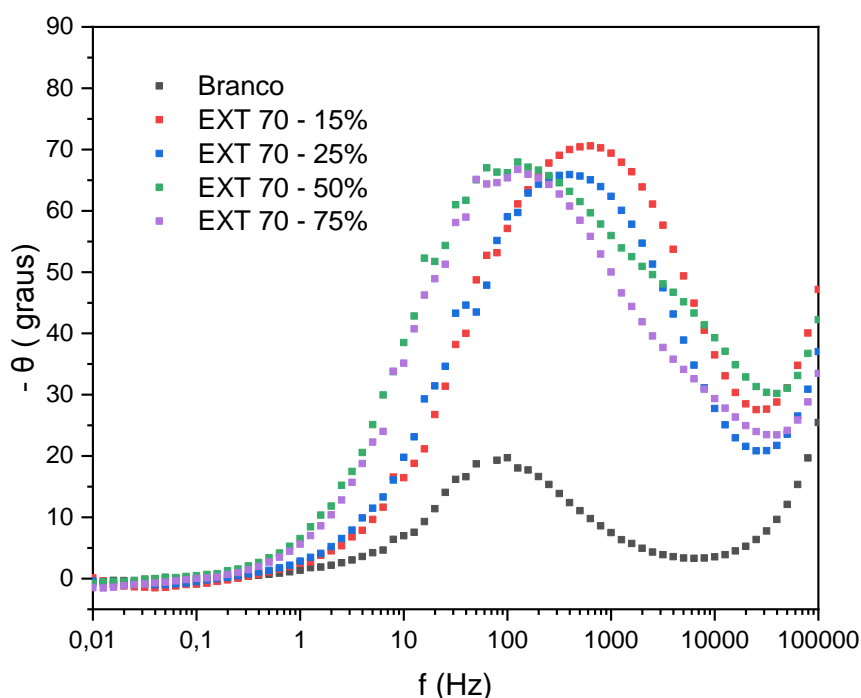
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Amostra ( $\text{V V}^{-1}$ )	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{\text{max}}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$EI''$ (%)
Branco	9,00	23,54	50,12	135	--
EXT70 – 15	2,67	325,91	316,23	1,54	80
EXT70 – 25	4,67	413,39	39,81	9,67	94
EXT70 – 50	4,59	1265,35	10,00	1,26	95
EXT70 – 75	9,66	1433,77	12,56	8,84	96

Para a amostra branco o valor de  $C_{dl}$  foi de  $135 \mu\text{F cm}^{-2}$ , enquanto que para as amostras na presença dos extratos o valor é reduzido atingindo  $8,84 \mu\text{F cm}^{-2}$  para EXT70-75. A  $EI''$  aumenta de acordo com a adição de extrato ao meio corrosivo variando de 80 a 96%. A  $R_{tc}$  também aumenta na presença do inibidor indicando que os processos corrosivos estão sendo depreciados devido à adsorção dos compostos do extrato na superfície do metal.

Os resultados de impedância na forma de diagrama de ângulo de fase de Bode estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Diagrama de ângulo de fase de Bode para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de extrato 70 de GB





O diagrama de Bode apresenta apenas uma constante de tempo, estando de acordo com o diagrama de Nyquist, cuja constante está relacionada com os processos de transferência de carga na superfície. Observa-se um deslocamento da constante para maiores ângulos de fase nas amostras na presença do extrato, indicando que estas amostras estão menos suscetíveis à corrosão, sendo a amostra EXT70 - 75 a mais resistente, pois foi a que obteve maior deslocamento.

WAN et al. (2022) ao utilizarem folhas de Samaúma contra a corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  também observaram a formação de um apenas um arco capacitivo relacionado aos processos de transferência de carga, o diâmetro do arco aumentava de acordo com a concentração do extrato adicionado. O diagrama de ângulo de fase apresentou apenas uma constante de tempo, a eficiência de inibição variou de 58% a 95% com a adição do extrato de Samaúma em sinergismo com KI aos ensaios. Quando empregaram apenas extrato vegetal a eficiência foi de 88%.

#### **5.4 Ensaios em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$**

##### **5.4.1 Ensaios eletroquímicos**

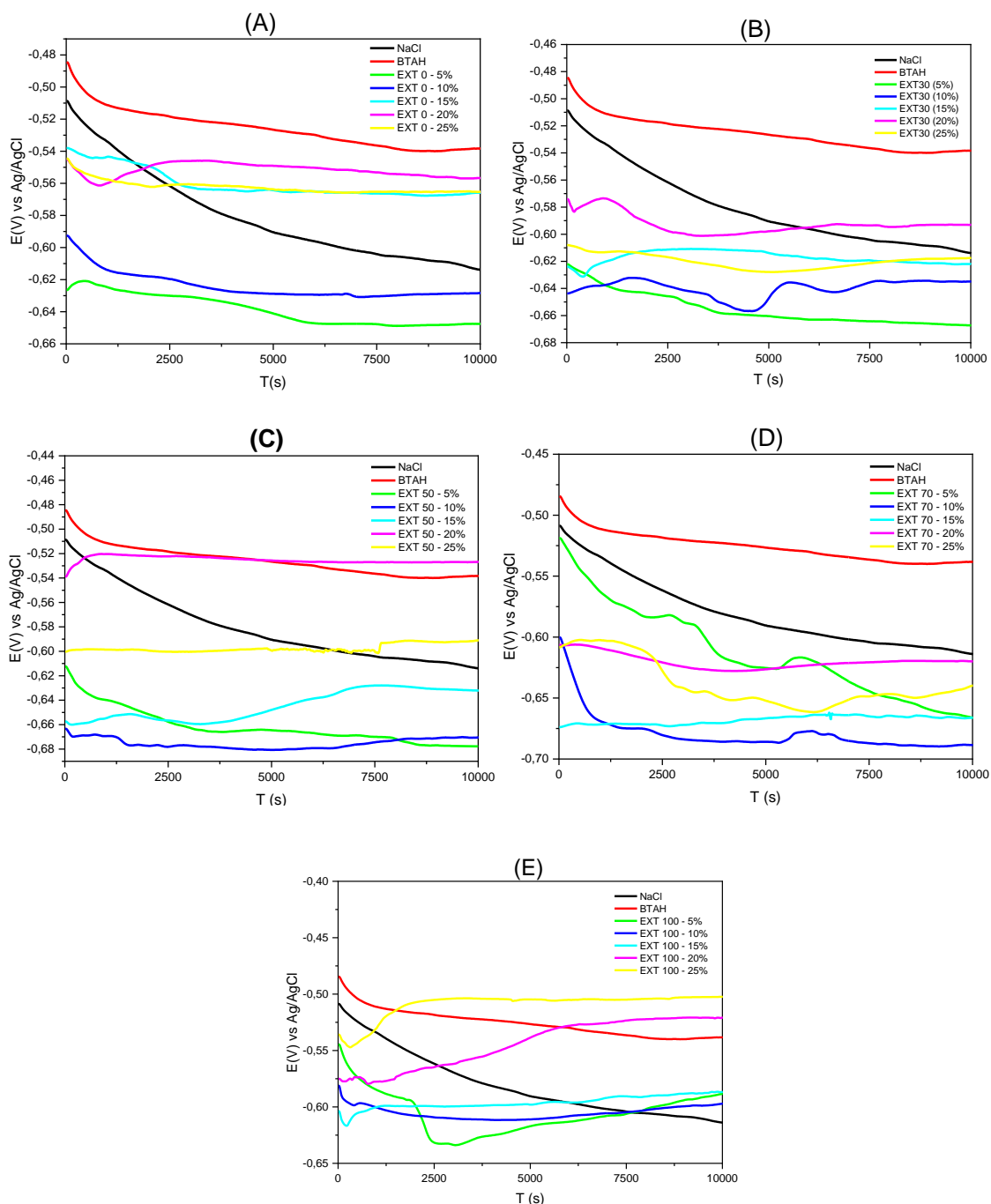
Nesta seção inicialmente serão apresentados de modo compilado os resultados eletroquímicos para as amostras na ausência e presença de extrato de Goji Berry em  $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao final da seção serão reunidos os melhores resultados e discutidos mais profundamente.

##### *5.4.1.1 Potencial de Circuito Aberto*

Na Figura 26 encontram-se as curvas de potencial de circuito aberto para todos os sistemas estudados na presença e ausência de extrato de Goji Berry.

Figura 26: Curvas de potencial de circuito aberto, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>;

(----) Branco, (---) BTAH, (---) 5%, (---) 10%, (---) 15%, (---) 20% e (---) 25%



O valor do potencial de circuito aberto (ECA) para a amostra branco, exposta somente à NaCl 0,5 molL<sup>-1</sup>, foi de -627 mV, quando se compara à amostra com BTAH o valor obtido para o ECA foi de -554 mV, ou seja, ocorre um deslocamento do potencial para valores mais positivos, indicando que nesta condição o aço

carbono ABNT 1020 está mais protegido da corrosão (RODRIGUES; ANDRADE; AGOSTINHO, 1998a).

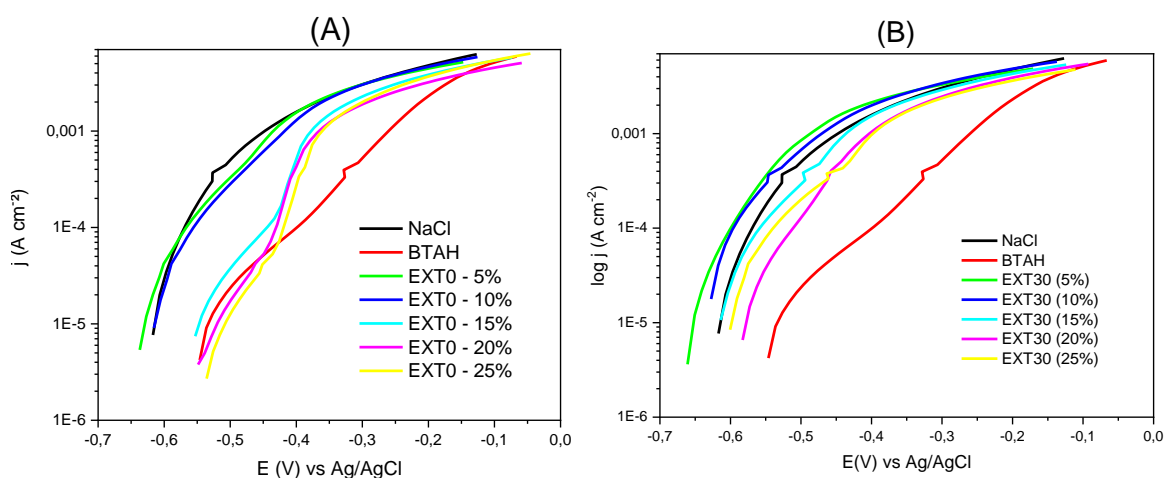
Já para as curvas dos sistemas na presença dos extratos de GB, observa-se que os valores de potencial seguem uma tendência de serem mais positivos conforme aumenta a concentração do extrato, ou seja, para amostras mais diluídas ocorre em vários casos catálise do processo corrosivo, o que indica ação inibidora catódica, porém com o aumento da concentração dos extratos as amostras apresentaram valores de  $E_{\text{corr}}$  mais nobres, sugerindo nestes casos ação inibidora anódica. De acordo com esse comportamento pode-se propor que o extrato de GB apresenta ação inibidora do tipo misto.

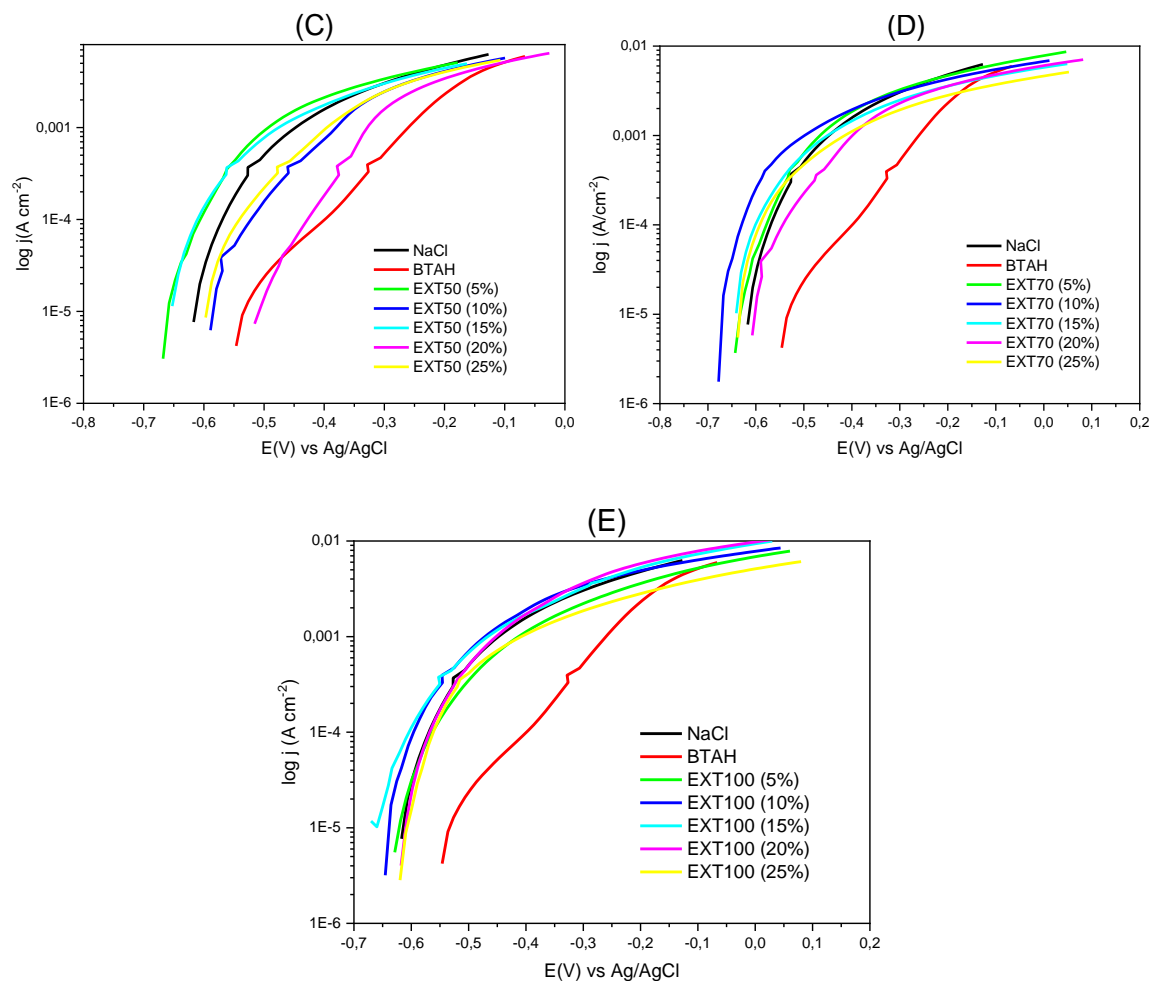
MATOS et al. (2019) relataram deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais positivos ao aplicar um extrato aquoso de resíduo agroindustrial contra a corrosão do aço inox AISI 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 5.4.1.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica

As curvas de Polarização Potenciodinâmica anódica na presença e ausência dos extratos em  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  são apresentados na Figura 27.

Figura 27: Curvas de Polarização Potenciodinâmica anódica, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidas com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ; (----) Branco, (---) BTAH, (---) 5%, (---) 10%, (---) 15%, (---) 20% e (---) 25% de Goji Berry





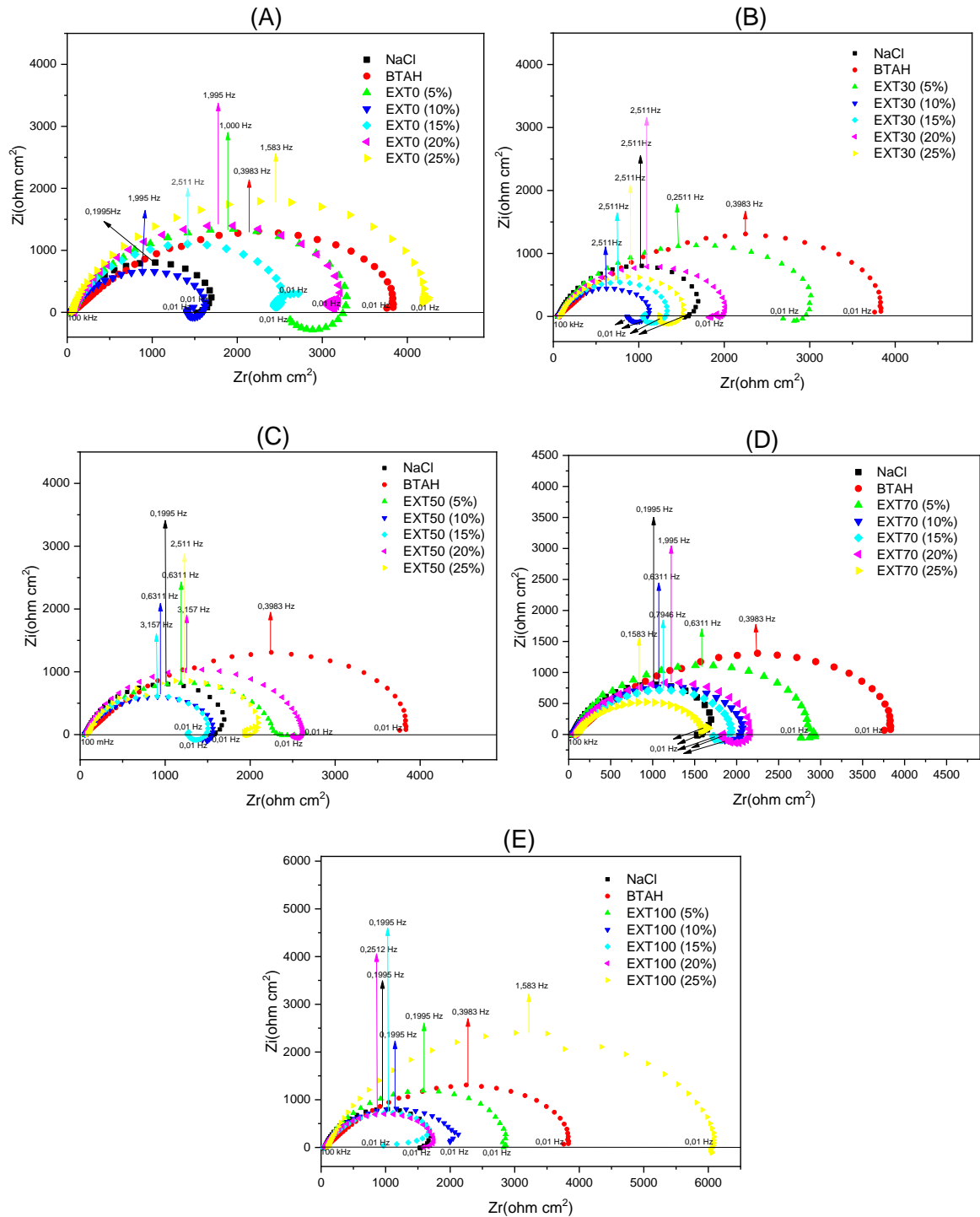
Pode-se observar nas curvas de PPA que ocorre o deslocamento da densidade de corrente para valores menores quando se adiciona os extratos ao meio corrosivo, isto demonstra que o processo está sendo alterado com a presença dos compostos orgânicos do GB. Com exceção do extrato 0, todos os demais sistemas com menor concentração do extrato (5 e 10%) apresentaram maior densidade de corrente para um mesmo sobrepotencial, este comportamento é alterado com a adição de mais extrato ao meio corrosivo que promove diminuição mais acentuada da densidade de corrente em alguns casos (EXT0-25%, EXT30-20%, EXT50-20%, EXT70-20% e EXT100-25%), sugerindo que nestas condições o aço carbono encontra-se mais protegido dos processos oxidativos.

Na presença de BTAH a densidade de corrente é a menor medida em quase todos os sistemas, com exceção dos EXT0-25 e EXT50-20 que apresentaram resposta superior que o BTAH.

### 5.4.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist encontram-se na Figura 28.

Figura 28: Diagramas de impedância na forma de nyquist, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 DE Goji Berry, em NaCl 0,5 molL<sup>-1</sup>; (----) Branco, (---) BTAH, (---) 5%, (---) 10%, (---) 15%, (---) 20% e (---) 25% V/V de Goji Berry



Os diagramas de Nyquist apresentam um arco capacitivo, indicando que apenas um processo está ocorrendo. Para alguns sistemas há a presença de um arco indutivo em baixas frequências relacionado ao processo de adsorção dos inibidores na superfície do aço. A adição de extrato de GB promove o aumento da  $R_{tc}$  quando comparado ao Branco, indicando que o metal está mais protegido da corrosão nestes casos, nas condições EXT0-25%, EXT30-20%, EXT50-20%, EXT70-20% e EXT100-25% está ocorrendo uma melhor interação na interface metal/solução e os compostos orgânicos do GB se adsorvem de forma mais eficiente formando uma película mais protetora nestes casos.

A Tabela 15 mostra os parâmetros eletroquímicos em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

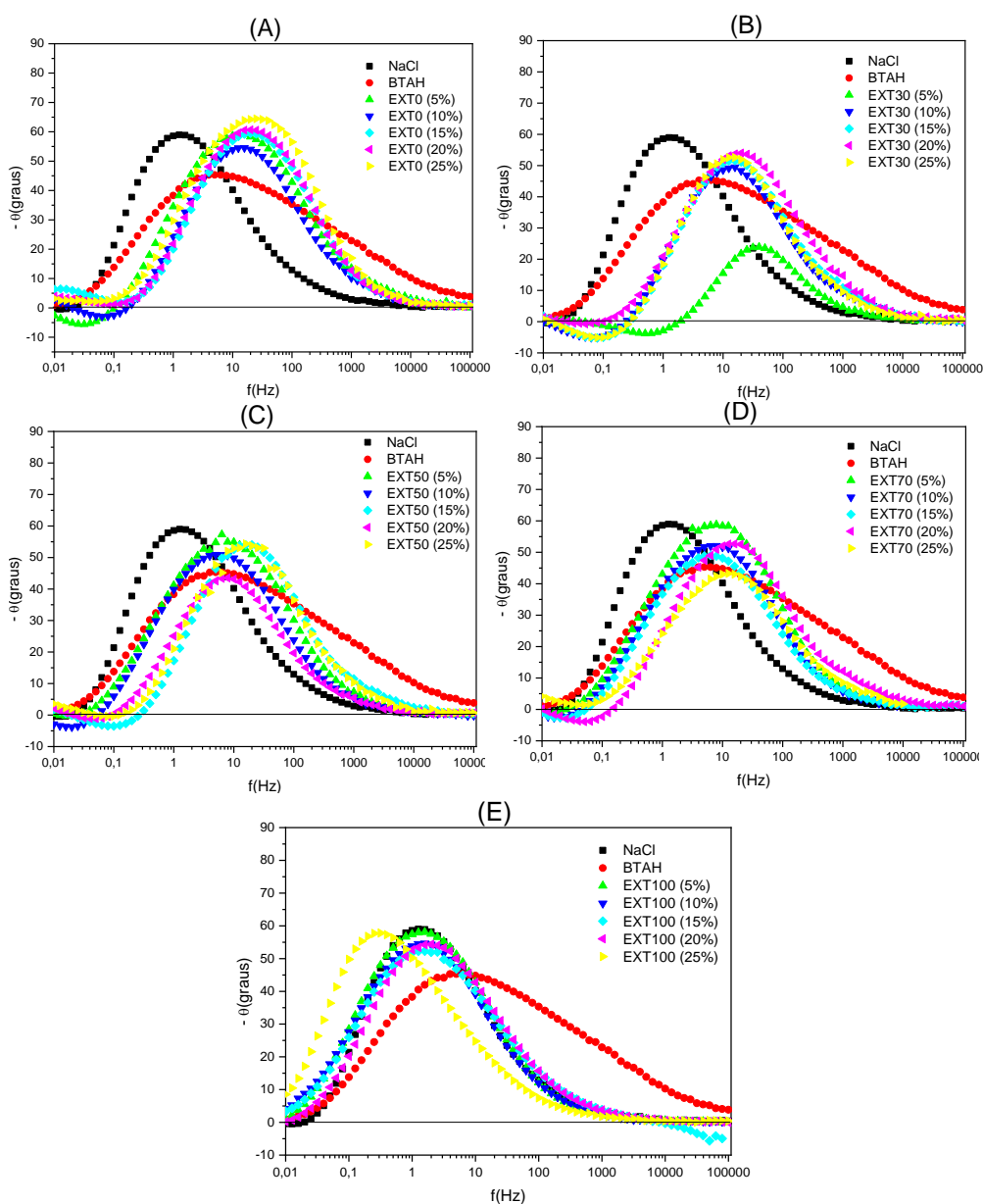
Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos obtidos dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos extratos de GB

Amostra (V V <sup>-1</sup> )	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu$ F cm <sup>-2</sup> )	EI'' (%)
Branco	47,07	1579,63	0,1995	505,04	--
BTAH	49,17	3831,92	0,3983	104,28	59
EXT0-5%	60,67	3255,52	1,00	48,88	52
EXT0-10%	54,39	1592,18	1,995	50,10	0,79
EXT0-15%	66,95	2474,06	2,511	25,62	36
EXT0-20%	74,27	3127,88	1,995	25,50	50
EXT0-25%	56,49	4155,17	1,583	24,19	62
EXT30-5%	55,44	2961,54	0,2511	214,02	47
EXT30-10%	60,67	1119,34	0,2511	566,25	-41
EXT30-15%	63,64	1325,43	0,2511	478,21	-19
EXT30-20%	68,02	1988,66	0,2511	318,72	21
EXT30-25%	75,32	1512,68	0,2511	419,01	-4
EXT50-5%	53,55	2347,48	0,6311	107,43	33
EXT50-10%	57,53	1553,48	0,6311	162,34	-2
EXT50-15%	63,81	1478,16	3,157	34,10	-7
EXT50-20%	47,07	2619,50	3,157	19,26	40
EXT50-25%	86,83	2007,49	2,511	31,57	21
EXT70-5%	53,53	2910,29	0,6311	86,65	46
EXT70-10%	69,04	2046,19	0,6311	123,25	23
EXT70-15%	80,55	1919,62	0,7946	104,34	18
EXT70-20%	74,07	2146,62	1,995	37,16	26
EXT70-25%	97,28	1574,40	1,583	63,85	-0,33
EXT100-5%	68,11	2846,87	0,1995	280,23	45
EXT100-10%	65,33	1990,59	0,1995	400,77	21
EXT100-15%	50,04	978,61	0,1995	815,21	-61
EXT100-20%	55,62	1654,19	0,2512	383,01	4,5
EXT100-25%	102,86	6066,29	1,583	16,57	74

Na Tabela 15 observa-se que algumas amostras apresentaram valores negativos de  $E_i''$ , demonstrando que ocorre catálise do processo corrosivo, há uma variação muito grande da  $E_i''$  para os sistemas, e não seguem nenhuma tendência, o maior valor atingido foi de 74% para a amostra EXT100-25% seguido de 62% para a amostra EXT0-25%.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode são apresentados na Figura 29.

Figura 29: Diagramas de ângulo de fase de Bode, em (A) EXT0, (B) EXT30, (C) EXT50, (D) EXT70 e (E) EXT100 de Goji Berry, em NaCl 0,5 molL<sup>-1</sup>; (----) Branco, (---) BTAH, (- - -) 5%, (- - -) 10%, (- - -) 15%, (- - -) 20% e (- - -) 25% V/V de Goji Berry

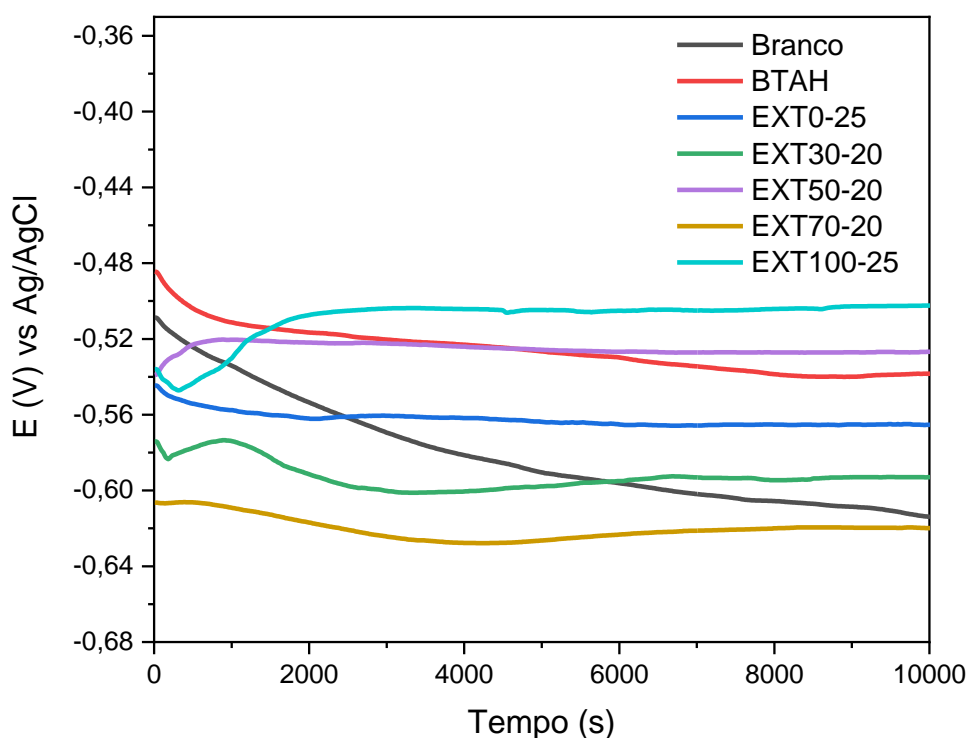


Os diagramas de ângulo de fase de Bode apresentaram apenas uma constante de tempo, relacionada ao processo de transferência de carga assim como observado no diagrama de nyquist. Em alguns sistemas ocorre o deslocamento desta constante para maiores valores de ângulo de fase, indicando que nestas condições o aço se encontra mais protegido da corrosão.

A seguir serão apresentados os dados das melhores respostas em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Para estas mesmas amostras foi realizado o estudo da superfície antes e após a exposição aos extratos por Microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 30 mostra as curvas de potencial de circuito aberto para as melhores respostas de cada extrato e BTAH em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

Figura 30: Potencial de Circuito aberto para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>



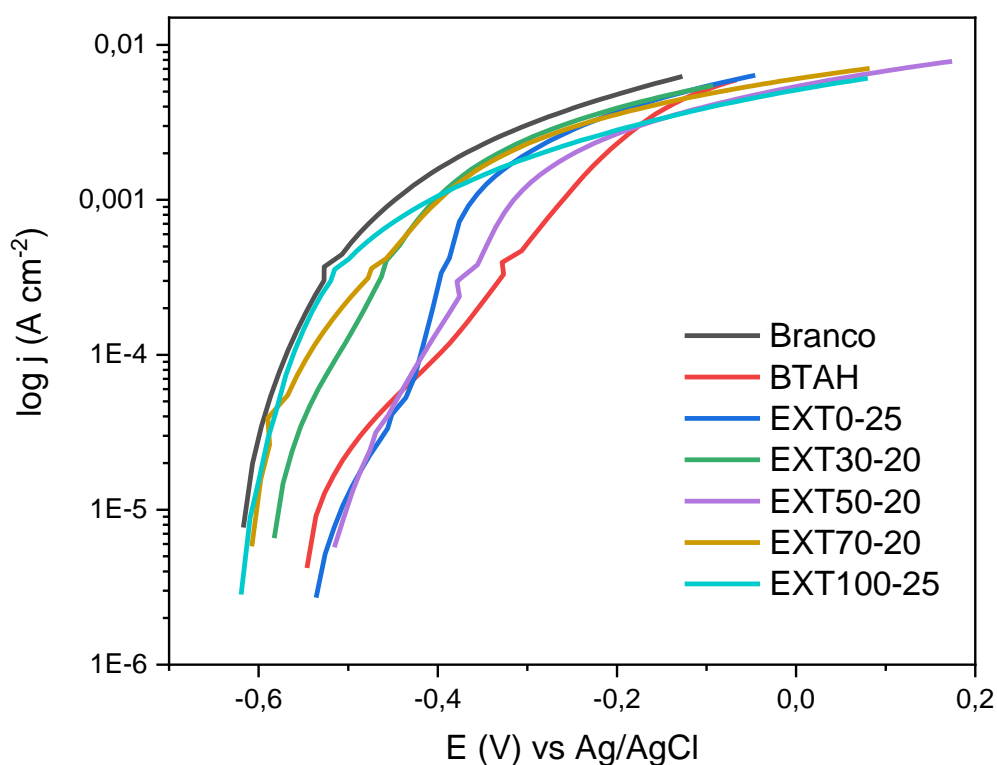
Na Figura 30 a amostra Branco apresentou ECA de -615mV, há deslocamento do potencial para valor mais positivo na presença de BTAH sugerindo que a superfície está mais nobre neste meio, as amostras na presença do extrato de Goji Berry também apresentaram deslocamento para potenciais mais



positivos, sendo mais evidente nas amostras EXT100-25 e EXT50-20 (-505 e -527mV, respectivamente), que se comparadas ao BTAH apresentaram melhor desempenho na inibição da corrosão em circuito aberto.

Na Figura 31 são exibidas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, obtidas com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>



Na Figura 31 as amostras na presença de extratos apresentaram menores valores de densidade de corrente anódica do que a amostra Branco, isto indica que o processo de degradação metálica está ocorrendo de forma mais branda quando há a presença dos compostos orgânicos derivados do Goji Berry. Na presença de BTAH ocorre um deslocamento para menor densidade de corrente em comparação ao branco, observa-se que as amostras EXT50-20 e EXT0-25 apresentaram um desempenho melhor do que o BTAH, pois é necessária uma sobretensão maior para estas amostras.

Obviamente há diferença nas eficiências de um extrato para outro, como demonstrado na Tabela 16 que apresenta os parâmetros cinéticos obtidos da extrapolação de Tafel para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos obtidos da extrapolação de Tafel para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

Amostra (V V <sup>-1</sup> )	$j_{corr}$ em -0,5 V ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$E_{corr}$ (mV)	El'' (%)
Branco	486	- 615	--
BTAH	23,2	- 548	95
EXT0-25%	12,2	- 529	97
EXT30-20%	123	- 584	75
EXT50-20%	9,9	- 513	98
EXT70-20%	223	- 609	54
EXT100-25%	413	- 613	15

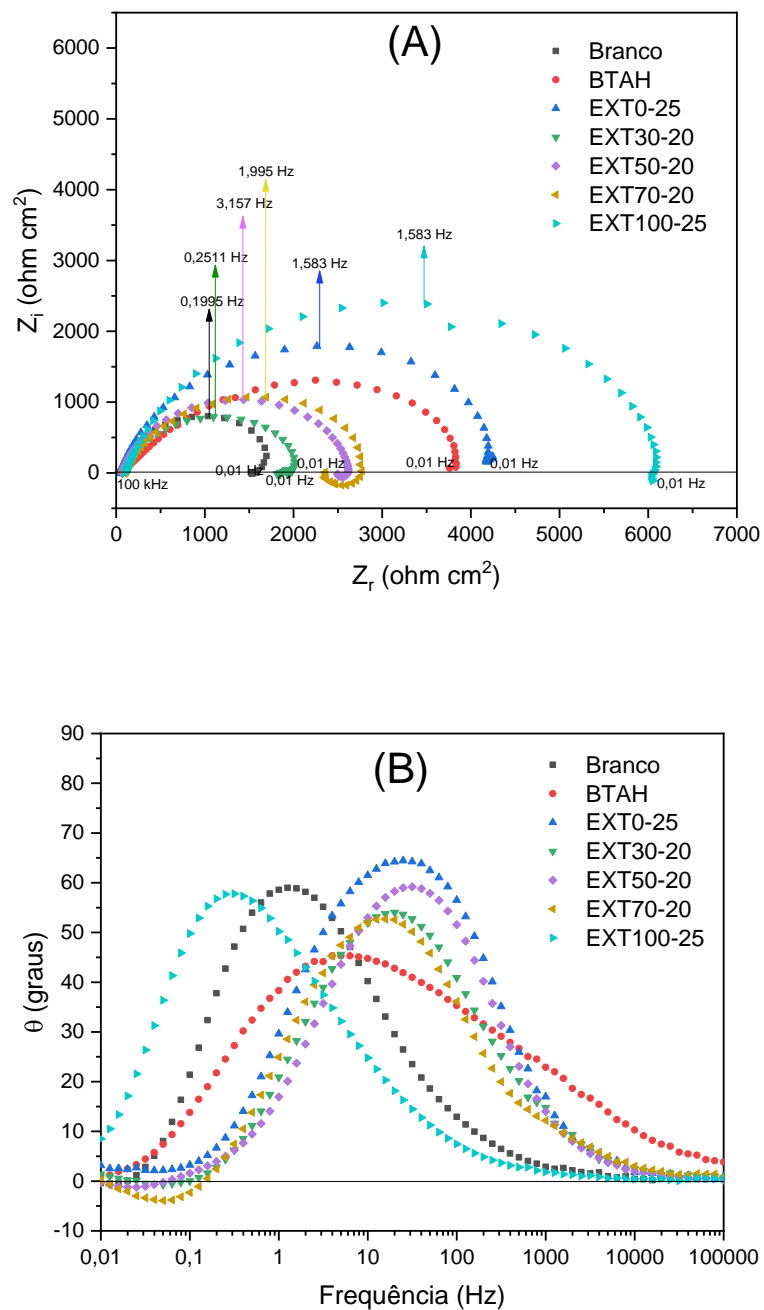
A melhor eficiência inibidora foi registrada para a amostras EXT0-25, cujo extrato é apenas aquoso, pode-se atrelar a proteção obtida unicamente aos compostos orgânicos do GB. As demais amostras com extratos alcoólicos também estão mais protegidas do que o branco, porém não tanto quanto na presença do extrato aquoso, pode-se propor que a presença do etanol nestas amostras esteja interferindo na adsorção das demais espécies orgânicas, ou ainda, o etanol esteja sendo adsorvido nos sítios ativos ao invés das espécies orgânicas e este não apresenta bloqueio tão eficiente em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Na presença de BTAH a eficiência foi de 95%, enquanto com EXT0-25% e EXT50-20% foram determinadas eficiências maiores que o inibidor convencional (97 e 98%, respectivamente), isso demonstra que nesta faixa de potencial (-0,5V) o GB desempenha a função de inibidor melhor que o inibidor tradicional.

FAKIR et al. (2023) obtiveram 66 e 79% de eficiência inibidora, nos ensaios de polarização, para 200 e 300 ppm de nanosilicatos preparados a partir de cascas de arroz em NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. Neste trabalho foi alcançada eficiência de 98% para EXT50-20%.

Na Figura 32 estão reunidos os diagramas de impedância eletroquímica na

forma de Nyquist (A) e Ângulo de fase de Bode (B); para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 32: Diagramas de impedância eletroquímica para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>; em (A) Nyquist e (B) Ângulo de fase de Bode



Todos os diagramas de Nyquist são semelhantes na forma de apresentação, mas variam em amplitude, observa-se apenas um arco capacitivo em toda a faixa

de frequência estudada, indicando que o processo corrosivo é controlado por transferência de carga, isto é confirmado pelo diagrama de ângulo de fase de Bode (Fig. 32 - B) que apresenta uma única constante de tempo, esta constante varia para maiores ângulos de fase dependendo do sistema estudado, sendo o EXT0-25 com maior ângulo determinado, seguido de EXT100-25 e EXT50-20. A depressão do semicírculo de Nyquist para eletrodos sólidos é frequentemente denominada como dispersão de frequência que pode ser atribuída a diferentes fenômenos físicos, como rugosidade da superfície, locais ativos e não homogeneidade dos sólidos (SHABANI-NOOSHABADI; GHANDCHI, 2015).

Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados da espectroscopia de impedância eletroquímicas são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Parâmetros eletroquímicos obtidos da impedância eletroquímica para as melhores respostas de cada extrato em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

<b>Amostra (V V<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sub>s</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>tc</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>f<sub>max</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>dl</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>EI'' (%)</b>
Branco	47,07	1579,63	0,1995	505,04	--
BTAH	49,17	3831,92	0,3983	104,28	59
EXT0-25%	56,49	4155,17	1,583	24,19	62
EXT30-20%	68,02	1988,66	0,2511	318,72	21
EXT50-20%	47,07	2619,50	3,157	19,26	40
EXT70-20%	74,07	2146,62	1,995	37,16	26
EXT100-25%	102,86	6066,29	1,583	16,57	74

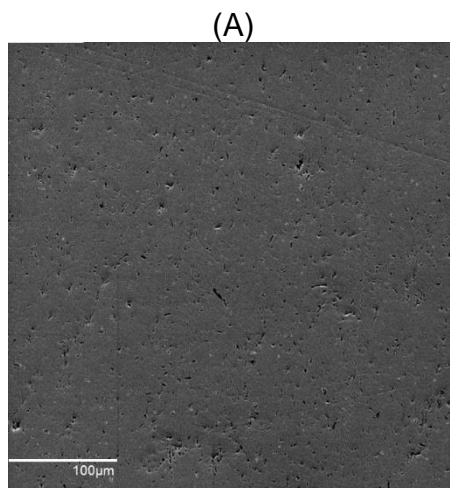
A eficiência de inibição variou de 21 a 74% entre os extratos, sendo a amostras EXT100-25 a que obteve a melhor resposta dentre os estudados, seguida de EXT0-25% com 62%, os extratos apresentaram eficiência mais elevadas do que o BTAH, demonstrando que os compostos do GB desempenham efeito inibidor de corrosão melhor do que o inibidor tradicional nestes casos (EXT0-25% e EXT100-25%). A capacitância da amostra branco foi de 505,04 μF cm<sup>-2</sup>, enquanto que para as amostras EXT0-25 e EXT100-25 este valor é reduzido para 24,19 e 16,57 μF cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Esta redução da capacitância sugere que nestas condições o aço carbono se encontra com a superfície menos reativa, ou seja, está mais protegido dos processos corrosivos devido à adsorção que ocorre em sua superfície. Um fato interessante que deve ser citado é de que as amostras que continham mistura de água/etanol na extração não apresentaram boas eficiências,

isto pode ser atrelado a uma má extração de compostos do Goji Berry, como foi observado na CG-EM os compostos obtidos com extração aquosa são diferentes dos obtidos com extração alcoólica, ainda assim os compostos são efetivos contra a corrosão do aço e estão bloqueando a superfície apenas com menor poder anticorrosivo.

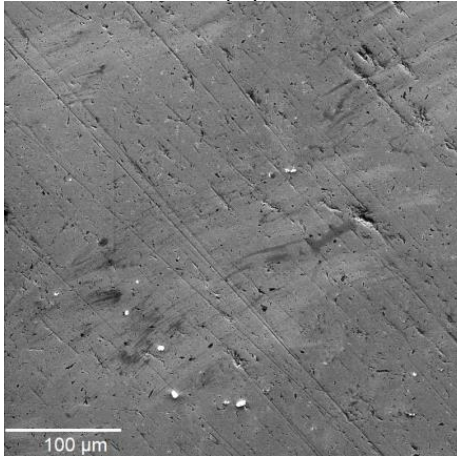
#### 5.4.2 Caracterização morfológica

Os ensaios de MEV foram realizados a fim de analisar a superfície do metal antes e após a imersão e polarização do aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de GB em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. As micrografias são apresentadas na Figura 33.

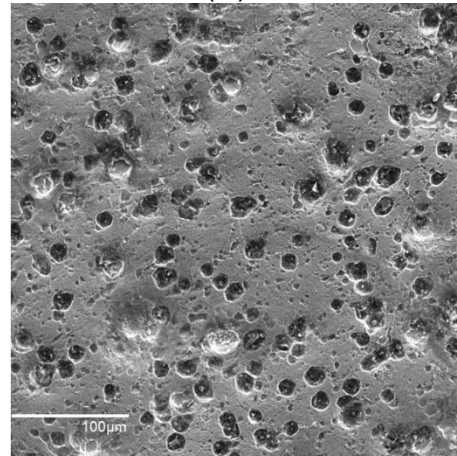
Figura 33: Micrografias eletrônicas do Aço Carbono: (A) Polido, (B) Imerso em Cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (C) Polarizado em Cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (D) Imerso em EXT0-25, (E) Polarizado em EXT0-25, (F) Imerso em EXT30-20, (G) Polarizado em EXT30-20, (H) Imerso em EXT50-20, (I) Polarizado em EXT50-20, (J) Imerso em EXT70-20, (K) Polarizado em EXT70-20, (L) Imerso em EXT100-25 e (M) Polarizado em EXT100-25. Ampliação de 500 vezes com energia do feixe 20 KeV



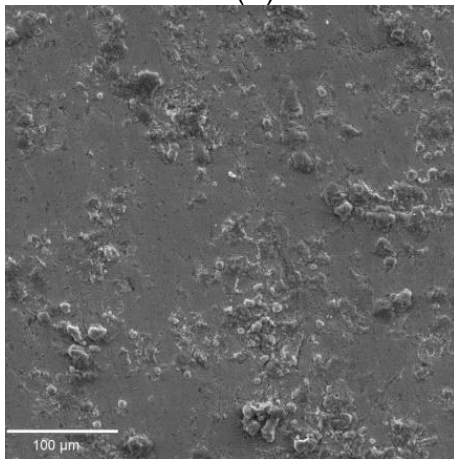
(B)



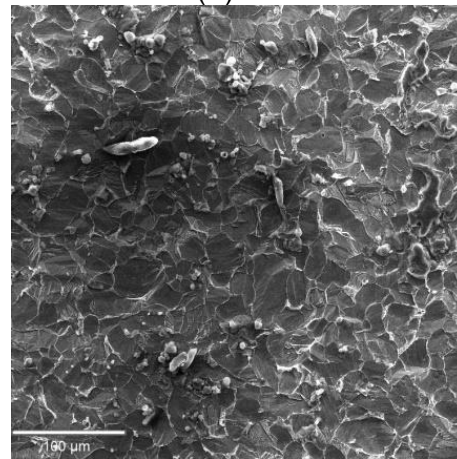
(C)



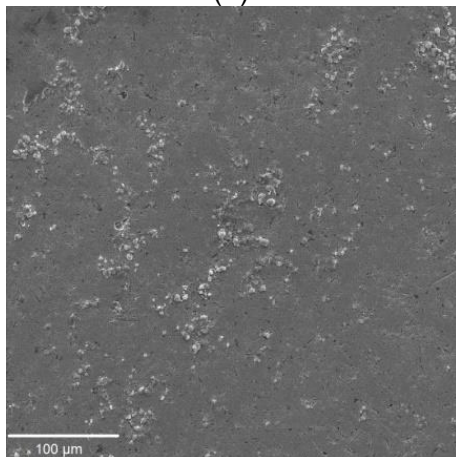
(D)



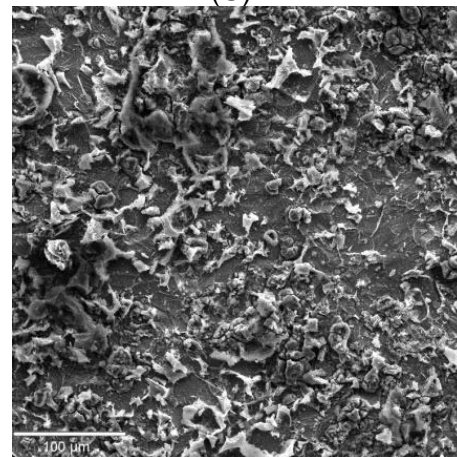
(E)



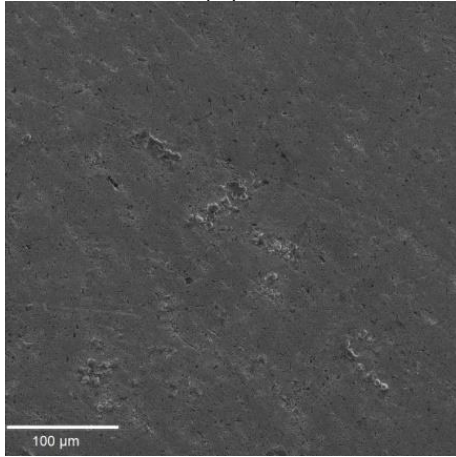
(F)



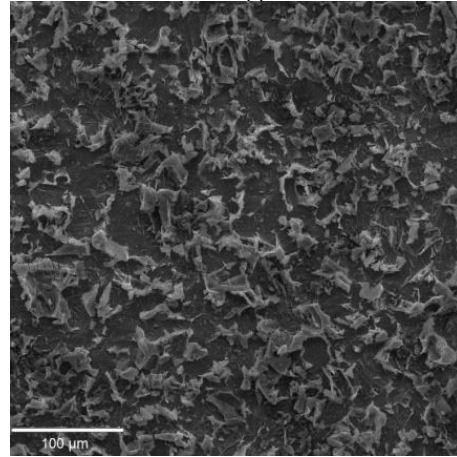
(G)



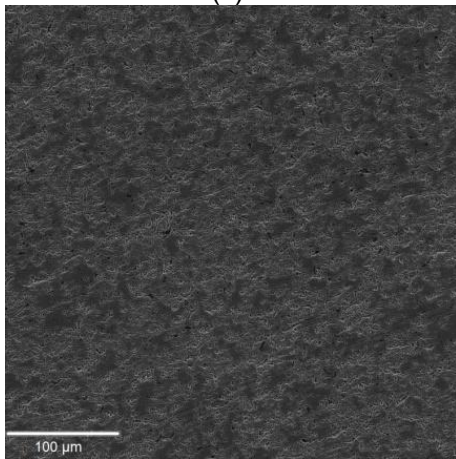
(H)



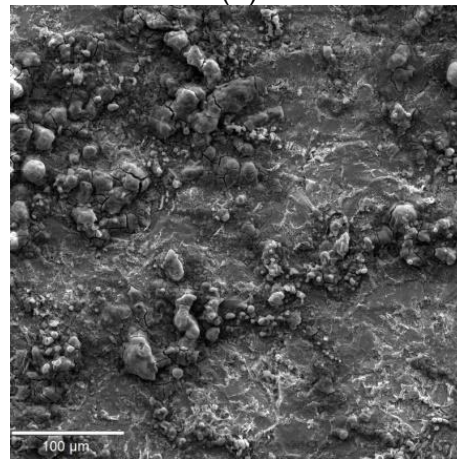
(I)



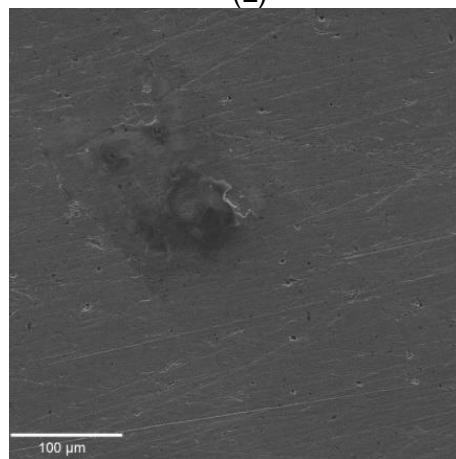
(J)



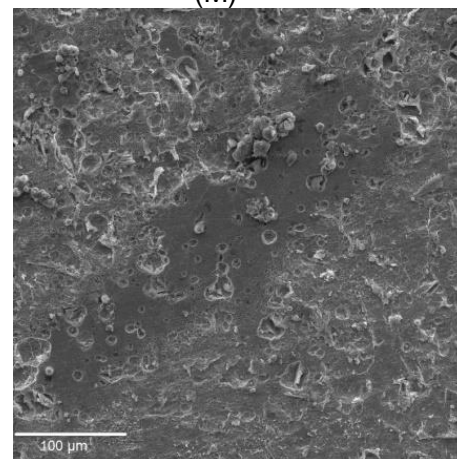
(K)



(L)



(M)



Na Figura 33 (A) o aço carbono ABNT 1020 foi apenas polido e apresenta superfície isenta de produtos de corrosão e de compostos adsorvidos, pode-se notar a presença de ilhas perlíticas (regiões escurecidas) da matriz do aço carbono e em torno desta região nota-se a uma estrutura tipicamente ferrítica.

Em Fig. 33 (B) o aço carbono foi imerso em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> apenas, apresentando superfície danificada devido ao ataque promovido neste meio, após a polarização anódica do aço carbono (Fig.33 (C)) pode-se observar a presença de corrosão localizada (pites) caracterizada pela presença de cavidades na superfície do metal, a área do pite dissolve-se rapidamente devido á seletividade.

As amostras que foram imersas em NaCl + Extratos de GB (Fig. 33 (D), (F), (H), (J) e (L)) apresentam depósito de compostos e a superfície metálica aparenta estar mais uniforme e com menos riscos do que a amostra imersa apenas em NaCl, indicando que houve interação do aço carbono com os compostos orgânicos derivados do Goji Berry que se adsorvem na superfície do metal.

Após polarização das amostras na presença de extrato (Fig. 33 (E), (G), (I), (K) e (M)) observa-se que a quantidade de produtos de corrosão depositados na superfície é menor do que a amostra polarizada apenas em NaCl (Fig. 33 (C)), também há a redução do tamanho dos produtos depositados, sugerindo que os compostos orgânicos do GB estão atuando como inibidor de corrosão neste meio, sendo as amostras EXT0-25 e EXT100-25 as mais evidentes, pois os compostos ativos do GB alteram a superfície formando uma camada protetora da corrosão, dificultando a dissolução do aço e conseqüentemente reduzindo a taxa de corrosão do aço carbono ABNT 1020 em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

SHABANI-NOOSHABADI e GHANDCHI (2015) observaram um comportamento semelhante ao estudarem o extrato de Santolina Chamaecyparissus como inibidor do aço inoxidável 304 em 3,5 % de NaCl. Os autores destacam que após a imersão apenas na solução corrosiva o metal apresentou superfície danificada, o que não é observado na presença do extrato estudado que gera uma camada que inibe a corrosão.



## 6 CONCLUSÕES

O efeito anticorrosivo do extrato de *Lycium barbarum* (Goji Berry) contra a corrosão do aço carbono ABNT 1020 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi analisado empregando técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas.

- Ensaio em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ :

No ensaio de perda de massa a melhor eficiência inibidora determinada foi de 98% para os extratos EXT0 e EXT70 e a adsorção dos extratos na superfície do metal segue o modelo de isothermas de Langmuir. A eficiência inibidora de corrosão obtida nas medidas de polarização potenciodinâmica foram de 96 e 97% para o EXT0-75 e EXT70-75, respectivamente. As mesmas amostras apresentaram 96% de eficiência inibidora de corrosão calculada com os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

- Ensaio em  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ :

A eficiência inibidora foi determinada pelas técnicas eletroquímicas de Polarização anódica e Impedância eletroquímica, sendo a melhor resposta o EXT025% com 97% de eficiência na PPA e 62% na EIE.

Na ausência de extratos de Goji Berry a corrosão presente na superfície do aço carbono ABNT 1020 é do tipo localizada (pites). Na presença dos extratos o tipo de corrosão é alterado para generalizada, em circuito aberto a superfície encontra-se protegida dos processos corrosivos.

Os extratos de Goji Berry apresentaram compostos orgânicos promissores a inibidor de corrosão, comprovados com FTIR e CG-EM. Nestes compostos há heteroátomos como O e N que promovem a adsorção na superfície do metal. Além disso ocorreu a presença de polifenóis, classe orgânica já relatada na literatura que promove o efeito inibidor.

## 7 REFERÊNCIAS

ABDEL-GABER, A. M. et al. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2765–2779, 2006.

ABNT. NBR NM 87: Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química. Rio de Janeiro. **Abnt**, p. 1–19, 2000.

ABRACO. **Corrosão e Proteção - Congresso Internacional de corrosão**. Ano 17-n ed. Rio de Janeiro: ABRACO, 2020. v. ano17/nº70

ABU-DALO, M. A.; OTHMAN, A. A.; AL-RAWASDEH, N. A. F. Exudate Gum from Acacia Trees as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9303–9324, 2012.

ADRIANA VASCONCELOS, G. et al. Análise dos Compostos Voláteis do Fruto e dos Vinhos da Jabuticabeira (*Myrciaria cauliflora*). [s.d.].

AHMED SHARWANI, A. et al. Sustainable fabrication of silver-titania nanocomposites using goji berry (*Lycium barbarum* L.) fruit extract and their photocatalytic and antibacterial applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 103456, 1 dez. 2021.

ANDANI, V. R. et al. Use of Stink Bean and Coffee Extract as Corrosion Inhibitor for Food Container in Acidic Medium. **Indonesian Journal of Chemistry and Environment**, v. 1, n. 1, p. 2599–3186, 2017.

APARECIDA CORRÊA MATOS, L. et al. Application of an Acid Extract of Barley Agro-Industrial Waste as a Corrosion Inhibitor for Stainless Steel AISI 304 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 13, p. 1577–1593, 2018.

APARNA, V. et al. Anti-inflammatory property of n-hexadecanoic acid: structural evidence and kinetic assessment. **Chemical biology & drug design**, v. 80, n. 3, p. 434–439, set. 2012.

**Aplicações e propriedades -Fundição Martinelli**. Disponível em: <<https://fundicaomartinelli.com.br/produto/aplicacoes-e-propriedades-aco/>>. Acesso em: 13 fev. 2023.

ARROUSSI, M. et al. Preliminary study on biocorrosion inhibition effect of Ti-

5Cu alloy against marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa*. **Applied Surface Science**, v. 578, p. 151981, 15 mar. 2022.

BANCZEK, E. P. et al. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO. **19o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010**, 2010.

BARRAGAN, R. M. **Estudo do comportamento mecânico, em fadiga e tenacidade à fratura do aço 300M temperado com duplo revenimento**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

BARRETO, L. S. et al. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.

BRUNATTO, S. F. **CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A NORMA ABNT (ou AISI)**.

BRYCKI, B.; SZULC, A. Gemini surfactants as corrosion inhibitors. A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 344, p. 117686, 15 dez. 2021.

CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering**. 9ª Edição ed. [s.l.] Wiler, 2014.

CARPINÉ, D. **RECUPERAÇÃO DO AROMA ÁLCOOL FENILETÍLICO POR ADSORÇÃO EM BATELADA E EM COLUNA**. Curitiba: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2011.

CHAHUL, H.; DANAT, T.; WUANA, R. Chahul et al Corrosion Inhibition Studies on the Influence of Colocasia esculenta Leaves Extract on Mild Steel in 1.0 M HCl. **J. Mater. Environ. Sci**, v. 10, n. 3, p. 266–273, 2019.

CHEN, Z. et al. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, v. 65, p. 214–222, 1 dez. 2012.

COSTA E SILVA, A. L. V. DA; MEI, P. R. **Aços e ligas Especiais**. 2ª Edição ed. [s.l: s.n.].

DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA, S. S. **Óleo de alho e extratos da**

**casca de alho como inibidores naturais de corrosão.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA, S. S. et al. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 65, p. 360–366, dez. 2012.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Compostos voláteis em méis florais. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 90–96, 2003.

EL-HEFIAN, E. A.; NASEF, M. M.; YAHAYA, A. H. Preparation and Characterization of Chitosan / Agar Blended Films : Part 1 . Chemical Structure and Morphology Preparation and Characterization of Chitosan / Agar Blended Films : Part 1 . Chemical Structure and Morphology. **E-Journal of Chemistry**, n. January, 2012.

ESHKOL, N. et al. Production of 2-phenylethanol from L-phenylalanine by a stress tolerant *Saccharomyces cerevisiae* strain. **Journal of Applied Microbiology**, v. 106, n. 2, p. 534–542, 1 fev. 2009.

FAKIR, S. H. et al. Synthesis and evaluation of green corrosion inhibitor from rice husk to mitigate corrosion of carbon steel in NaCl environment. **Materials Today: Proceedings**, 23 nov. 2022.

FAKIR, S. H. et al. Synthesis and evaluation of green corrosion inhibitor from rice husk to mitigate corrosion of carbon steel in NaCl environment. **Materials Today: Proceedings**, v. 82, p. 29–37, 1 jan. 2023.

FORINO, M. et al. NMR-based identification of the phenolic profile of fruits of *Lycium barbarum* (goji berries). Isolation and structural determination of a novel N-feruloyl tyramine dimer as the most abundant antioxidant polyphenol of goji berries. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1254–1259, 1 mar. 2016.

FRAUCHES-SANTOS, C. et al. The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

FURTADO, L. B. et al. Composição química e avaliação fungicida do efeito do óleo essencial da *Annona tomentosa* sobre isolados clínicos do gênero *Candida*.

**Anal 56° Congresso Brasileiro de Química, 2016.**

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

HASSANNEJAD, H.; NOURI, A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 377–382, 15 mar. 2018.

INBARAJ, B. S. et al. Simultaneous determination of phenolic acids and flavonoids in *Lycium barbarum* Linnaeus by HPLC-DAD-ESI-MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 51, n. 3, p. 549–556, 5 fev. 2010.

KHADOM, A. A.; YARO, A. S.; KADHUM, A. A. H. ADSORPTION MECHANISM OF BENZOTRIAZOLE FOR CORROSION INHIBITION OF COPPER-NICKEL ALLOY IN HYDROCHLORIC ACID. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, n. 1, p. 150–152, 2010.

KHAN, G. et al. Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 6120–6134, 2015.

LEBRINI, M. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p. 3383–3387, 1 fev. 2011.

LEE, S. et al. Anti-oxidant activities of fucosterol from the marine algae *Pelvetia siliquosa*. **Archives of pharmacal research**, v. 26, n. 9, p. 719–722, 30 set. 2003.

LIN, S. et al. Degradation enhances the anticoagulant and antiplatelet activities of polysaccharides from *Lycium barbarum* L. leaves. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 674–682, 15 jul. 2019.

LINGAPPA, B. T. et al. Phenethyl Alcohol and Tryptophol: Autoantibiotics Produced by the Fungus *Candida albicans*. **Science**, v. 163, n. 3863, p. 192–194, 10 jan. 1969.

LIU, Y. et al. Protein-sugar interaction between Asini Corii Colla (donkey-hide

gelatin) and Lycii Fructus (goji berry) evaluated by temperature-resolved ATR-FTIR and moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1211, p. 128072, 5 jul. 2020.

MA, R. et al. Integrated transcriptome and metabolome provide insight into flavonoid variation in goji berries (*Lycium barbarum* L.) from different areas in China. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 199, p. 107722, 1 jun. 2023.

MAIA, D. J. et al. Experimento sobre a Influência do pH na Corrosão do Ferro. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 1, p. 71–75, 2015.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. DE C. M. DA. As Formulações Inibidoras De Corrosão E O Meio Ambiente. **Engevista**, v. 6, n. 3, p. 106–112, 2010.

MATOS, L. A. C. et al. Aqueous Agro-Industrial Waste as Corrosion Inhibitor for Stainless Steel AISI 304 in Acidic Media. **Materials Research**, v. 22, n. 5, p. 20180695, 20 dez. 2019.

MEINITA, M. D. N. et al. Fucosterol of Marine Macroalgae: Bioactivity, Safety and Toxicity on Organism. **Marine drugs**, v. 19, n. 10, 1 out. 2021.

MENG, Y. et al. Tribological properties of textured surfaces fabricated on AISI 1045 steels by ultrasonic surface rolling under dry reciprocating sliding. **Wear**, v. 460–461, p. 203488, 15 nov. 2020.

MU'AZU, N. D. et al. Inhibition of low carbon steel corrosion by a cationic gemini surfactant in 10wt.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 15wt.% HCl under static condition and hydrodynamic flow. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 43, p. 232–244, 1 jan. 2023.

MUTHUKRISHNAN, P. et al. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 3345–3356, 1 dez. 2019.

NI, J. et al. Impact of different pretreatment methods on drying characteristics and microstructure of goji berry under electrohydrodynamic (EHD) drying process. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 61, p. 102318, 1 maio 2020.

OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O.; UMOREN, S. A. Adsorption Characteristics and Corrosion Inhibitive Properties of Clotrimazole for Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 4, p. 863–877, 2009.

OKAFOR, P. C. et al. Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 8, p. 2310–2317, 2008.

OKPARA, M. GC-MS evaluation of bioactive compounds and antibacterial activity of the oil fraction from the seeds of Brachystegia eurycoma (HARMS) Phytochemistry View project Conversion of wastes to renewable energy View project Okenwa Igwe. **Article in International Journal of Chemical Sciences**, 2013.

PADILHA, H. A. et al. **IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DA PLANTA CELTIS EHREBERGIANA POR CROMATOGRÁFIA GASOSA**. Anais do 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE. **Anais...** universidade Federal do Pampa / Santana do Livramento : 6 nov. 2018. Disponível em: <[https://guri.unipampa.edu.br/uploads/evt/arq\\_trabalhos/18304/seer\\_18304.pdf](https://guri.unipampa.edu.br/uploads/evt/arq_trabalhos/18304/seer_18304.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2023

PARTHIPAN, P. et al. Allium sativum (garlic extract) as a green corrosion inhibitor with biocidal properties for the control of MIC in carbon steel and stainless steel in oilfield environments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 132, p. 66–73, 1 ago. 2018.

RAMESH, M. Case-Studies on Green Corrosion Inhibitors. n. August, p. 204–221, 2021.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, 2012.

REHIOUI, M. et al. Development of a promising nontoxic corrosion inhibitor based on Opuntia dillenii seed oil for iron corrosion in 3Wt% NaCl: Experimental and theoretical approaches. **Chemical Data Collections**, p. 101037, 5 maio 2023.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An**

**Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition.** 4 Ed. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

REVISÃO, A. DE; DE LOURDES PIRES BIANCHI, M.; MARIA GREGGI ANTUNES, L. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, v. 12, n. 2, p. 123–130, ago. 1999.

ROCHA, J. C. et al. Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11941–11956, 2012.

RODRIGUES, P. R. P. **Ação do Benzotriazol como Inibidor de Corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 304 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M Empregando como solventes água e mistura água-etanol.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 1993.

RODRIGUES, P. R. P. **O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 1997.

RODRIGUES, P. R. P.; ANDRADE, A. H. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **British Corrosion Journal**, v. 33, n. 3, p. 211–213, 1998a.

RODRIGUES, P. R. P.; ANDRADE, A. H. P. DE; AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water–ethanol media containing 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **British Corrosion Journal**, v. 33, n. 3, p. 211–213, jan. 1998b.

SAINS, J. F. et al. Anthelmintic Potential Of Moringa Oleifera As Inhibitor Mitochondrial Rhodoquinol-Fumarate Reductase From Ascaris Suum Using The Docking Method. **Jurnal Farmasi Sains dan Praktis**, v. 5, n. 2, p. 106–114, 20 dez. 2019.

SALINAS-SOLANO, G. et al. Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste. **Industrial Crops and Products**, v. 119, p. 111–124, 1 set. 2018.



SANTOS, D. C. DOS; CARDOSO, S. P. Extrato do ipê-roxo como inibidor de corrosão para aços em meio ácido. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 2, p. e5082777, 1 jan. 2019.

SANTOS, R. D. M. **INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM SOLUÇÕES DE NaCl UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA IN SITU**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2011.

SASTRI, V. S. **Green corrosion inhibitors : theory and practice**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

SAXENA, A. et al. Use of *Sida cordifolia* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 694–700, 1 fev. 2018.

SHABANI-NOOSHABADI, M.; GHANDCHI, M. S. Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 231–237, 25 nov. 2015.

SHARWANI, A. A. et al. Photocatalytic degradation activity of goji berry extract synthesized silver-loaded mesoporous zinc oxide (Ag@ZnO) nanocomposites under simulated solar light irradiation. **Scientific Reports 2022** **12:1**, v. 12, n. 1, p. 1–18, 15 jun. 2022.

SKENDERIDIS, P. et al. Assessment of the antioxidant and antimutagenic activity of extracts from goji berry of Greek cultivation. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 251–257, 1 jan. 2018.

SOUZA, L. et al. Ionic liquids as corrosion inhibitors for carbon steel protection in hydrochloric acid solution: A first review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 22, p. 2186–2205, 1 jan. 2023.

SUSSAI, G. et al. TOXICIDADE DO GOJI BERRY (*Lycium barbarum*) TOXICITY OF GOJI BERRY (*Lycium barbarum*). v. 20, n. 1, p. 87–91, 2014.

TANG, X. et al. Effects of traditional and advanced drying techniques on the physicochemical properties of *Lycium barbarum* L. polysaccharides and the

formation of Maillard reaction products in its dried berries. **Food Chemistry**, v. 409, p. 135268, 30 maio 2023.

TEIXEIRA, V. M. et al. Estudo da Ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1780–1794, 19 jul. 2015.

THOMAS, J. E. **FUNDAMENTOS DE ENGENHARIA DE PETROLEO**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TORRES, V. V. et al. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p. 2385–2392, 1 jul. 2011.

TORRES, V. V et al. AÇÃO INIBIDORA DE EXTRATOS DA SEMENTE DO MAMÃO PAPAIA NA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM HCl 1 MOL L<sup>-1</sup>. **Quim. Nova**, v. 39, n. 4, p. 423–430, 2016.

TUSSOLINI, M. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 41–44, 2007.

TUSSOLINI, M. et al. Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço inoxidável AISI 430 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 103–109, 2010.

TUSSOLINI, M. et al. Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to 1 mol L<sup>-1</sup> HCl. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 215–220, abr. 2013.

VALBON, A. et al. EXTRATO DE HIBISCO-COLIBRI COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM ÁCIDO SULFÚRICO. **Quim. Nova**, v. 42, n. 7, p. 797–802, 2019.

VARVARA, S. et al. Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 1100–1112, 31 dez. 2017.

WAN, S. et al. Kapok leaves extract and synergistic iodide as novel effective

corrosion inhibitors for Q235 carbon steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114649, 1 abr. 2022a.

WAN, S. et al. Soybean extract firstly used as a green corrosion inhibitor with high efficacy and yield for carbon steel in acidic medium. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115354, 1 nov. 2022b.

WANG, C. C. et al. p. **Food Chemistry**, v. 120, n. 1, p. 184–192, 1 maio 2010.

WANG, Y. et al. Physicochemical characterizations of polysaccharides from *Angelica Sinensis Radix* under different drying methods for various applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 381–389, 1 jan. 2019.

WEI, H. et al. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, p. 100044, 1 dez. 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.








YAN, Y. et al. Corrosion Inhibition of Galvanized Steel in NaCl Solution by Tolytriazole. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 32, n. 4, p. 471–480, 2 abr. 2019.

ZAKERI, A.; BAHMANI, E.; AGHDAM, A. S. R. Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review. **Corrosion Communications**, v. 5, p. 25–38, 1 mar. 2022.

ZHUO, K. Can the Langmuir adsorption coefficient be used to derive the adsorption Gibbs energy? **Journal of Molecular Liquids**, v. 367, p. 120442, 1 dez. 2022.

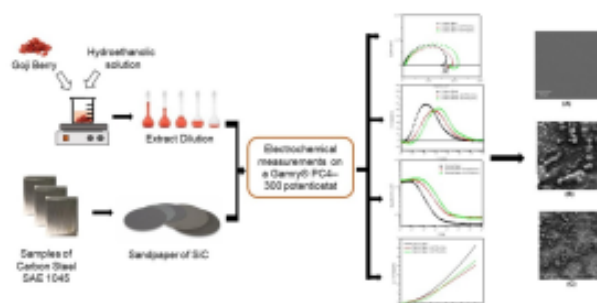
Full Paper | <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v13i2.1487>

## Inhibition Efficiency of Goji Berry Extract Against the Corrosion of Carbon Steel SAE 1045

 Danielle Cristina Silva Oliszeski , Danielle Borges , Guilherme José Turcatel , Carine Vieira ,  
 Maico Taras da Cunha , Everson do Prado Banczek , and Paulo Rogério Pinto Rodrigues 

Corrosion degrades the surface of metals. Therefore, extracts of natural products are tested as possible corrosion inhibitors, in order to delay or inhibit such processes. These inhibitory substances can act via adsorption, forming a thin protective film that inhibits the anode and/or cathode processes on the surface. This study aimed to test the inhibitory efficiency of goji berry extract (GB) in the corrosion of SAE 1045 carbon steel. The extract was prepared by hydroethanolic extraction and was diluted with 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl electrolyte, for electrochemistry tests. The electrochemical impedance spectroscopy and anodic potentiodynamic polarization tests showed that the metal is more resistant to corrosion in the presence of the GB, because higher values of impedance and lower values of current density were obtained in the presence of the GB; the scanning electron microscopy data corroborated the electrochemical test results.

### Graphical abstract



### Keywords

 Anodic polarization  
 Goji Berry extract  
 Green inhibitors  
 Saline solution

### Article history

 Received 31 March 2020  
 Accepted 03 May 2021  
 Available online 28 June 2021

Handling Editor: Sergio R. Lázaro

### 1. Introduction

Metal pieces are prone to corrosion, which causes financial and environmental damage, e.g., premature wear of parts leading to premature maintenance or even unwanted replacement, causing unplanned shutdown, and consequently, a decrease in profits [1]. The environment is subject to contamination via incorrect disposal of corrosion by-products. There are also costs related to accidents and safety because a part that is damaged loses its efficiency [2-4].

According to ABRACO (Brazilian Corrosion Association), the total annual cost of corrosion (sum of direct and indirect costs) in Brazil is 3% of the GDP (gross domestic product), approximately US \$15 billion, and it is estimated that 30% of this value could be saved if the practices that are already known and adequate to control and combat corrosion are adopted [4, 5].

There are several methods that can be employed to prevent the occurrence of corrosive processes, and all are

Departamento de Química - DEQ - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Rua Simeão Varela de Sá, 03 - Vila-Carli - Guarapuava - PR - Brazil. \*Corresponding author. E-mail: [danielle.dcs@hotmail.com](mailto:danielle.dcs@hotmail.com)

 Published by Federal University of Mato Grosso do Sul | [www.orbital.ufms.br](http://www.orbital.ufms.br)

177

## Extrato de Goji Berry Como Inibidor da Corrosão do Aço Carbono ABNT 1020 em $H_2SO_4$

### Goji Berry Extract As Inhibitor of ABNT 1020 Carbon Steel Corrosion in $H_2SO_4$

Danielle Cristina Silva Olíszesi,<sup>1\*</sup> Lucas Augusto Aguiar das Neves,<sup>1,2</sup> Everson do Prado Banczek,<sup>1</sup> Gideã Taques Tractz,<sup>1</sup> Paulo Rogério Pinto Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, campus Cedeteg, Rua Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, 838 - Vila Carlí, CEP 85040-167, Guarapuava-PR, Brasil  
<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão, Via Rosalina Maria dos Santos, 1233 - Vila Caroló, CEP 87301-899, Campo Mourão-PR, Brasil

\*E-mail: [danielle.dcs@hotmail.com](mailto:danielle.dcs@hotmail.com)

Recebido em: 03 de Março de 2023

Aceito em: 10 de Junho de 2023

Publicado online: 1 de Agosto de 2023

Corrosion is a spontaneous process that affects the metallic surface, causing environmental and financial damages due to the early replacement of parts. One way to protect metals from corrosion is by applying corrosion inhibitors that act through adsorption on the metal surface, blocking/reducing corrosive processes. Conventional corrosion inhibitors are toxic to the environment and human life, so natural products are tested in order to replace toxic inhibitors. In this work, the aqueous extract of Goji Berry (GB) was tested as a corrosion inhibitor of carbon steel ABNT1020 in  $H_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> medium. The gravimetric tests showed that the efficiency of the extract diluted at 75% V/V is 98%. The electrochemical results corroborate the data from the gravimetric test, since for the same extract dilution, higher values of resistance to charge transfer and lower values of current density were observed, which proves that the Goji Berry can be used as a corrosion inhibitor of carbon steel in these conditions, as it is reducing corrosive processes.

**Keywords:** Corrosion inhibitor; Goji Berry extract; gravimetric tests; electrochemical tests.

## 1. Introdução

Os metais estão presentes em nosso cotidiano em diversas áreas, basta que observemos ao nosso redor. Desde aparelhos tecnológicos, utensílios domésticos, veículos e principalmente no setor industrial. As ligas de aço carbono são muito utilizadas devido às suas boas propriedades mecânicas e baixo custo. Quando comparadas as ligas de aço carbono às de aço inoxidável estas apresentam ótimo custo benefício e por isso são amplamente empregadas sendo facilmente encontrado em eixos em geral, pinos, cilindros, colunas, componentes estruturais e de máquinas, peças para indústrias agrícola, automobilística, de equipamentos, entre outros.<sup>1</sup>

Entretanto, estes materiais estão sujeitos a danos causados pela corrosão podendo ocorrer dissolução severa do metal para o meio no qual está inserido. Este fenômeno espontâneo que destrói a superfície metálica acarreta prejuízos ambientais e financeiros, sejam por substituição precoce ou pelo descarte incorreto dos subprodutos. Com o intuito de evitar ou reduzir estes prejuízos, são empregadas diversas técnicas de tratamento de superfície, tais como revestimentos, proteção catódica e uso de inibidores de corrosão.<sup>2</sup>

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, quando adicionadas em pequenas quantidades ao meio reacional, são capazes de retardar, ou até mesmo impedir, os processos corrosivos ocorram, pois alteram a velocidade de ambas as reações de oxidação e redução.<sup>3,4</sup>

Pode-se classificar os inibidores quanto ao comportamento em catódicos, anódicos ou mistos e quanto à sua composição em inorgânicos ou orgânicos. Os inibidores inorgânicos possibilitam a oxidação do metal e conseqüentemente a formação de uma camada passiva de óxido na superfície. Já os inibidores orgânicos apresentam em sua composição heteroátomos como O, S e N; promovendo a adsorção destes compostos na superfície do metal, formando uma fina película protetora que reduz a velocidade das reações de oxidação (inibidores anódicos), reações de redução (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos).<sup>5,6</sup>

São utilizados comercialmente vários compostos orgânicos com propriedade de inibidor de corrosão, devido à presença do grupamento funcional doador de elétrons e heteroátomos com elevada eficiência contra a corrosão como, por exemplo, o benzotriazol. Porém, estes compostos apresentam toxicidade ao meio ambiente e a vida humana, oferecendo risco com seu uso.<sup>1,7,8</sup>