

## Extrato de Goji Berry Como Inibidor da Corrosão do Aço Carbono ABNT 1020 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### *Goji Berry Extract As Inhibitor of ABNT 1020 Carbon Steel Corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

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

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, campus Cedeteg, Rua Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, 838 - Vila Carli, CEP 85040-167, Guarapuava-PR, Brasil

<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão, Via Rosalina Maria dos Santos, 1233 - Vila Carolo, 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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>

A fim 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.<sup>9-11</sup> agro-industrial waste was used to prepare a green corrosion inhibitor based on rice bran oil. Firstly, the rice-bran oil was recovered and filtered, and then a semi-refined process was applied to separate the waxes. The performance of the synthesized inhibitor was evaluated on a 1018 steel surface by means of different electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization, open circuit, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Na composição das plantas são encontrados carotenoides, taninos, flavonoides, ácidos fenólicos, lignanas, estilbenos e também alcaloides, cujas substâncias são relatadas como inibidores de corrosão em aço, alumínio, zinco e outros metais.<sup>1,12-15</sup>

O *Lycium barbarum* mais conhecido popularmente como Goji Berry é uma planta medicinal muito utilizada na China, apresenta propriedades antioxidante, anti-inflamatória e antitumoral. Tais propriedades estão relacionadas com a presença de polissacarídeos, compostos fenólicos (flavonoides e ácidos fenólicos) e carotenoides na sua composição. Há diversos estudos na literatura relatando as propriedades do Goji Berry, ele é até mesmo chamado como super fruta, por apresentar diversos compostos que agem no organismo como antioxidantes, tais compostos apresentam em sua estrutura química heteroátomos que são capazes de promover a adsorção na superfície do aço e por isso foi escolhido para testes de inibidor em meio ácido.<sup>16-18</sup>

Conhecendo as propriedades antioxidantes, nutracêuticas e os compostos mais abundantes que o Goji Berry oferece, o trabalho teve como finalidade principal averiguar a eficiência inibidora do extrato desta planta como inibidor da corrosão do aço carbono ABNT 1020 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O eletrólito estudado foi escolhido a fim de simular um sistema de decapagem ácida, este procedimento deve ser realizado na presença de algum inibidor com o intuito de tornar a dissolução do metal menos severa.

## 2. Experimental

### 2.1. Tratamento da superfície metálica

O substrato metálico empregado nos ensaios foram amostras de aço carbono ABNT 1020 previamente lixadas em uma politriz AROTEC- APL-2 utilizando lixas de SiC com granulometria decrescente na faixa de #220 a #600; em seguida lavadas com detergente neutro e água destilada, secas com jato de ar quente e armazenadas em plástico filme até o uso.

### 2.2. Extrato de Goji Berry

O extrato de Goji Berry foi preparado utilizando 5g do fruto desidratado adquirido no comércio local e 100 mL de água destilada, a extração ocorreu à 25 °C sob agitação mecânica durante 2 horas, dividiu-se o solvente em três volumes idênticos para realizar o processo em três etapas, a fim de obter melhor rendimento. O extrato obtido foi diluído para soluções a 15, 25, 50 e 75% V/V e utilizadas para preparar a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

### 2.3. Ensaio gravimétricos

Para o ensaio de perda massa foram empregadas três amostras de substrato para cada concentração estudada. As amostras do substrato previamente tratadas ficaram imersas nas soluções com extrato de Goji Berry + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, bem como uma solução com apenas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> denominada branco, para fins comparativos. O ensaio sucedeu-se da seguinte maneira:

- I- Registrou-se massa e área superficial das amostras de aço carbono ABNT 1020 limpas e secas (antes da imersão).
- II- Pendurou-se as amostras através de um furo presente na parte superior das mesmas.
- 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 são descritas na Tabela 2.
- V- As amostras permaneceram imersas nas soluções durante 24 e 48 horas.
- VI- Ao retirá-las da imersão, foram lavadas com água destilada e detergente neutro, com o auxílio de uma esponja para a remoção dos produtos de corrosão presentes na superfície.
- VII- Secou-se as amostras em jato de ar quente e verificou-se novamente a massa de cada amostra.

As amostras permaneceram imersas por 24 horas e também por 48 horas, sendo realizado o ensaio em triplicata e utilizado o valor médio como referência.

O cálculo da velocidade de corrosão ( $v_{corr}$ ) em g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, utilizou a equação 1:<sup>19,20</sup>

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (1)$$

onde:  $\Delta m$  perda de massa após o período de exposição (g),  $A$  é a área superficial da amostras que esteve em contato com a solução (cm<sup>2</sup>) e  $t$  é o período de exposição (s).

A eficiência inibidora de corrosão (EI) foi calculada através da equação 2:<sup>19,20</sup>

$$EI = \frac{v_{corr,0} - v_{corr}}{v_{corr,0}} \times 100 \quad (2)$$

onde  $v_{\text{corr},0}$  e  $v_{\text{corr}}$  são as velocidades de corrosão na ausência e presença dos extratos, respectivamente.

$$EI'' = \frac{R_{tc} - R_{tc,0}}{R_{tc}} \times 100 \quad (4)$$

#### 2.4. Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato Auto Lab PGSTAT302N de acordo com a ordem abaixo descrita. Utilizando como eletrólito as soluções previamente preparadas com extratos diluídos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em uma célula em formato convencional de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência utilizado foi de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um fio de platina com área superficial de 10 cm<sup>2</sup> foi empregado como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho foi o substrato metálico de aço carbono ABNT 1020 com área de 0,33 cm<sup>2</sup>. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata e o aço carbono ABNT 1020 foi estabilizado até que o PCA atingisse aproximadamente 2 horas de imersão.

Inicialmente foram realizados os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (PCA) durante 5000 segundos de imersão até a estabilização do potencial, o potencial de estabilização é conhecido como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ).

As curvas de Polarização Potenciodinâmica (PP) foram obtidas em ambas as direções, anódica e catódica, aplicando um sobrepotencial de 1V a partir do PCA com uma velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>. Os parâmetro de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) foram obtidos através da extrapolação de Tafel. A eficiência inibidora de corrosão ( $EI'$ ) utilizando os dados de polarização foi calculada pela equação 3.<sup>21</sup>

$$EI' = \frac{j_{\text{corr},0} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}} \times 100 \quad (3)$$

onde  $j_{\text{corr},0}$  e  $j_{\text{corr}}$  são as densidades de corrente de corrosão na ausência e presença dos extratos, respectivamente.

Também foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a perturbação aplicada foi de ±10 mV a partir do PCA, em frequências de 100 kHz a 0,01 Hz, com registro de 10 pontos por década. Os valores de resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) foram utilizados para calcular a eficiência de inibição ( $EI''$ ) de acordo com a equação 4.<sup>21</sup>

onde  $R_{tc,0}$  e  $R_{tc}$  são as resistências de transferência e carga na ausência e presença dos extratos, respectivamente.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Ensaio de perda de massa

Todos os ensaios foram realizados nos períodos de 24 e 48 horas. Na Tabela 1 encontram-se os respectivos dados de perda de massa e taxa de corrosão e eficiência inibidora para cada sistema.

As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável, quando da ocorrência de corrosão generalizada, de equipamentos e instalações industriais. Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, em mm ano<sup>-1</sup>.

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 todos os sistemas observa-se que a taxa 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 de 24 para 48 horas, praticamente dobrando o valor, indica que 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 a amostra branco.

Outra tendência observada é de que quanto maior a proporção do extrato menor foi a taxa de corrosão (de 15 a 75%), indicando que quanto maior a concentração do extrato maior é a eficiência na inibição. Este resultado pode estar associado a uma maior adsorção, na superfície do aço carbono, dos compostos fenólicos e carotenóides,

**Tabela 1.** Taxa de Corrosão e Eficiência inibidora para amostras imersas a 24 e 48 horas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença e ausência de extrato de Goji Berry

Amostra	24 horas		48 horas	
	$v_{\text{corr}}$ (10 <sup>-4</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	EI (%)	$v_{\text{corr}}$ (10 <sup>-7</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	EI (%)
Branco	72,20	--	16,1	--
EXT GB - 15% V V <sup>-1</sup>	9,75	86	4,64	71
EXT GB - 25% V V <sup>-1</sup>	10,47	85	3,72	77
EXT GB - 50% V V <sup>-1</sup>	5,04	93	2,09	87
EXT GB - 75% V V <sup>-1</sup>	3,60	95	0,69	96

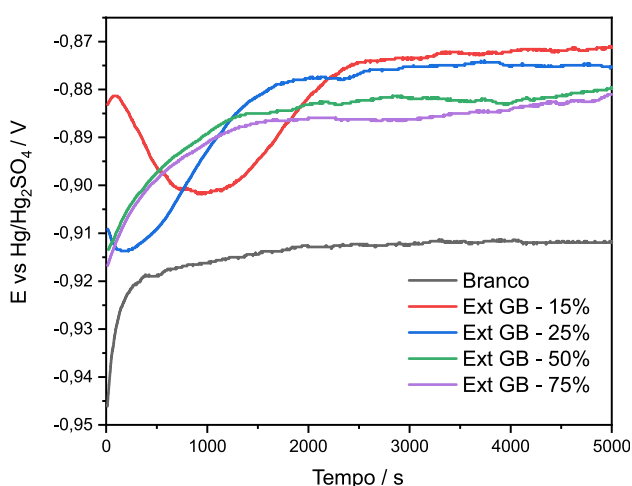
promovendo a formação de um filme inibidor que bloqueia os processos corrosivos.

Matos *et al.* (2018) observaram o mesmo comportamento em ensaios de perda de massa com aço inoxidável em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  e extratos de resíduo agroindustrial de cevada, os autores relatam que a velocidade de corrosão diminui com a adição de extrato e que quanto maior a concentração, maior é a eficiência de inibição, atingindo 97% para  $5 \text{ g L}^{-1}$  de extrato.<sup>20</sup>

### 3.2. Ensaios eletroquímicos

#### • 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 1.



**Figura 1.** Potencial de Circuito Aberto para amostras na presença e ausência de extrato de Goji Berry em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

O ensaio branco foi realizado apenas em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para fins comparativos. A curva da amostra Branco demonstra que houve a estabilização do potencial em valores da ordem  $-0,915 \text{ V}$  após  $1800 \text{ s}$  de imersão. Para as diluições de 15% e 25%, observou-se que há um deslocamento do potencial para valores mais negativos, que representa a formação de uma camada de óxido presente na superfície metálica. Com o tempo, a camada de óxido é dissolvida, devido ao meio corrosivo, e nota-se um deslocamento para valores de potenciais mais positivos e, após  $2500 \text{ s}$  ocorre a estabilização em voltagens da ordem de  $-0,887 \text{ V}$ . Com o aumento da concentração do extrato, nos casos dos extratos diluídos a 50% e 75%, nota-se que não há a formação da camada de óxido.

A adição dos extratos de Goji Berry não altera significativamente o potencial da superfície, pois para todas as diluições, a estabilização ocorre na mesma ordem de  $-0,88 \text{ V}$ . No entanto, há mudança no tempo de atividade da superfície metálica, demonstrando que há interação entre a superfície e as moléculas inibidoras.

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.<sup>20</sup>

#### • Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para as amostras na presença e ausência de extrato. Observa-se que na região catódica o processo de corrosão está sendo inibido na presença do extrato, uma vez que foram medidos menores valores de densidade de corrente para estas amostras do que para o branco.

Na região anódica as amostras na presença do extrato também apresentaram os menores valores de densidades de corrente do que o branco, isto ocorre pois 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  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  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..

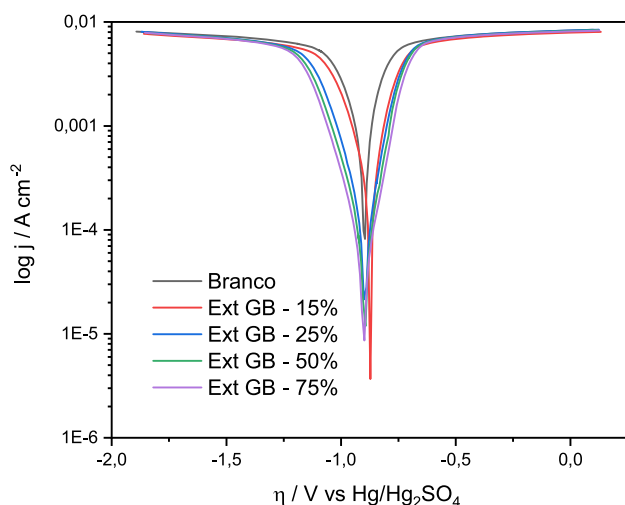
Na região de sobretensões da ordem de  $-1,5 \text{ V}$  e  $1,5 \text{ V}$  há a formação de uma densidade de corrente limite com valores elevados da ordem de  $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ . Esta densidade de corrente pode estar relacionada, na região catódica, com o processo de redução de hidrogênio 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  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , 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.<sup>14</sup>

A Tabela 2 mostra que houve diminuição das densidades de corrente de corrosão em todos as diluições estudadas, e a  $EI^a$  aumenta com a concentração de extrato, corroborando com o observado nos ensaios de perda de massa, obtendo 88% para o Ext GB -75%.

#### • Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de diagrama Nyquist estão

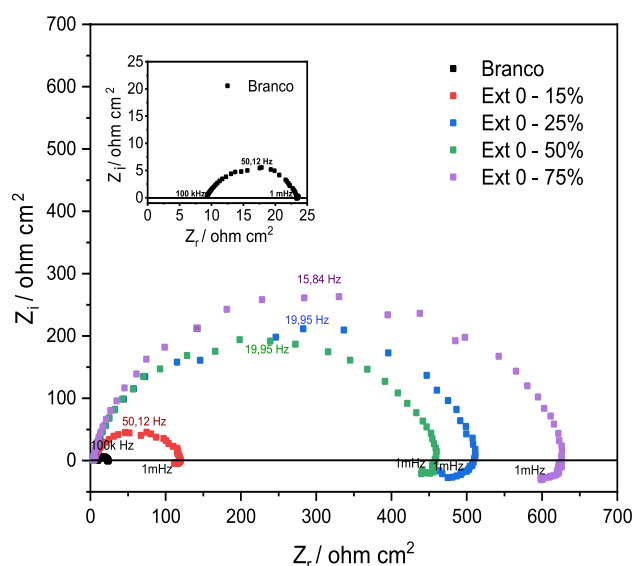


**Figura 2.** Curvas de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença do extrato de Goji Berry em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>

apresentados na Figura 3. A Tabela 3 resume os dados eletroquímicos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica.

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, indicando 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



**Figura 3.** Diagrama de impedância na forma de Nyquist para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença dos extratos de Goji berry em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

corresponde ao valor da resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ). A capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) foi calculada utilizando a equação 5.<sup>22</sup>

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (5)$$

onde  $f_{max}$  representa a frequência onde a componente imaginária da impedância é máxima.

Para o aço carbono ABNT 1020 na ausência de extrato o valor calculado de  $C_{dl}$  foi de 135  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , a Tabela 3 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

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

Amostra (V V <sup>-1</sup> )	J <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV)	EI' (%)
Branco	555	-903	-
Ext GB - 15%	211	-876	62
Ext GB - 25%	90	-895	84
Ext GB - 50%	95	-897	83
Ext GB - 75%	64	-888	88

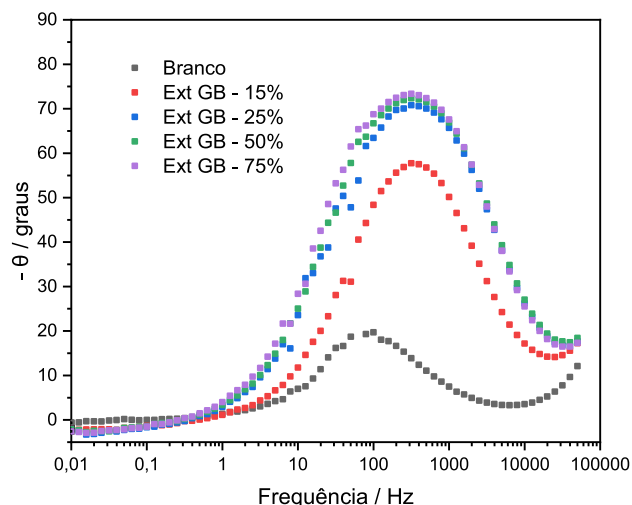
**Tabela 3.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença de extratos de Goji Berry em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>

Amostra (V V <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	f <sub>max</sub> (Hz)	C <sub>dc</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	EI'' (%)
Branco	9,00	23,54	50,12	135	-
Ext GB - 15%	4,50	118,03	50,12	27	80
Ext GB - 25%	4,63	459,48	31,62	11	94
Ext GB - 50%	3,74	512,12	25,11	12	95
Ext GB - 75%	4,56	626,15	15,84	16	96



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 4.



**Figura 4.** Diagrama de impedância na forma de ângulo de fase de Bode para o aço carbono ABNT 1020 na ausência e presença do extrato de Goji Berry

A figura 4 indica que a amostra de aço carbono imersa apenas em  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  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 obtidos nos ensaios de perda de massa e polarização.

#### • Isotermas de adsorção

Os compostos provenientes do extrato podem ser

adsorvidos sobre a superfície do aço carbono por três diferentes modos de interação:

- Interação eletrostática entre as moléculas carregadas e a superfície metálica carregada,
- Interação entre pares de elétrons não compartilhados e o metal,
- Interação de elétrons  $\pi$  com o metal e
- Combinação das três formas.

Para obter mais informações sobre a interação entre o inibidor e a superfície metálica, os dados obtidos da extrapolação da curva de Tafel e da espectroscopia de impedância eletroquímica foram testados pelo modelo de isoterma de Langmuir. O grau de cobertura ( $\theta$ ) é diretamente proporcional à EI, seguindo a equação (6)<sup>20</sup>, a isoterma de Langmuir relaciona a concentração ( $C$ ) com  $\theta$ , equação (7), os valores de  $\theta$  e  $C/\theta$  encontram-se na Tabela 4.<sup>23</sup>

$$\theta = \frac{EI'}{100} \quad (6)$$

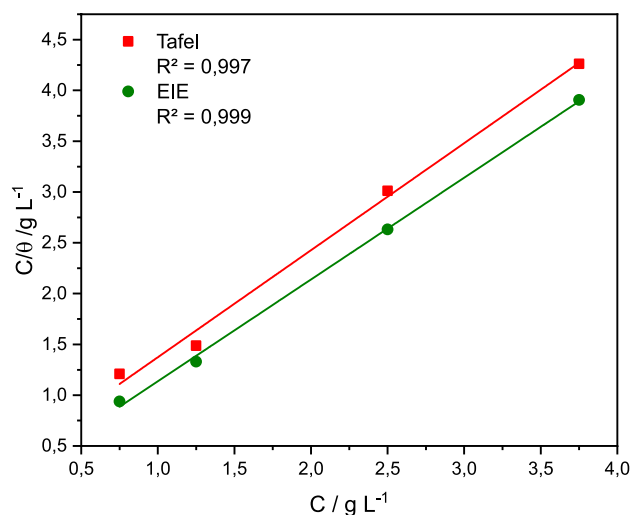
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (7)$$

onde  $C$  é a concentração,  $\theta$  é o grau de cobertura e  $K$  é a constante de adsorção.

A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção do modelo de Langmuir e curvas de correlação obtidas por extrapolação de Tafel e Impedância eletroquímica para o extrato aquoso de Goji Berry sobre a superfície do aço carbono ABNT 1020 em meio de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , foi obtido um ótimo coeficiente de correlação para as duas técnicas estudadas (0,997 e 0,999 para extrapolação de Tafel e Impedância eletroquímica, respectivamente), reforçando que o mecanismo de adsorção dos compostos do extrato de Goji Berry segue a isoterma de Langmuir. Na Tabela 5 pode-se observar que o coeficiente angular ficou próximo de 1 para ambas as técnicas, conforme o modelo prevê. O modelo de isoterma 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.<sup>24</sup>

**Tabela 4.** Dados de concentração e grau de cobertura obtidos por extrapolação de Tafel e Impedância eletroquímica

Amostra	C (g L <sup>-1</sup> )	$\theta$	
		Tafel	C/θ (g L <sup>-1</sup> )
Ext GB – 15%	0,75	0,62	1,209677
Ext GB – 25%	1,25	0,84	1,488095
Ext GB – 50%	2,50	0,83	3,012048
Ext GB – 75%	3,75	0,88	4,261364
<b>EIE</b>			
Ext GB – 15%	0,75	0,80	0,937500
Ext GB – 25%	1,25	0,94	1,329787
Ext GB – 50%	2,50	0,95	2,631579
Ext GB – 75%	3,75	0,96	3,906250



**Figura 5.** Isotermas de adsorção do modelo de Langmuir e curvas de correlação obtidas por extrapolação de Tafel e Impedância eletroquímica para o extrato aquoso de Goji Berry sobre a superfície do aço carbono ABNT 1020 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>

**Tabela 5.** Parâmetros do ajuste linear para o modelo de isoterma de Langmuir

Técnica eletroquímica	R <sup>2</sup>	y=a+bx	K <sub>ads</sub> (L g <sup>-1</sup> )
Tafel	0,997	0,31991+1,05352x	3,12587
EIE	0,999	0,13485+1,00190x	7,41565

As constantes de adsorção (K) obtidas a partir do ajuste foram 3,12587 e 7,41565 L g<sup>-1</sup> para as técnicas de extrapolação de Tafel e Impedância eletroquímica, respectivamente. O cálculo de ΔG<sub>ads</sub> 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.<sup>25,26</sup> The Langmuir adsorption isotherm has been widely used to ascertain the adsorption mode of the inhibitors on the metal surface. Meanwhile the obtained Langmuir adsorption coefficients have been further applied to calculate Gibbs free energy change in the adsorption processes. However, the relationship between the Langmuir adsorption coefficients and Gibbs free energy change of adsorption has been misused for plant extracts (as inhibitors)

#### 4. Conclusões

O extrato de Goji Berry pode ser empregado como inibidor da corrosão do aço carbono ABNT 1020 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios de perda de massa demonstraram que o extrato age como inibidor da corrosão do aço carbono estudado, apresentando maior eficiência para o Ext GB – 75%, pois atingiu eficiência inibidora de 96%. A amostra Ext GB – 75% apresentou os maiores valores de impedância

e os menores densidades de corrente, corroborando com os ensaios de perda de massa. O diagrama de Nyquist apresentou um arco indutivo na presença do extrato inibidor, que está relacionado ao processo adsorptivo dos compostos orgânicos do extrato de Goji Berry na superfície do metal, seguindo o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir com ótimo coeficiente de correlação.

#### Agradecimentos

“Este estudo foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001.” Os autores agradecem CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), Fundação Araucária e FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos).

#### Referências Bibliográficas

- Barreto, L. S.; Tokumoto, M. S.; Guedes, I. C.; De Melo, H. G.; Amado, F. D. R.; Capelossi, V. R.; Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. *Matéria (Rio de Janeiro)* **2017**, *22*. [CrossRef]
- Gentil, V.; *Corrosão*, 3 ed. LTC: Rio de Janeiro, 1996.
- 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* **2022**, *5*, 25. [CrossRef]
- Mainier, F. B.; Silva, R. R. de C. M. da; As Formulações Inibidoras De Corrosão E O Meio Ambiente. *Engevista* **2004**, *6*, 106. [CrossRef]
- Tussolini, M.; Spagnol, C.; Alves, G. J. T.; da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.; 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* **2010**, *63*, 103. [CrossRef]
- Wei, H.; Heidarshenas, B.; Zhou, L.; Hussain, G.; Li, Q.; Ostrikov, K. (Ken); Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. *Materials Today Sustainability* **2020**, *10*, 100044. [CrossRef]
- 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* **1998**, *33*, 211. [CrossRef]
- Banczek, E. P.; Rogero, S. O.; Coelho, J. M. S.; Bohrer-Morel, M. B.; Costa, I.; Rogero, J. R.; Pires, M. A. F.; Resumos do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, Brasil, **2010**. [CrossRef]
- Salinas-Solano, G.; Porcayo-Calderon, J.; Martinez de la Escalera, L. M.; Canto, J.; Casales-Diaz, M.; Sotelo-Mazon, O.; Henao, J.; Martinez-Gomez, L.; Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste. *Industrial Crops and Products* **2018**, *119*, 111. [CrossRef]

10. Varvara, S.; Bostan, R.; Bobis, O.; Găină, L.; Popa, F.; Mena, V.; Souto, R. M.; Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution. *Applied Surface Science* **2017**, *426*, 1100. [[CrossRef](#)]
11. Hassannejad, H.; Nouri, A.; Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *254*, 377. [[CrossRef](#)]
12. Parthipan, P.; Elumalai, P.; Narenkumar, J.; Machuca, L. L.; Murugan, K.; Karthikeyan, O. P.; Rajasekar, A.; 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* **2018**, *132*, 66. [[CrossRef](#)]
13. Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.; The corrosion and the anticorrosion agents. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 293. [[CrossRef](#)]
14. Teixeira, V. M.; Dos Santos, É. C.; Rezende, M. J. C.; D'Elia, E.; 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* **2015**, *7*, 1780. [[CrossRef](#)]
15. Aslam, R.; Mobin, M.; Zehra, S.; Aslam, J.; A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *364*, 119992. [[CrossRef](#)]
16. Protti, M.; Gualandi, I.; Mandrioli, R.; Zappoli, S.; Tonelli, D.; Mercolini, L.; Analytical profiling of selected antioxidants and total antioxidant capacity of goji (*Lycium* spp.) berries. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2017**, *143*, 252. [[CrossRef](#)]
17. Skenderidis, P.; Kerasioti, E.; Karkanta, E.; Stagos, D.; Kouretas, D.; Petrotos, K.; Hadjichristodoulou, C.; Tsakalof, A.; Assessment of the antioxidant and antimutagenic activity of extracts from goji berry of Greek cultivation. *Toxicology Reports* **2018**, *5*, 251. [[CrossRef](#)]
18. Ma, Z. F.; Luo, X.; Zhang, X.; Li, X.; Wang, C. W.; Goji Berries: Phytochemical Contents, Biological Properties and Food Industry Prospects; Ferranti, P., ed.; Sustainable food science - A comprehensive Approach: Elsevier, 2023, cap.3. [[CrossRef](#)]
19. Rodrigues, P. R. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1997. [[Link](#)]
20. Matos, L. A. C.; Taborde, M. C.; Alves, G. J. T.; da Cunha, M. T.; Banczek, E. P.; Oliveira, M. F.; D'Elia, E.; Rodrigues, P.R.P.; 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* **2018**, *13*, 1577. [[CrossRef](#)]
21. Torres, V. V.; Borges Cabral, G.; Gomes Da Silva, A. C.; Cristina, K.; Ferreira A E Eliane D'elia, R.; 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* **2016**, *39*, 423. [[CrossRef](#)]
22. Muthukrishnan, P.; Prakash, P.; Jeyaprabha, B.; Shankar, K.; Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12*, 3345. [[CrossRef](#)]
23. Macedo, R. G. M. de A.; Marques, N. do N.; Tonholo, J.; Balaban, R. de C.; Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. *Carbohydrate Polymers* **2019**, *205*, 371. [[CrossRef](#)]
24. Valbon, A.; Ribeiro, B. F.; Augusta, M.; Soares, F.; De Oliveira, M. C. C.; Neves B E Aurea Echevarria, M. A.; Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. *Quim. Nova* **2019**, *42*, 797. [[CrossRef](#)]
25. Zhuo, K.; Can the Langmuir adsorption coefficient be used to derive the adsorption Gibbs energy? *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *367*, 120442. [[CrossRef](#)]
26. Walczak, M. S.; Morales-Gil, P.; Lindsay, R.; Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach? *Corrosion Science* **2019**, *155*, 182. [[CrossRef](#)]