

Estudo da Eficiência do Extrato da Alga Prasiola crispa como Inibidor de Corrosão em HCl 1 mol L-1

Gabriela G. P. de Souza, Marcelo T. G. de Sampaio, Anderson B. Furtado, Paulo H. M. Buzzetti, Carlos J. B. Ramos, Valéria L. Teixeira, Javier A. C. Velasco, Raimundo N. Damasceno, Eduardo A. Ponzio

▶ **To cite this version:**

Gabriela G. P. de Souza, Marcelo T. G. de Sampaio, Anderson B. Furtado, Paulo H. M. Buzzetti, Carlos J. B. Ramos, et al.. Estudo da Eficiência do Extrato da Alga Prasiola crispa como Inibidor de Corrosão em HCl 1 mol L-1. Revista Virtual de Química, 2019, 11, pp.1521 - 1539. ⟨10.21577/1984-6835.20190106⟩. ⟨hal-03916010⟩

HAL Id: hal-03916010

https://hal.science/hal-03916010v1

Submitted on 30 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Artigo

Estudo da Eficiência do Extrato da Alga *Prasiola crispa* como Inibidor de Corrosão em HCl 1 mol L^{-1}

Souza, G. G. P.; Sampaio, M. T. G.; Furtado, A. B.; Buzzetti, P. H. M.; Ramos, C. J. B.; Teixeira, V. L.; Velasco, J. A. C.; Damasceno, R. N.; Ponzio, E. A.*

Rev. Virtual Quim., **2019**, *11* (5), 1521-1539. Data de publicação na Web: 1 de novembro de 2019

http://rvq.sbq.org.br

Study of the Efficiency of the Algae *Prasiola crispa* Extract as a Corrosion Inhibitor in HCl 1 mol L^{-1}

Abstract: The algae *Prasiola crispa* extract was investigated as a possible corrosion eco-inhibitor for carbon steel in HCl 1 mol L^{-1} medium. The techniques used for the evaluation were the gravimetric tests, electrochemical polarization and electrochemical impedance spectrometry. The analysis showed that the extract has a great corrosion efficiency, reaching 95.9 % efficiency in the concentration of 0.800 g L^{-1}. The mechanism of inhibition is based on the adsorption of molecules on the steel surface generating a protective barrier. The study of the adsorption isotherms showed that the Langmuir model is the most appropriate and that the adsorption process is spontaneous presenting a ΔG_{ads} of -27.9 kJ mol^{-1} which constitutes an intermediate behavior between a physical and chemical adsorption.

Keywords: Eco-Inhibitor; *Prasiola crispa*; A36 Mild Steel; weight loss measurements; electrochemical polarization; electrochemical impedance spectroscopy.

Resumo

O extrato da alga *Prasiola crispa* foi investigado como possível eco-inibidor de corrosão para aço carbono em meio de HCl 1 mol L^{-1}. As técnicas utilizadas para a avaliação foram os ensaios gravimétricos, de polarização eletroquímica e de espectrometria de impedância eletroquímica. As análises mostraram que o extrato possui ótima eficiência anticorrosiva, chegando a 95,9 % de eficiência em concentração de 0,800 g L^{-1}. O mecanismo de inibição se baseia na adsorção das moléculas na superfície do aço gerando uma barreira protetora. O estudo das isotermas de adsorção mostrou que o modelo de Langmuir é o mais apropriado e que o processo de adsorção é espontâneo apresentando um ΔG_{ads} de -27,9 kJ mol^{-1}, o que configura um comportamento intermediário entre uma adsorção física e química

Palavras-chave: Eco-Inibidor; *Prasiola crispa;* aço carbono A36; ensaio gravimétrico; polarização eletroquímica; espectroscopia de impedância eletroquímica.

* Universidade Federal Fluminense, Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica (G2E), CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.
eduardoariel@id.uff.br
DOI: 10.21577/1984-6835.20190106

Volume 11, Número 5 Setembro-Outubro 2019

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Estudo da Eficiência do Extrato da Alga *Prasiola crispa* como Inibidor de Corrosão em HCl 1 mol L^{-1}

Gabriela G. P. de Souza,[a] Marcelo T. G. de Sampaio,[a] Anderson B. Furtado,[a] Paulo H. M. Buzzetti,[a] Carlos J. B. Ramos,[b] Valéria L. Teixeira,[b] Javier A. C. Velasco,[c] Raimundo N. Damasceno,[a] Eduardo A. Ponzio[a,*]

[a] Universidade Federal Fluminense, Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica (G2E), CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

[b] Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Produtos Naturais de Algas Marinhas (ALGAMAR), CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

[c] Instituto Nacional de Tecnologia (INT), CEP 20081-312, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.

* eduardoariel@id.uff.br

Recebido em 30 de setembro de 2019. Aceito para publicação em 30 de setembro de 2019

1. **Introdução**
2. **Materiais e Métodos**
   - **2.1.** Coleta, preparo e caracterização do extrato de *Prasiola crispa*
   - **2.2.** Material utilizado
   - **2.3.** Ensaios eletroquímicos
   - **2.4.** Ensaio gravimétrico
3. **Resultados e Discussão**
   - **3.1.** Caracterização do extrato de *Prasiola crispa*
   - **3.2.** Polarização potenciodinâmica
   - **3.3.** Espectroscopia de impedância eletroquímica
   - **3.4.** Ensaio gravimétrico
   - **3.5.** Isotermas de adsorção
4. **Conclusão**

1. Introdução

O processo de corrosão de materiais metálicos gera inúmeras despesas para as mais diversas atividades, desde as indústrias químicas e petroquímicas à construção civil, provocando problemas relacionados a questões de segurança, impactos ambientais e aspectos econômicos.[1]

Dentre os diferentes materiais metálicos utilizados na indústria, apesar de possuir baixa resistência à corrosão, o aço carbono é altamente empregado devido às suas propriedades, tais como: dureza, ductilidade e

baixo custo.[2] Esta liga metálica tem aplicações desde em tubulações e componentes estruturais até em tanques de armazenamento, representando uma escolha econômica. Entretanto, sua aplicação sem a devida proteção pode levar à deterioração dos materiais.[3,4]

Certos ambientes industriais apresentam condições que podem induzir a corrosão de metais, prejudicando suas propriedades mecânicas. Em especial, a presença de ácido clorídrico em operações industriais como decapagem ácida, geração de vapor e processos do setor petrolífero tem como consequência a formação de meios corrosivos.[5,6] Tendo em vista a grande exposição do aço carbono a estes ambientes, se faz necessária a utilização de produtos para evitar ou reduzir o processo de corrosão.

Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento.[7,8] Pode-se classificar quanto à composição em inibidores orgânicos e inorgânicos; e quanto ao comportamento em inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

Desde o ponto de vista da composição, um dos inibidores inorgânicos mais utilizados no passado foram os cromatos, porém, atualmente sua utilização é proibida devido a sua toxicidade.[9,10] Os inibidores orgânicos, em geral, moléculas contendo ligações π ou heteroátomos com elétrons livres como nitrogênio, enxofre e oxigênio, são os mais comumente empregados em industrias de petrolíferas. Estes inibidores atuam se adsorvendo na superfície do aço criando uma barreira física entre a superfície do material e o meio corrosivo.[11-13]

Entre os produtos que possuem conhecida capacidade inibitória, se encontram compostos de alta toxidez de forma que, atualmente, torna-se necessário o estudo de produtos que não agridam o meio ambiente e sigam os princípios da química verde.[14] Uma vertente que ganhou força nos últimos anos, devido às exigências ambientais impostas atualmente, é o estudo de extratos de produtos naturais como plantas e algas como possíveis inibidores de corrosão.[15-19] Os extratos vegetais representam uma rica fonte de compostos orgânicos naturais e sua utilização traz benefícios do ponto de vista ambiental, pois possuem baixa toxidez e causam menores impactos ao ambiente em que serão expostos.[20-23]

Diferentes tipos de extratos têm sidos relatados na literatura como possíveis inibidores de corrosão, em especial procedentes de plantas e sementes. A atividade destes inibidores é atribuída à presença de compostos heterocíclicos alcaloides e flavonóides, compostos policíclicos, celulose e taninos, entre outros, que levam à formação de um filme sobre a superfície metálica, evitando assim a corrosão.[24-26]

Pode-se mencionar, por exemplo, o extrato das sementes da *Pongamia pinnata,* avaliada para aço carbono em meio de HCl 1 mol L^{-1}, chegando a uma eficiência anticorrosiva máxima de 98 % na concentração de 0,400 g L^{-1}. O mecanismo de inibição foi atribuído à adsorção de moléculas na superfície do metal.[20]

A goma arábica, resina extraída de árvores de acácia, foi testada em solução de HCl 1 mol L^{-1}, obtendo-se uma eficiência máxima de 95 % em concentração de 1,00 g L^{-1}. Ao se estudar o mecanismo de inibição, os autores concluíram que ele também se baseia na adsorção das moléculas na superfície e o modelo de adsorção se ajusta ao modelo de Langmuir.[21]

O extrato da planta *Ligularia fischeri* foi testado em solução de HCl 1 mol L^{-1} e foi obtida uma eficiência de 92 % em concentração de 0,500 g L^{-1} em uma temperatura de 303K. Também foi estudado o efeito da temperatura e foi observada a diminuição de eficiência de inibição com o aumento da temperatura.[22]

Embora extratos de algas sejam muito empregados na área médica e de estética, são poucos os estudos apresentados destes extratos como inibidores de corrosão. Um exemplo é a alga vermelha *Kappaphycus*

alvarezii, estudada como inibidor de corrosão em meio de H_2SO_4 e HCl, ambos em concentração de 1 mol L^{-1}, sendo obtida em uma concentração de 0,500 g L^{-1} uma eficiência de 79 % para o H_2SO_4 e 70,5 % para o HCl. O estudo das isotermas mostrou que o modelo de Tenkin se adequava melhor ao sistema.[23]

O extrato da alga marrom *Bifurcaria birfurcata* foi analisado como inibidor de corrosão em HCl 1 mol L^{-1}. Foi obtida uma eficiência máxima média de 80,5 % para uma concentração de 50 % (v v^{-1}). Nas análises das isotermas o modelo de Langmuir foi o que se apresentou mais adequado.[27]

Já a macroalga *Caulerpa prolifera* foi testada como inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido de HCl 1 mol L^{-1}. Foram realizados ensaios gravimétricos, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi obtida uma eficiência média de 95,34 % na concentração de 1 g L^{-1}. Verificou-se que o processo de adsorção se adequa à Teoria de Langmuir.[28]

A alga verde *Spirogyra* foi analisada em HCl 0,5 mol L^{-1} pelo ensaio gravimétrico, atingindo uma eficiência máxima de 93 % em concentração de 2 g L^{-1}.[29]

A alga *P. crispa* foi estudada anteriormente por nosso grupo de pesquisa como inibidor de corrosão em meio de NaCl, atingindo uma eficiência máxima de 75 % em concentração de 0,500 g L^{-1}.[30] Tratando-se de uma espécie abundante em áreas de gelo e degelo da Antárctica e adaptada a condições ambientais extremas, apresenta uma rica composição química contendo carotenóides, ácidos graxos, esteróis e lipídeos. Estes metabólitos fazem parte do metabolismo da alga e podem contribuir para uma possível atividade anti-corrosiva.[31] Os elementos constituintes de alga tem apresentado diversas atividades biológicas, por exemplo, Posser e col. [32] Mostraram que o extrato bruto de P. crispa tem potencial ação inseticida. Um outro exemplo e o relatado por Da Silva e col. [33], no artigo publicado é descrita a ação proteolítica, anti-hemorrágica, antiedematogênica e antiletalidade frente ao veneno da serpente Bothrops jararacussu. Marinho e col.[34] também estabeleceram que fitoesteróis de P. crispa tem ação antiviral contra o vírus do herpes equino, o EHV-1.

O presente estudo visa analisar o extrato em acetato de etila da alga verde *P. crispa* como possível inibidor de corrosão, através de estudos gravimétricos e ensaios eletroquímicos de polarização linear e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta, preparo e caracterização dos extratos brutos de *Prasiola crispa*

A coleta da alga verde *P. crispa* (Lightfoot) Kützing foi realizada na Antártica, em áreas livres de gelo, próximas da região da estação polonesa Arctowski, na Baía do Almirantado, na Ilha Rei George (61°50' - 62°15' S e 57°30' - 59°00' W). A coleta foi realizada pelos professores Dr. Antônio Batista Pereira e Dr. Chariston André Dal Belo, ambos da Universidade Federal do Pampa-UNIPAMPA (RS), e seu grupo de pesquisa. Os pesquisadores da UNIPAMPA são associados ao INCT- Antártico de Pesquisas Ambientais (APA), tendo licença de coleta e estudo de bioprospecção.

As algas foram secas em câmara escura, com circulação de ar a 40 °C e armazenadas em sacos escuros, sob refrigeração, pela equipe da UNIPAMPA. No Laboratório de Produtos Naturais de Algas Marinhas (ALGAMAR), da Universidade Federal Fluminense-UFF (RJ) foi realizada uma nova triagem para a retirada de impurezas, resíduos de animais e outros materiais que poderiam alterar a composição do extrato bruto. Ao final da triagem, foram obtidas 940 g de alga seca, sendo esta, triturada em seguida em liquidificador industrial até a obtenção de um pó. Toda a massa triturada foi filtrada em funis

de separação de tipo pera para separação de resíduos maiores.

A extração foi realizada utilizando a técnica de extração exaustiva sequencial (sucessivas extrações com solventes de polaridade crescente) utilizando os solventes orgânicos *n*-hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol. Ao término de cada extração, o líquido formado pelo solvente e o extrato bruto foi colocado em um balão de fundo redondo que em seguida foi conectado ao rotaevaporador do tipo BÜCHI R-114 para evaporação de cada solvente (Figura 1). No presente estudo, foi utilizado apenas o extrato bruto em acetato de etila. Após a evaporação do solvente, uma alíquota do extrato bruto (cerca de 5,0 mg) foi enviada ao Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear (LaReMN) do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, para análise de RMN de Hidrogênio (^{1}H). Além disso, o extrato bruto foi analisado em cromatografia em camada delgada (CCD), efetuadas em cromatoplacas de gel de sílica 60 F254 Merck®.

Os equipamentos de RMN utilizados foram o Varian-Unity Plus 300 e 500, operando a uma frequência de 300,0 MHz e 500 MHz, respectivamente, para as análises de hidrogênio, tendo o tetrametilsilano (TMS) como referenciador interno e o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) como solvente usado no extrato bruto.

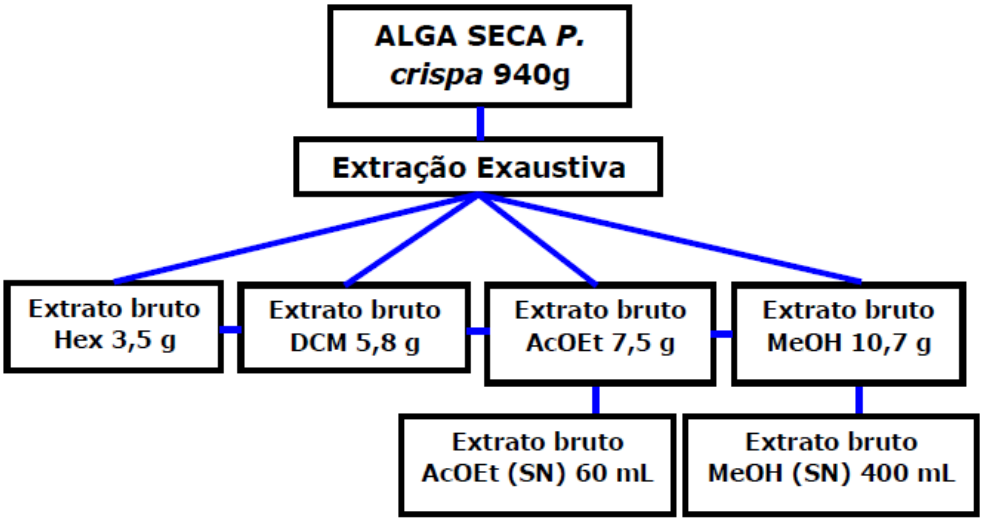


Figura 1. Fluxograma da extração exaustiva dos extratos brutos da macroalga P. crispa. Hex = Hexano, DCM = Diclorometano, AcOEt = Acetato de Etila, MeOH = Metanol), SN = óleo sobrenadante (parte líquida do extrato)

2.2. Material utilizado

O material utilizado foi uma amostra do aço carbono A36, tendo sua composição química apresentada na Tabela 1

Tabela 1. Composição química do aço carbono A36

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Fe
%	0,26	0,75	≤ 0,04	≤ 0,05	≤ 0,40	Balanço

2.3. Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula contendo três eletrodos, um eletrodo de referência Ag|AgCl (3 M), uma lâmina de platina como contra eletrodo e uma amostra do aço A36 como eletrodo de trabalho. Foram preparadas soluções de HCl 1 mol L^{-1} puro (branco) e soluções de HCl 1 mol L^{-1} com as adições das diferentes concentrações do extrato da alga *P. crispa*. O volume das soluções foi fixado em 25 ml. Os ensaios foram realizados usando o potenciostado Autolab PGSTAT302N, controlado pelo software Nova 2.1.

Para a polarização eletroquímica, a medida do potencial de circuito aberto (OCP) foi realizada durante 1 hora. Em seguida o potencial foi varrido anodicamente com uma velocidade de 1 mv s^{-1} no intervalo de ± 0,3 V *vs* OCP.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em torno do OCP com uma amplitude de ± 10mV no intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

A eficiência anticorrosiva foi calculada a partir das densidades de corrente de corrosão obtidas das curvas de polarização seguindo a equação 1:

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr,0} - i_{corr,ini}}{i_{corr,0}} . 100 \qquad (1)$$

Onde $i_{corr,0}$ e $i_{corr,ini}$ são as densidades de corrente na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

A eficiência de inibição também foi calculada a partir dos valores de resistência à transferência de carga R_{ct}, utilizando a equação 2:

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct,ini} - R_{ct,0}}{R_{ct,ini}} . 100 \qquad (2)$$

Onde $R_{ct,ini}$ é a resistência à transferência de carga na presença do inibidor e $R_{ct,0}$ é a resistência à transferência de carga na ausência do inibidor.

2.4. Ensaios gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados seguindo a norma ASTM G1-90.[35] Os corpos de prova (amostras do aço A36) foram lixados em granulometria de 400 e 600 seguido de uma limpeza em água, surfactante, etanol e acetona. Em seguida as amostras foram secas, pesadas e imersas em soluções contendo HCl 1 mol L^{-1}. O tempo de ensaio foi definido através de testes e verificou-se que após 5 horas de ensaio, a taxa de corrosão permaneceu constante. Os ensaios foram repetidos na presença de 0,025, 0,100, 0,300, 0,500 e 0,800 g L^{-1} do extrato da alga *Prasiola crispa* em temperatura ambiente. Após o tempo determinado, os corpos de prova foram retirados e submetidos a uma limpeza em água, surfactante, solução de Clark (1 L de HCl; 20 g de $SbCl_3$; 50g de Sn_2Cl_2), etanol e acetona. Por fim, a massa do aço carbono foi medida novamente e comparada com as dos ensaios na ausência do extrato para a obtenção da taxa de corrosão.

Os valores de taxa de corrosão (T_c) foram calculados através da equação 3, onde A é a área total exposta (cm^2), Δm é a variação da massa (g), t é o tempo de imersão (h), d é a densidade do aço (g cm^{-3}) e 8,76 x 10^4 é a constante de proporcionalidade.

A partir dos valores de T_c foi possível calcular a eficiência de inibição utilizando a equação 4.

$$Tc = \frac{8{,}76 \,.10^4 \,.\Delta m}{A \,.d \,.t} \qquad (3)$$

$$\eta\,(\%) = \frac{T_{c,0} - T_{c,ini}}{T_{c,0}} \,.100 \quad (4)$$

Onde $T_{c,0}$ é a taxa de corrosão na ausência do inibidor e $T_{c,ini}$ é a taxa de corrosão em cada uma das concentrações do extrato utilizado.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do extrato de *Prasiola crispa*

As frações do extrato em acetato de etila da *Prasiola crispa* foram analisadas por cromatografia em camada delgada utilizando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção 8:2 com posterior aquecimento em sulfato cérico (Figura MS1 material suplementar). A análise dos resultados permitiu a observação de manchas cromatográficas características dos fitoesteróis (manchas rosas). No entanto, destacaram-se outras manchas de coloração amarela, marrom e laranja (ácidos graxos).

Para comparação com dados do obtidos no grupo de pesquisa e da literatura foram utilizadas as referências de RMN de ^{1}H dos esteróis e de prasiolina. Através dos dados da análise de RMN ^{1}H e comparação com dados da literatura reportados por Hartmann e col.,[36] foi possível identificar a presença da prasiolina no extrato em acetato de etila da P. crispa. Este aminoácido é um possível candidato à inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido. O espectro RMN de ^{1}H do extrato de *P. crispa* (Figura MS2, material suplementar) apresenta sinais de deslocamento químico de δ 0,68 a 1,01 e δ 5,29 a 5,42, característicos de H1, H2 e H3 de fitosteróis. Também é observado um sinal a δ 1,25 correspondente aos ácidos graxos, sinais de δ 2,01 a 2,11 e; δ 2,31 a 2,37 que se referem a derivados do ácido glutâmico, sinais δ 2,76 a 2,96 correspondentes ao sinal de H2 no C4 do anel de seis membros e os sinais δ 3,48; 3,64 a 3,72; 3,74 e; 4,27 correspondentes aos sinais de H1 e H3 no anel de seis membros ligado ao grupo NH, indicando a presença de micosporinas.[37]

3.2. Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização eletroquímica do aço A36 na ausência e na presença das diversas concentrações do extrato da alga *Prasiola crispa* em temperatura ambiente são apresentados na Figura 2.

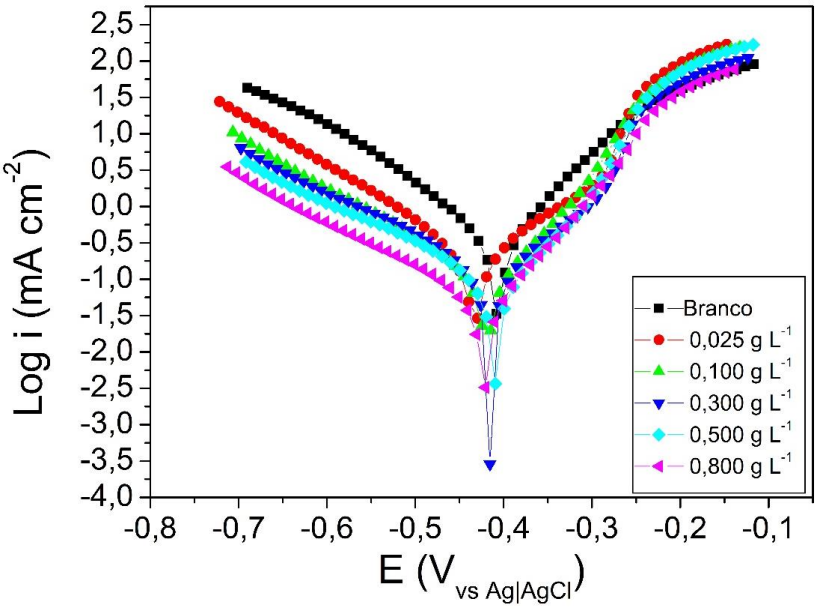


Figura 2. Curvas de polarização do aço A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato da *Prasiola crispa*

É possível observar a gradual redução das densidades de corrente tanto anódica quanto catódica com o aumento da concentração do extrato, sendo a redução do processo catódico um pouco mais acentuada. Este comportamento é um indicativo da redução da área eletroativa exposta ao meio corrosivo, sugerindo um mecanismo de atuação do inibidor baseado na adsorção das moléculas presentes no extrato na superfície do aço, formando assim uma barreira física que o protege do ambiente ao qual está exposto. Desta forma, tanto as reações anódicas como as catódicas são inibidas, retardando o processo de corrosão.

Através do método da extrapolação de Tafel foram obtidos os valores de densidade de corrente (i_{corr}), o potencial de corrosão (E_{corr}) e os parâmetros de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c) listados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros da polarização do aço A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato da *Prasiola crispa*

C (g L^{-1})	E_{corr} (V)	β_c(V Dec^{-1})	β_a (V Dec^{-1})	i_{corr} (µA cm^{-2})	η (%)
Branco	-0,407	0,171	0,106	982,2	-
0,025	-0,434	1,66	0,197	288,4	70,6
0,100	-0,421	0,145	0,081	123,3	87,4
0,300	-0,415	0,169	0,116	107,1	89,1
0,500	-0,406	0,168	0,086	81,2	91,7
0,800	-0,422	0,163	0,105	49,9	94,9

Em geral, quando o deslocamento do E_{corr} da solução contendo inibidor em relação ao E_{corr} do ensaio em branco é inferior a 85 mV, têm-se um inibidor misto.[38,39] O valor observado de 27 mV configura um indicativo de que o extrato é um inibidor misto.

Os parâmetros de Tafel obtidos (β_a e β_c) não apresentam uma grande variação em função da concentração, sugerindo que o mecanismo de inibição não é alterado com as mudanças de concentração do inibidor. Os valores calculados para a eficiência de inibição apresentam um aumento em função da concentração, chegando a 94,9 % de eficiência máxima, concordando com os resultados do ensaio gravimétrico.

3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist para o aço carbono A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de diversas concentrações do extrato da alga *Prasiola crispa* estão apresentados na Figura 3. Os semicírculos formados não são perfeitos. Eles possuem uma leve depressão no centro, que pode ser devido à não homogeneidade da superfície do eletrodo.[40]

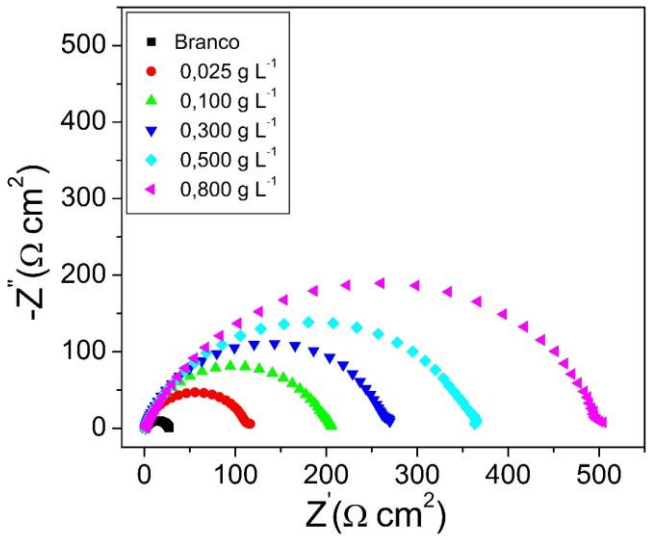


Figura 3. Diagramas de Nyquist para o aço carbono A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato da alga *Prasiola crispa*

É possível observar o aumento do diâmetro dos semicírculos de acordo com o aumento da concentração do extrato. Esse diâmetro está relacionado à resistência a transferência de carga (Rct) e o seu aumento indica uma maior proteção na superfície do eletrodo devido á adsorção das moléculas do inibidor na superfície do mesmo, retardando o processo corrosivo.[12]

O circuito elétrico utilizado para ajustar a impedância está representado na Figura 4. A partir do circuito empregado pode-se identificar a resistência da solução (R_s), a resistência a transferência de carga (R_{ct}) e o elemento de constante de fase (CPE), que é definido a partir dos elementos Y_0 e n.

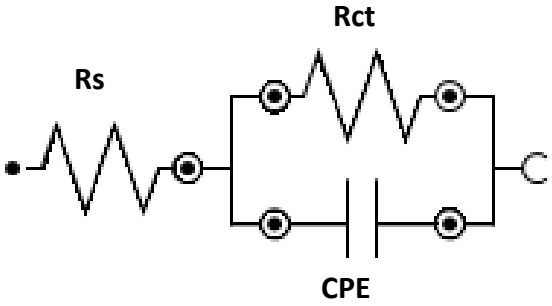


Figura 4. Circuito equivalente utilizado para ajustar a impedância para o aço carbono A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato da alga *Prasiola crispa*

Na Tabela 3 pode-se observar os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste do circuito elétrico equivalente utilizando o software NOVA 2.1. Os valores de χ^2 indicam a idealidade do ajuste. Em geral, valores de χ^2 inferiores a 10^{-3} indicam que o circuito foi ajustado corretamente.[15]

Tabela 3. Parâmetros da impedância para o aço carbono A36 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato da alga *Prasiola crispa*

C (g L)	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	Y_0 ($\mu s^n\ \Omega^{-1}$ cm^{-2})	n	f_{max} (HZ)	C_{dl} (μFcm^{-2})	χ^2	η (%)
Branco	1,66	25,51	374,40	0,839	39,81	153,91	0,016	-
0,025	0,70	113,5	164,0	0,875	15,8	92,31	0,015	77,5
0,100	0,78	201,4	122,8	0,867	12,58	68,68	0,017	87,3
0,300	1,20	268,7	100,5	0,858	9,99	55,84	0,017	90,5
0,500	0,77	365,0	94,4	0,816	9,99	44,08	0,022	93,0
0,800	1,48	513,1	74,6	0,789	9,99	31,15	0,026	95,0

A capacitância da dupla camada (C_{dl}) foi calculada seguindo a equação 5 onde f_{max} é a frequência na qual a componente imaginária da impedância é máxima.[41,42]

Tendo em conta o modelo de Helmholtz, a capacitância da dupla camada elétrica é expressa pela equação 6.

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (5)$$

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^0\, \varepsilon\, S}{d} \quad (6)$$

Onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, ε^0 é a permissividade do ar, ε é constante dielétrica local, S é a superfície eletroativa do eletrodo e d é a espessura do filme. A redução da C_{dl}, quando comparado ao branco com as medidas contendo o extrato, pode ser explicada, pela equação 6, devido à substituição de moléculas de água adsorvidas na superfície do aço por moléculas presentes no extrato, o que aumenta a espessura da dupla camada elétrica reduzindo a constante dielétrica do meio devido á troca de moléculas de água com uma constante dielétrica alta por moléculas orgânicas do extrato, que possuem constante dielétrica menor. Além disso, ao se adsorverem na superfície do aço, as moléculas presentes no extrato reduzem a superfície eletroativa do mesmo.[43-46]

Para uma melhor avaliação das diferenças de C_{dl} que foram obtidas os valores de área eletroativa (1-θ) foram plotados contra os valores de C_{dl}. Foi obtida uma correlação linear (Figura 5), indicando que os valores da constante dielétrica local e a espessura do filme não são alterados de forma substancial após a adição do inibidor. Dessa forma, o fenômeno que governa a redução da C_{dl} é a redução da área eletroativa do eletrodo devido à adsorção das moléculas do inibidor.

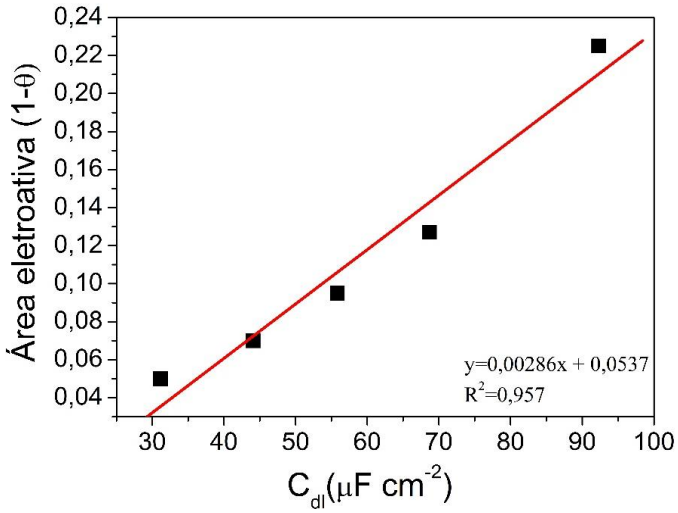


Figura 5. Gráfico da área eletroativa vs. Capacitância da dupla camada

3.4. Ensaio gravimétrico

Os resultados do ensaio gravimétrico na ausência e na presença do extrato em acetato de etila da alga *Prasiola crispa* após 5 horas de imersão em HCl 1 mol L^{-1} são apresentados na Tabela 4.

A taxa de corrosão obtida para o ensaio em branco é de 18,46 mm ano^{-1}. Para as soluções contendo o inibidor as taxas de corrosão variaram de 2,08 a 0,75 mm ano^{-1}. Pelos valores obtidos é possível observar uma boa atuação do extrato como inibidor de corrosão, reduzindo substancialmente a taxa de corrosão até mesmo na menor concentração. É possível observar um crescimento na eficiência de inibição em função do aumento das concentrações, obtendo-se um valor máximo de 95,9 % de eficiência para a concentração mais alta.

Tabela 4. Taxa de corrosão e eficiência de inibição do extrato de *Prasiola crispa* em diversas concentrações

C (g L^{-1})	Tc(mm Ano^{-1})	η (%)
Branco	18,46	-
0,025	4,55	75,30
0,100	2,08	88,70
0,300	1,79	90,30
0,500	1,42	92,30
0,800	0,75	95,90

A Figura 6 apresenta a comparação das eficiências obtidas pelo extrato nos três testes ao qual o extrato foi submetido (ensaio gravimétrico, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica).

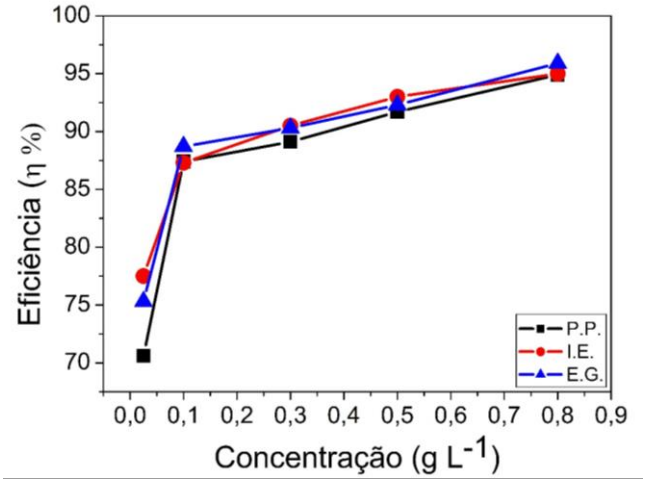


Figura 6. Comparação entre os gráficos de concentração x eficiência nos ensaios (E.G.-Ensaio Gravimétrico, P.P.- Polarização Potenciodinâmica e I.E. - Impedância Eletroquímica)

Os resultados para eficiência do inibidor apresentaram a mesma tendência para as três técnicas e uma boa concordância, mostrando uma boa correlação entre os resultados e corroborando os resultados obtidos em cada análise.

A Tabela 5 apresenta a comparação da performance do extrato utilizado neste estudo com diversos outros extratos naturais estudados anteriormente como inibidor de corrosão em aço carbono em meio ácido.

Tabela 5. Comparação da eficiência do extrato da *P. crispa* com outros extratos

Extrato	Aço utilizado	Concentração máxima	η % E.G.*	η % P.P.*	η % I.E.*	Ref.
R. accidentalis	Aço carbono	1 g L^{-1}	~90	85,7	79,7	17
C. sinensis	Aço1020	1,5 g L^{-1}	-	89	89	18
L. inermis	Aço carbono	1,2 g L^{-1}	92,6	92,1	90,4	19
P. pinnata	Aço carbono	0,4 g L^{-1}	98	96	96	20
G. arabica	Aço carbono	1 g L^{-1}	95	96	97	21
L. fischeri	Aço carbono	0,5 g L^{-1}	92	66	78	22
*K. alvarezii***	Aço carbono	0,5 g L^{-1}	~70	72,2	69,4	23
*B. bifurcata***	Aço carbono	50% (v v^{-1})	81	80	-	27
*C. prolifera***	Aço carbono	1 g L^{-1}	96,4	94,9	94,7	28
*Spirogyra***	Aço carbono	2 g L^{-1}	93%	-	-	29
*H. clathratus***	Aço carbono	0,5 g L^{-1}	~75	76,6	65,2	47
P. crispa	Aço A36	0,8 g L^{-1}	95,9	94,9	95	-

*Ensaio Gravimétrico, Polarização potenciodinâmica e Impedância eletroquímica
** Extratos de algas

Tendo como objetivo uma melhor interpretação dos dados, a tabela 6 apresenta as médias de eficiência máxima obtidas divididas pelas respectivas concentrações utilizadas.

Tabela 6. Valores da relação eficiência/concentração de diversos extratos

Extrato	η (%)/ C (g L^{-1})
R. accidentalis	85,1
C. sinensis	59,3
L. inermis	76,4
P. pinnata	241,7
G. Arabica	96,0
L. fischeri	157,3
*K. alvarezii***	141,1
*C. prolifera***	95,3
*Spirogyra***	46,5
*H. clathratus***	144,5
P. crispa	119,1

Em um contexto onde extratos de plantas são mais estudados, o desempenho do extrato da *P. crispa* apresentou boa performance, mostrando alta eficiência na inibição da

corrosão, sendo essa equiparada aos mais altos resultados obtidos com outros extratos e, em alguns casos, utilizando-se uma concentração inferior de extrato. Entre os extratos de algas, estes possuindo um número inferior de estudos e um menor número de espécies analisadas, o extrato de *P. crispa* se mostrou superior, mesmo nos casos onde a razão eficiência/concentração foi inferior (*K. alvarezii* e *H. clathratus*), pois para a concentração utilizada (0,5 g L^{-1}) o extrato da *P. crispa* apresentou eficiência de 92,3%, valor superior aos apresentados.

A atividade anticorrosiva observada no extrato de *P. crispa* está pode estar relacionada à presença de átomos de oxigênio e ligações π dos fitosteróis e micosporinas existentes na fração extraída em acetato de etila, os quais são capazes de interagir com a superfície metálica. Essas propriedades possibilitam a adsorção sobre a superfície do metal, formando uma barreira de proteção entre o metal e o meio corrosivo. Informações sobre a natureza das interações entre o inibidor e a superfície do aço avaliado podem ser obtidas a partir do estudo de simulações de isotermas de adsorção. Neste trabalho, foram simuladas as seguintes isotermas: Freundlich, Langmuir, Flory-Huggins, Temkin e Frumkin.

3.5. Isotermas de adsorção

A partir dos dados de eficiência anticorrosiva gerados pelo ensaio gravimétrico foram obtidos valores de grau de recobrimento superficial (θ) para a realização das simulações de isotermas.

Neste estudo, dentre todos os modelos simulados, o modelo de Langmuir se mostrou mais adequado devido à obtenção do menor coeficiente de correlação linear. O modelo correlaciona o valor do grau de recobrimento (θ) com a concentração do inibidor de acordo com a equação 7, onde K_{Ads} é a constante de adsorção do inibidor na superfície do aço.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{Ads}} + C \qquad (7)$$

O gráfico de $\frac{C}{\theta}$ *vs C* está representado na Figura 7. Observa-se um coeficiente angular de 1,04 e um R^2 de 0,999, indicando que de fato a adsorção das moléculas do extrato se comportam como no modelo de Langmuir.

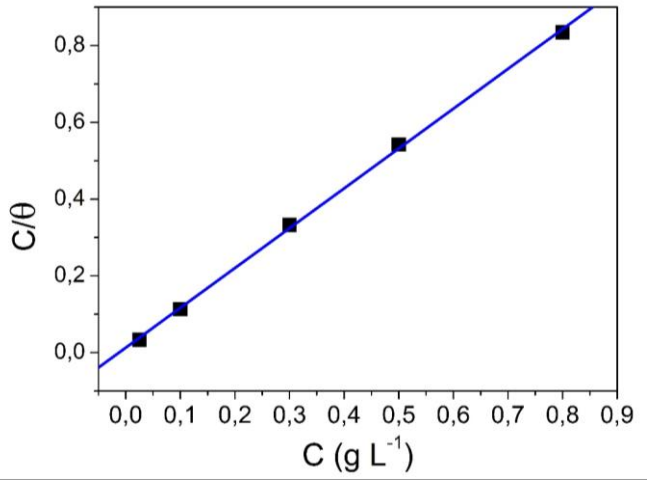


Figura 7. Isoterma de Langmuir para a adsorção do extrato da *Prasiola crispa* no aço carbono A36

A partir do valor de 0,01287 g L^{-1} obtido para o coeficiente angular, foi calculada a constante de adsorção: 77,7 L g^{-1}. O valor de ΔG_{ads} foi calculado a partir da constante de adsorção utilizando a equação 8:

$$\Delta G_{Ads} = -RTln(C\ K_{Ads}) \quad (8)$$

Onde C é a concentração do solvente[48], R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. O valor de – 27,9 kJ mol^{-1} obtido para ΔG_{ads} indica um processo espontâneo para a adsorção das moléculas presentes no extrato na superfície do aço.

Valores de ΔG_{ads} superiores a -20 kJ mol^{-1} indicam interações eletroestáticas entre o inibidor e a superfície do aço, resultando em uma adsorção física. Já valores inferiores a -40 kJ mol^{-1} indicam um compartilhamento ou transferência de elétrons das moléculas do inibidor para o aço, caracterizando uma adsorção química. Valores intermediários indicam um comportamento misto entre adsorção física e química.[48,49] O valor obtido de ΔG_{ads} em –27,9 kJ mol^{-1} indica um comportamento misto do extrato da alga *Prasiola crispa*. Este comportamento é esperado, uma vez que não se trata apenas de uma molécula específica de inibidor, mas um extrato contendo diversos componentes que poderiam atuar como inibidores de corrosão ao se adsorver na superfície de metal.

As espécies do gênero *Prasiola* e outros organismos marinhos possuem altas concentrações de fitoesterois e micosporinas, aminoácidos altamente polares, solúveis em água e fotoquimicamente estáveis.[50-51] A Figura 8 apresenta a estrutura Metabolitos majoritários detectados no extrato bruto em acetato de etila de *Prasiola crispa*.

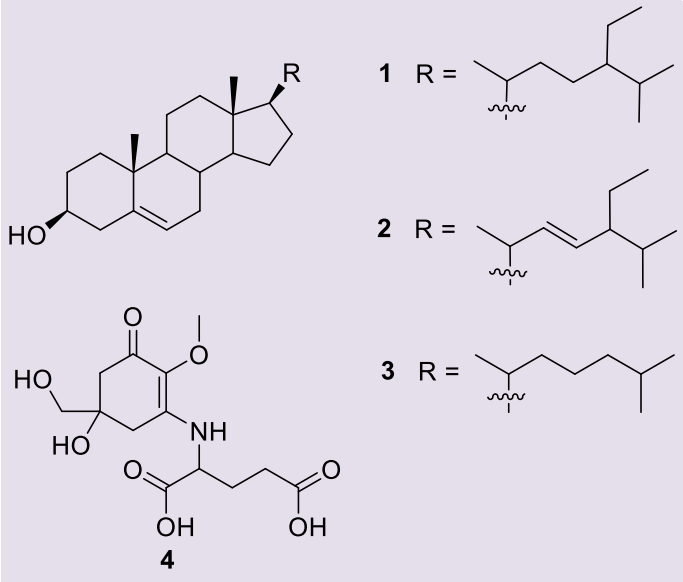


Figura 8. Metabolitos majoritários detectados no extrato bruto em acetato de etila de Prasiola crispa e suas frações. 1 estigmasterol, 2 β-sitosterol, 3 campesterol e 4 prasiolina

A atividade anticorrosiva observada no extrato de *P. crispa* está relacionada à presença destes compostos que são os responsáveis pelo processo de adsorção sobre a superfície do metal e consequentemente a inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido.

4. Conclusão

O estudo realizado mostra que o extrato da alga *Prasiola crispa* pode atuar como inibidor de corrosão em meio de HCl 1 mol L^{-1}, sendo sua eficiência comprovada por ensaios gravimétricos, de polarização eletroquímica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, atingindo uma eficiência máxima média de 95,3% nos 3 ensaios realizados em uma concentração de 0,800 g L^{-1}.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que o extrato se comporta como um inibidor misto retardando tanto as reações anódicas como as catódicas ao se adsorver na superfície do aço formando uma barreira protetora.

A presença de metabolitos majoritários detectados no extrato bruto em acetato de etila de Prasiola crispa são os responsáveis pela adsorção na superfície do aço e consequente inibição do processo de corrosão. O comportamento dessas moléculas obedece ao modelo de Langmuir, sendo um processo espontâneo e intermediário entre a adsorção física e química.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, Faperj e CNPq pelo suporte financeiro recebido. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos também aos professores Dr. Antônio Batista Pereira e Dr. Chariston André Dal Belo pela coleta das amostras da alga.

Referências Bibliográficas

[1] Kutz. M.; *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2a ed. William Andrew: Norwich, 2005.

[2] Umoren, S. A.; AlAhmary, A. A.; Gasem, Z. M.; Solomon, M. M. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, *117*,1017. [CrossRef]

[3] Kamal, C.; Sethuraman, M. G. Spirulina platensis - A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, 5, 155.[CrossRef]

[4] Roberge, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*, 2a ed. McGraw-Hill Education: Nova Iorque, 2012.

[5] Bentrah, H.; Rahali, Y.; Chala, A. Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium. *Corrosion Science* **2014**, 82, 426. [CrossRef]

[6] Ostovari, A.; Hoseinieh, S. M.; Peikari, M. P.; Shadizadeh, S. R. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1935. [CrossRef]

[7] Sayin, K.; Karakas, D. Quantum chemical studies on the some inorganic corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **2013**, *77*, 37. [CrossRef]

[8] Rani, B. E. A.; Basu, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *Internatinal journal of Corrosion* **2011**. *2012.* [CrossRef]

[9] Fernandez, M.; Breedon, M.; Cole, I. S.; Barnard, A. S. Modeling corrosion inhibition efficacy of small organic molecules as non-toxic chromate alternatives using comparative molecular surface analysis (CoMSA). *Chemosphere* **2016**, *160*, 80. [CrossRef]

[10] Winkler, D. A.; Breedon, M.; White, P.; Hughes, A. E.; Sapper, E. D.; Cole, I. Using high

throughput experimental data and in silico models to discover alternatives to toxic chromate corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **2016**, *106*, 229. [CrossRef]

[11] Lebrini, M.; Robert, F.; Vezin, H.; Roos, C. Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 3367. [CrossRef]

[12] Zhang, H. H.; Chen, Y.; Zhang, Z. Comparative studies of two benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl. *Results in Physics* **2018**, *11*, 554. [CrossRef]

[13] Habeeb, H. J.; Luaibi, H. M.; Abdullah, T. A.; Dakhil, M. R.; Kadhum, A. A. H.; Al-Amiery, A. A. Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel. *Case studies in Thermal Engineering* **2018**, *12*, 64. [CrossRef]

[14] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, A. A. "Green chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123. [CrossRef]

[15] Mobin, M.; Rizvi, M. Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbonsteel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate Polymers* **2017**, 160, 172. [CrossRef]

[16] Qiang, Y.; Zhang, S.; Tan, B.; Chen, S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2018**, *133*, 6. [CrossRef]

[17] Alvarez, P. E.; Bimbi-Fiori, M. V.; Neske, A.; Bradán, S. A.; Gervasi, C. A. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *58*, 92. [CrossRef]

[18] Teixeira, V. M.; Santos, E. C.; Resende, 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^{-1} *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1780. [CrossRef]

[19] Ostovani, A.; Hoseinieh, S. M.; Peikari, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S.J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α-d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1935. [CrossRef]

[20] Singh, A.; Ahamad, I.; Singh, V. K. Quraishi, M. A. Inhibition Effect of Environmentally Benign Karanj (Pongamia pinnata) Seed Extract on Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *15*, 1087. [CrossRef]

[21] Azzaoui, K.; Mejdoubi, E.; Jodeh, S.; Lamhamdi, A.; Rodriguez-Castellón, E.; Zarrouk, A.; Errich, A.; Salghi, R.; Lgaz, H. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science* **2017**, *129*, 70. [CrossRef]

[22] Prabakaran, M.; Kim, S.; Kalaiselvi, K.; Hemapriaya, V.; Chung, I. Highly efficient Ligularia fischeri green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations. *journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *59*, 553. [CrossRef]

[23] Kamal, C.; Sethuraman, M. G. Kappaphycus alvarezii. A marine red alga as a green inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Materials and Corrosion* **2014**, *65*, 846. [CrossRef]

[24] Aribo, S.; Olusegun, S. J.; Ibhadiyi, L. J.; Oyetuni, A.; Folorunso, D. O. Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **2017**, *24*, 34. [CrossRef]

[25] Shirmohammadli, Y.; Efhamisisi, D.; Pizzi, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products* **2018**, *126*, 316. [CrossRef]

[26] Berlim, L. S.; Bezerra jr, G. A.; Pazin, M. W.; Ramin, T. S.; Schreiner, W. H.; Ito, A. S. Photophysical properties of flavonoids extracted from Syngonanthus nitens, the

golden grass. Journal of Luminescence **2018**, *194*, 394. [CrossRef]

[27] bboud, Y.; Abourriche, A.; Ainane, T.; Charrouf, M.; Bennamara, A.; Tanane, O.; Hammouti, B. Corrosion Inhibition of Carbon Steel In Acidic Media by Bifurcaria Bifurcata Extract. *Chemical Engineering Communications* **2009***, 196,* 788. [CrossRef]

[28] Ramdani, M.; Elmsellem, H.; Elkhiati, N.; Haloui, B.; Aouniti, A. Ramdani, M.; Ghazi, Z.; Chetouani, A.; Hammouti, B. *Caulerpa prolifera* green algae using as eco-friendly corrosion inhibtor for mild steel in 1 M HCl media. *Der Pharma Chemica* **2015**, *7*, 67.

[29] Verma, D. K.; Khan, F. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium using extract of *spirogyra* algae. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2016**, *9*, 52. [CrossRef]

[30] Ramos, C. J. B.; Ponzio, E. A.; Pardal, J M.; Buzzetti, P. H. M.; Tavares S. S. M.; Teixeira, V. L., **2015** (BR102015030218 (A2).

[31] Ramos, C. J. B.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2014 [CrossRef]

[32] Posser, T.; Pereira, B. K.; Zemolin, A. P. P.; Dal Belo, C. A.; Pereira, A. B.; Franco, J. L. Insecticidal effects of Antarctic Algae Prasiola crispa Extract in the adult fruit fly Drosophila melanogaster. *Annual Activity Report* **2011**, *1*, 73. [CrossRef]

[33] Da Silva, A. C. R.; Pires A. M. G.; Ramos, C. J. B.; Sanchez, E. F.; Cavalcanti D. N.; Teixeira, V. L.; Fuly A.L. The seaweed Prasiola crispa (Chlorophyta) neutralizes toxic effects of Bothrops jararacussu snake venom. *Journal of Applied Phycology* **2017**; *29*, 781. [CrossRef]

[34] Marinho, R. S. S.; Ramos, C .J. B.; Leite, J. P. G.; Teixeira, V. L.; Paixão, I. C. N. P.; Dal Belo, C. A.; Pereira, A. B.; Pinto, A. M. V. Antiviral activity of 7-keto-stigmasterol obtained from green Antarctic algae Prasiola crispa against equine herpesvirus 1. *Journal of Applied Phycology* **2017**, *29*, 555. [CrossRef]

[35] ASTM – American Society for Testing Materials. ASTM G1-90 - Standart Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Speciments, 1999.

[36] Hartmann A.; Holzinger, A.; Ganzera, M.; Karsten, U. Prasiolin a new UV-sunscreen compound in the terrestrial green macroalga Prasiola calophylla (Carmichael ex Greville) Kützing (Trebouxiophyceae, Chlorophyta). *Planta* **2016**, *243*, 161. [CrossRef]

[37] Wilson, W. K.; Sumpter, R. M.; Warren, J. J.; Rogers, P. S.; Ruan, B.; Schroepfer Jr, G. J. Analysis of unsaturated C27 sterols by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of lipid Research* **1996**, *37*, 1529.

[38] Li, X.; Deng, S.; Fu, H. Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1344. [CrossRef]

[39] Li, W.; He, Q.; Zhang, S.; Pei, C. Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *38*, 289. [CrossRef]

[40] Solmaz, R.; Kardas, G.; Culha, M.; Yazici, B.; Erbil, M. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5941. [CrossRef]

[41] Adam, M. S. S.; El-Lateef, H. M. A.; Soliman, K. A. Anionic oxide vanadium Schiff base amino acid complexes as potent inhibitors and as effective catalysts for sulfides oxidation: Experimental studies complemented with quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *250*, 307. [CrossRef]

[42] Hegazy, M. A.; Atlam, F. M. Three novel bolaamphiphiles as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *218*, 649. [CrossRef]

[43] Qian, B.; Wang, J.; Zheng. M.; Hou, B. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H_2SO_4. *Corrosion Science* **2013**, 75, 184. [CrossRef]

[44] Ansari, K. R.; Quraishi, M. A.; Singh, A. Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* **2014**, *79*, 5. [CrossRef]

[45] Fernandes, C. M.; Alvarez, L. X., Santos, N. E.; Barrios, A. C. M.; Ponzio, E. A. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. *Corrosion Science* **2019**, *149,* 185. [CrossRef]

[46] Zhang, Y. Q. S.; Xu, S.; Li, W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *472*, 52. [CrossRef]

[47] Kamal. C.; Sethuraman, M. G. Hydroclathrus clathratus marine alga as a green inhibitor of acid corrosion of mild steel. *Research on Chemical Intermediates* **2012**, *39*, 3813. [CrossRef]

[48] Bentins, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 2915. [CrossRef]

[49] Bensajjay, F.; Alehyen, S.; El Achouri, M.; Kertit, S. Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl 5-mercapto 1,2,3,4-tetrazole in acidic environments (0.5 M H_2SO_4 and 1/3 M H_3PO_4). *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2003**, *50* ,402. [CrossRef]

[50] Karsten, U.; Friedl, T.; Schumann, R.; Hoyer, K.; Lembcke, S. Mycosporine-Like Amino Acids and Phylogenies In Green Algae: Prasiola And Its Relatives From The Trebouxiophyceae (Chlorophyta). *Journal of Phycology* **2005**, *41*, 557. [CrossRef]

[51] Dunlap, W. C.; Yamamoto, Y. Small-molecule antioxidants in marine organisms" antioxidant activity of mycosporine-glycine. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* **1995**, *112*, 105. [CrossRef]