

## Artigo

**Estudo da Ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**

Teixeira, V. M.; dos Santos, E. C.; Rezende, M. J. C.; D'Elia, E.\*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1780-1794. Data de publicação na Web: 19 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Inhibitory Action of *Camellia sinensis* Extract on the Corrosion of Carbon Steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl**

**Abstract:** The effect of *Camellia sinensis* extracts on the corrosion of carbon steel in 1 mol L<sup>-1</sup> HCl was examined. Polarization curves show that this extract act as mixed-type inhibitor with predominantly cathodic characteristic. The inhibition efficiency obtained from the polarization curves and electrochemical impedance increases with the extract concentration, with 89 % in the presence of 1500 ppm of the extract. The apparent activation energy (E<sub>a</sub>) for the dissolution of C-steel slightly increased when the extract was used. This result could be attributed to the physisorption of the inhibitor on the steel surface.

**Keywords:** Carbon steel; white tea; EIS; polarization; acid inhibition.

**Resumo**

O efeito do extrato da *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi investigado. As curvas de polarização mostram que este extrato age como inibidor misto com característica predominantemente catódica. A eficiência de inibição obtida a partir das curvas de polarização e da técnica de impedância eletroquímica aumentou com a concentração do extrato, chegando a 89 % na presença de 1500 ppm do extrato. A energia de ativação aparente para a dissolução do aço-carbono aumentou ligeiramente quando o extrato foi usado. Este resultado pode ser atribuído à fisissorção do inibidor sobre a superfície do aço.

**Palavras-chave:** Aço-carbono; chá branco; EIE; polarização; inibição ácida.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil..

✉ [eliane@iq.uff.br](mailto:eliane@iq.uff.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20150102](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150102)

## Estudo da Ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>

Viviane M. Teixeira, Érica C. dos Santos, Michelle Jakeline C. Rezende, Eliane D'Elia\*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

\* [eliane@iq.ufrj.br](mailto:eliane@iq.ufrj.br)

*Recebido em 20 de maio de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015*

### 1. Introdução

### 2. Parte experimental

2.1. Obtenção do inibidor

2.2. Ensaio eletroquímico

2.3. Ensaio gravimétrico

2.4. Análise da superfície dos corpos-de-prova por Microscopia Eletrônica de Varredura

2.5. Análise do extrato por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

2.6. Análise de fenóis totais

2.7. Análise do extrato por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H)

2.8. Análise do extrato por Espectroscopia na região do Infravermelho

### 3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaio eletroquímico

3.2. Ensaio gravimétrico

3.3. Análise de superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura

3.4. Caracterização química do extrato

### 4. Conclusões

#### 1. Introdução

A espécie vegetal *Camellia sinensis* (L.) Kuntze é um arbusto ou árvore de pequeno porte da família *Theaceae*, de origem asiática, bem adaptada e cultivada no Brasil.

Os principais tipos de chás provenientes dessa espécie são distinguíveis pelo seu processamento, sendo eles o chá branco (white tea), verde (green tea), amarelo, *oolong* (red tea), e preto (black tea). O grau de oxidação é o que determina o tipo de chá que será obtido.<sup>1</sup>

O chá branco é preparado a partir de folhas jovens da *Camellia sinensis* retiradas antes que as flores desabrochem, cujos botões são protegidos e não sofreram oxidação.<sup>1</sup>

Embora os diferentes tipos de chá sejam provenientes da *Camellia sinensis*, eles apresentam diferenças em sua composição química. O chá branco é o menos processado e consiste apenas na lavagem e secagem das folhas e brotos selecionados da *Camellia sinensis*. Os principais compostos presentes nesse chá são os polifenóis monoméricos, caracterizados pelas epicatequinas e seus derivados, bem como vários ácidos como gálico e cumárico, além de alcaloides, representados principalmente pela cafeína.<sup>1</sup>

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais utilizados nas indústrias para o combate à corrosão metálica. Eles são capazes de retardar o início de um processo corrosivo, e por essas propriedades são usados há muitos anos no transporte e armazenamento de petróleo e ainda na produção e no transporte de gás natural. São utilizados tanto no refino, quanto na produção de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração.<sup>2</sup> Os inibidores mais indicados para sistemas ácidos são os inibidores de adsorção, destacando-se os compostos orgânicos contendo heteroátomos de N, S e O.<sup>3</sup>

Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o interesse no uso de compostos ambientalmente amigáveis e de baixo custo como inibidores de corrosão.<sup>2-43</sup> Extratos de plantas são geralmente pouco dispendiosos e podem ser obtidos a partir de processos simples de extração. Em nossos trabalhos anteriores, a ação inibidora de extratos aquosos da borra do café, da casca do alho e de algumas frutas (manga, laranja, maracujá e caju), do bagaço da uva tinta e da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) foi estudada com relação à corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.<sup>2-6</sup>

A literatura apresenta alguns trabalhos utilizando diferentes extratos do chá verde

(*Camellia sinensis*) como inibidor de corrosão do aço doce em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M e da liga de alumínio em meios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,8 M e de HCl 0,5 M.<sup>7-9</sup> Segundo os autores destes trabalhos, os extratos contêm taninos que são comprovadamente efetivos inibidores de corrosão. Taninos pertencem a um grupo de compostos químicos com grande massa molar e estruturas diversas. Flavonóis monoméricos, principais componentes do chá verde, são os precursores dos taninos condensados.

Este trabalho teve como objetivo investigar a ação inibidora do extrato aquoso do chá branco na corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Esse estudo foi realizado a partir de medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, medidas de impedância eletroquímica, ensaios gravimétricos e análise morfológica da superfície por microscopia eletrônica de varredura.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Obtenção do inibidor

O extrato aquoso do chá branco foi obtido por infusão. Utilizou-se 20 g do chá em 200 mL de água destilada recém-fervida por 60 minutos, fora do aquecimento. A solução foi filtrada, liofilizada e armazenada em uma temperatura de aproximadamente -4 °C até o momento da realização dos ensaios.

### 2.2. Ensaio eletroquímico

O material metálico utilizado na confecção dos corpos-de-prova foi o aço-carbono AISI 1020 (composição: 0,18 % C; 0,30 % Mn; 0,04 % P; 0,05 % S m/m). A área superficial dos corpos-de-prova foi de aproximadamente 0,8 cm<sup>2</sup>, sendo a superfície lixada em uma politriz Aropol 2V (Arotec), utilizando lixas d'água de diferentes granulometrias: 400, 1000 e 1200

mesh. Após esse processo, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona, com o objetivo de desgordurar a superfície metálica. Ao final, a superfície metálica foi seca com jato de ar quente.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos: o aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. O eletrólito foi uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir de HCl 37 % m/v (Merck Co., Darmstadt, Germany) e água bidestilada. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, com a solução estagnada, naturalmente aerada e a 25 °C.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas num potenciostato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 128 N, controlado pelos programas GPES/FRA (versão 4.9) da

Eco-Chemie (Holanda). Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) durante 4.000 segundos para avaliar seu tempo de estabilização.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no intervalo de frequência de 100 kHz - 10 mHz com 10 pontos/ década e amplitude de 10 mV (rms). As medidas de impedância foram realizadas no potencial de circuito aberto com regulação potencioestática após 2 h de imersão.

As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura igual a 1 mV s<sup>-1</sup> na direção de -300 mV para +300 mV com relação ao potencial de circuito aberto. As curvas de polarização também foram obtidas após 2 h de imersão.

A eficiência de inibição (*E.I.*%) da corrosão foi calculada a partir das densidades de corrente de corrosão, obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica, pelo método da extrapolação de Tafel, conforme a Equação 1.

$$E.I. \% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $j_{corr,0}$  é a densidade da corrente de corrosão na ausência do inibidor e  $j_{corr}$  é a densidade da corrente de corrosão na presença de inibidor na faixa de 200 a 1500 ppm (m/v).

A *E.I.*% também foi calculada a partir dos valores de resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), obtida dos ensaios de impedância eletroquímica, conforme Equação 2.

$$E.I. \% = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $R_{ct,0}$  é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor e  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor na faixa de 200 a 1500 ppm (m/v).

### 2.3. Ensaios gravimétricos

Corpos de prova com a mesma composição daquele utilizado nos ensaios eletroquímicos foram lixados com lixa d'água de granulometria 100 mesh, jateados, lavados com água destilada, desgordurados com acetona e secos com jato de ar quente. Três corpos de prova

foram imersos na solução corrosiva na ausência e presença de 200 ppm (m/v) dos extratos do chá branco por um período de 2 h de imersão a 25, 35, 45 e 55 °C. A temperatura foi controlada utilizando uma célula termostatazada. Os corpos de prova

foram removidos, rinsados com água e acetona, secos com jato de ar quente. A perda de massa foi determinada gravimetricamente utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. A *E.I.*% foi calculada usando a Equação (3).

$$E.I. \% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $W_0$  e  $W$  são as taxas de corrosão do aço-carbono ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) na ausência (branco) e presença do extrato, respectivamente.

#### 2.4. Análise da superfície dos corpos-de-prova por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os corpos-de-prova utilizados na análise morfológica foram tratados superficialmente com lixas d'água com granulometrias 400, 600 e 1200 mesh. Em seguida, foram lavados com água destilada, álcool e secos com jato de ar quente. Estes foram imersos por 2 horas em meio de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de 400 ppm (m/v) do extrato. Após este período, os corpos-de-prova foram retirados do meio corrosivo e secos. Utilizou-se para esta análise o microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 400, do Centro de Tecnologia Mineral com uma voltagem de aceleração de 20 kV. O aumento na imagem foi de 2000 vezes.

#### 2.5. Análise do extrato por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

O extrato do chá branco foi depositado em cromatofolha de sílica gel 60 F254 (MERCK). A fase móvel utilizada foi uma mistura quaternária composta por clorofórmio, metanol, ácido fórmico e água na proporção de 10:5:1:2. Ao final, o perfil cromatográfico foi revelado em solução alcoólica contendo de 0,5 % (m/v) de difenilborato aminoetanol e 2,5 % (m/v) de polietileno glicol (revelador NP-PEG).

#### 2.6. Análise de fenóis totais

Os extratos foram avaliados quanto ao teor de fenólicos totais através da metodologia proposta por Singleton *et al.*,<sup>44</sup> a qual emprega o reagente de Folin-Ciocalteu e a curva de calibração do ácido gálico.<sup>5</sup>

Os extratos liofilizados foram reagidos com o reagente de Folin-Ciocalteu, a absorvância foi lida a 760 nm usando um espectrofotômetro modelo DU Beckman (Beckman; CA, USA), e os teores de fenóis totais foram expressos como mg de ácido gálico equivalentes por grama de extrato seco (mg GAE/g).

#### 2.7. Análise do extrato por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) do extrato foi obtido no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFRJ, em aparelho Bruker, modelo Avance III 500 equipado com sonda de 5 mm e operando na frequência de 500 MHz para núcleos de hidrogênio. A análise foi realizada com aproximadamente 20 mg da amostra e 0,6 mL de dimetilsulfóxido deuterado.

## 2.8. Análise do extrato por Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do extrato foi obtido no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. O espectro foi registrado em espectrofotômetro Nicolet 6700-FTIR, usando pastilha de brometo de potássio. Os valores para as absorções foram expressos em número de onda, utilizando como unidade o centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Ensaio Eletroquímicos

#### Curvas de Polarização Potenciodinâmica

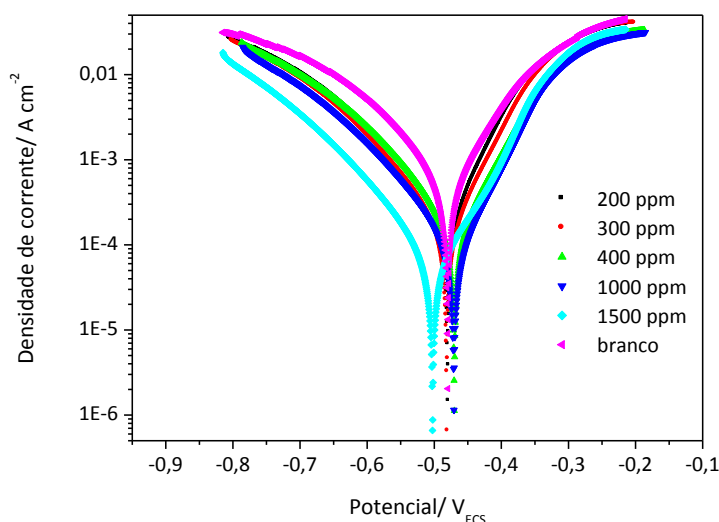
A Figura 1 apresenta as curvas de polarização do aço-carbono em ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato do chá branco, à temperatura ambiente. Os

parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel podem ser vistos na Tabela 1.

As curvas de polarização anódica e catódica mostram diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica com pouco deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  ( $-16 \text{ mV}$  na presença de  $1500 \text{ ppm}$  do extrato), indicando um mecanismo de inibição típico por adsorção. É importante ressaltar que a inibição do processo catódico foi um pouco mais efetiva comparada à inibição do processo anódico, demonstrando que o extrato age como inibidor misto.

A Tabela 1 mostra que houve diminuição nas densidades de corrente de corrosão em relação ao branco em todas as concentrações estudadas, tendo a  $E.I.$  aumentada com a concentração do extrato, variando de  $47$  a  $89 \%$  para a faixa de concentração de  $200$  a  $1500 \text{ ppm}$  ( $\text{m/v}$ ).

Em relação às inclinações de Tafel para as curvas anódica e catódica ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), não foi verificada uma variação muito significativa, o que indica que a adsorção dos componentes presentes nesses extratos não modifica os mecanismos do processo anódico de dissolução metálica e nem do processo catódico de redução do hidrogênio.



**Figure 1.** Curvas de polarização para o aço-carbono em meio de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença do extrato aquoso do chá branco em diferentes concentrações

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos obtidos das retas de Tafel para o aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença do extrato aquoso do chá branco nas seguintes concentrações: 200, 300, 400, 1000 e 1500 ppm

[Inibidor] ppm	OCP (mV/SCE)	E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	j <sub>corr</sub> (A cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> mV dec <sup>-1</sup>	-β <sub>c</sub> mV dec <sup>-1</sup>	E.I. (%)
0	-515	-473	5,36x10 <sup>-4</sup>	73	114	-
200	-506	-489	2,84x10 <sup>-4</sup>	80	114	47
300	-502	-478	1,83x10 <sup>-4</sup>	69	108	66
400	-487	-464	1,69x10 <sup>-4</sup>	70	107	68
1000	-485	-463	9,63x10 <sup>-5</sup>	65	104	82
1500	-515	-489	6,13x10 <sup>-5</sup>	70	107	89

### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)*

Os diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de 200 a 1500 ppm (m/v) do extrato aquoso do chá branco podem ser vistos na Figura 2. A Tabela 2 resume os dados eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica.

Na ausência do inibidor (branco) apenas um arco capacitivo achatado é observado que pode ser atribuído a uma constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. Esse

arco é característico de eletrodos sólidos e muitas vezes é atribuído à rugosidade da superfície durante o processo de corrosão.<sup>4</sup> Este comportamento não é afetado na presença do inibidor. Os valores de resistência de transferência de carga foram calculados a partir da diferença dos valores de impedância obtidos na menor (Rs+ Rct) e maior frequência (Rs). Rs representa a resistência da solução e Rct representa a resistência de transferência de carga cujo valor é a medida da transferência de elétron através da superfície e é inversamente proporcional à velocidade de corrosão. A capacitância da dupla camada elétrica (C<sub>dl</sub>) foi calculada usando a seguinte equação:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad \text{Eq. 4}$$

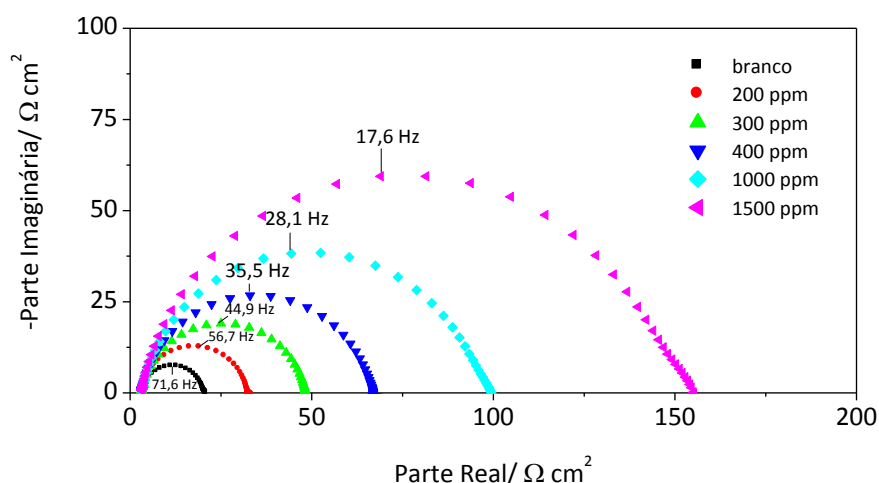
onde f<sub>max</sub> representa a frequência onde a componente imaginária da impedância é máxima.

O valor da capacitância da dupla camada elétrica C<sub>dl</sub> calculada para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi de 129 μF cm<sup>-2</sup>. A Tabela 2 mostra claramente que os valores de R<sub>ct</sub> aumentaram e os de C<sub>dl</sub> diminuíram na presença do extrato aquoso do chá branco e com a sua concentração. Este resultado indica a diminuição da área ativa causada

pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço-carbono, diminuindo o processo de corrosão. Esta hipótese é suportada pelas curvas de polarização anódica e catódica e pelo pequeno deslocamento do potencial de corrosão (Figura 1). A eficiência de inibição obtida a partir dos resultados de R<sub>ct</sub> variou de 42 a 89 % para a faixa de concentração do extrato de 200 a 1500 ppm (m/v).

**Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dados de impedância eletroquímica para o aço-carbono em HCl na ausência e na presença do extrato aquoso do chá branco após 2 h de imersão

[Inibidor] (ppm)	$R_s$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$E.I.$ (%)
0	3,5	17,3	71,6	129	----
200	3,0	29,6	56,7	95	42
300	3,0	45,1	44,9	79	62
400	3,1	63,2	35,5	71	73
1000	3,0	95,0	28,1	60	82
1500	2,9	151	17,6	60	89



**Figura 2.** Diagramas de impedância eletroquímica obtidos no potencial de circuito aberto para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato aquoso do chá branco após 2 h de imersão

### 3.2. Ensaios Gravimétricos

O efeito da temperatura sobre a corrosão de aço-carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, variando de 25 a 55 °C após 2 horas de imersão, pode ser visto na Tabela 3. As experiências foram realizadas na ausência e presença de 200 ppm (m/v) do extrato aquoso do chá branco.

**Tabela 3.** Ensaios de perda de massa com variação da temperatura na ausência e presença do extrato do chá branco

Pode-se verificar que as taxas de corrosão do aço na ausência e presença de inibidor aumentam com a temperatura. A  $E.I.$ , entretanto, diminuiu com o aumento da temperatura de 58 a 46 % na faixa de temperatura de 25 a 55 °C, respectivamente.



T (°C)	BRANCO	EXTRATO	E.I. (%)
	$W_{corr,0}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$W_{corr}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	
25	0,00250	0,00106	58
35	0,00426	0,00176	59
45	0,00736	0,00373	49
55	0,01220	0,00653	46

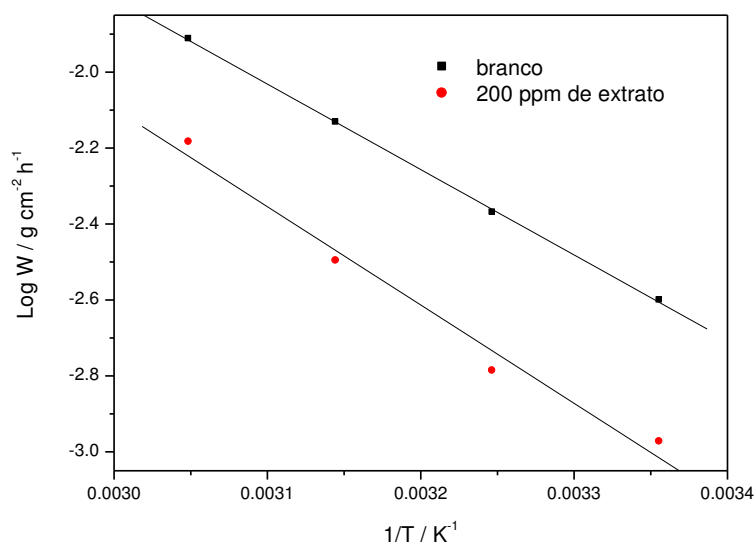
A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 foi possível determinar a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) associada ao processo de corrosão do aço-carbono em solução de

ácido clorídrico na ausência e presença do inibidor de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 5).

$$\log W_{corr} = \frac{-E_a}{2,303 RT} + \log A \quad \text{Eq. 5}$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação aparente, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases ideais.

A Figura 3 apresenta o gráfico de Arrhenius na ausência e presença do inibidor na concentração de 200 ppm.



**Figura 3.** Curvas de Arrhenius para a corrosão do aço-carbono em meio de HCl na ausência e presença de 200 ppm do extrato aquoso do chá branco após 2 h de imersão

A energia de ativação aparente obtida para o processo de corrosão, na solução de ácido livre de inibidor foi de 43,1 kJ mol<sup>-1</sup> e

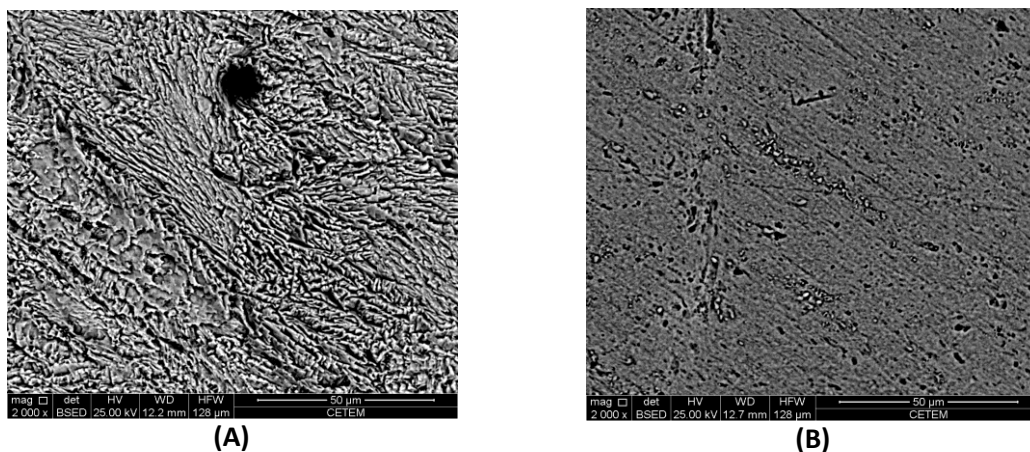
49,0 kJ mol<sup>-1</sup> na presença do extrato. É possível notar que a energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão

é maior na presença deste inibidor, enquanto que a eficiência da inibição diminuiu com a temperatura (Tabela 3). Estes resultados sugerem adsorção física envolvendo as moléculas presentes no extrato e a superfície metálica.

É importante destacar que, mesmo por diferentes ensaios, os valores de *E.I.* obtidos na presença de 200 ppm (m/v) do extrato após 2 h de imersão a 25 °C foram concordantes entre si: 47 % (curvas de polarização), 42 % (impedância eletroquímica) e 58 % (ensaio gravimétrico).

### 3.3. Análise de superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4 apresenta os resultados da morfologia da superfície do aço-carbono em solução ácida na ausência (Fig. 4A) e presença de 400 ppm do extrato aquoso (Fig. 4B) do chá branco após 2 horas de imersão à temperatura ambiente. A Figura 4A apresenta uma superfície bastante rugosa, característica da corrosão uniforme de aço carbono em meio ácido. Na presença do extrato, uma superfície mais lisa pode ser observada, indicando que a superfície foi protegida pelo inibidor. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos e gravimétricos onde foi possível constatar que o extrato do chá branco agiu como inibidor da corrosão do aço-carbono 1020 no meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.** Análise morfológica da superfície do aço-carbono 1020 em solução ácida (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>), após 2 horas de imersão, à temperatura ambiente, na ausência (A) e presença (B) de 400 ppm do extrato aquoso do chá branco. Aumento: 2000 vezes

### 3.4. Caracterização química do extrato

#### *Análise do extrato por Cromatografia em Camada Delgada*

A análise do extrato do chá branco por CCD usando solução de NP-PEG como revelador mostrou a presença de uma mancha de coloração amarela alaranjada, característica de flavonoides. Esse resultado

corrobora os dados da literatura, que citam polifenóis monoméricos, especificamente as epicatequinas e seus derivados, como os principais compostos presentes nesse chá.<sup>1</sup>

#### *Análise de Fenóis Totais*

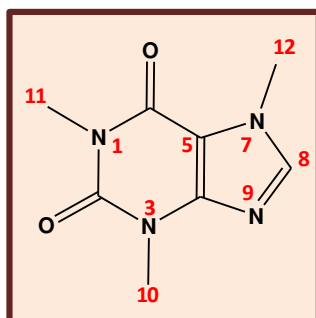
Compostos fenólicos são substâncias comumente encontradas em amostras de chás e são geralmente consideradas como os principais responsáveis pela inibição da corrosão dos extratos de produtos naturais.<sup>45</sup>

O teor de fenóis totais encontrado no extrato aquoso do chá branco foi de 70,2 mg/g de amostra. Este valor é muito próximo ao encontrado no extrato aquoso da borra do café (64,2 mg/g).<sup>5</sup> A *E.I.* obtida a partir dos valores de Rct na ausência e presença de 400 ppm do extrato da borra do café (93 %) foi bem maior que a encontrada na presença de 400 ppm do extrato infuso do chá branco (73 %). Apesar do teor de fenóis totais ser aproximadamente igual nos dois extratos, as *E.I.* obtidas na presença de uma mesma concentração dos dois extratos são completamente diferentes, mostrando que este parâmetro (teor de fenóis totais) não

deve ser, provavelmente, o único responsável pela inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido de HCl.

#### **Análise do extrato por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

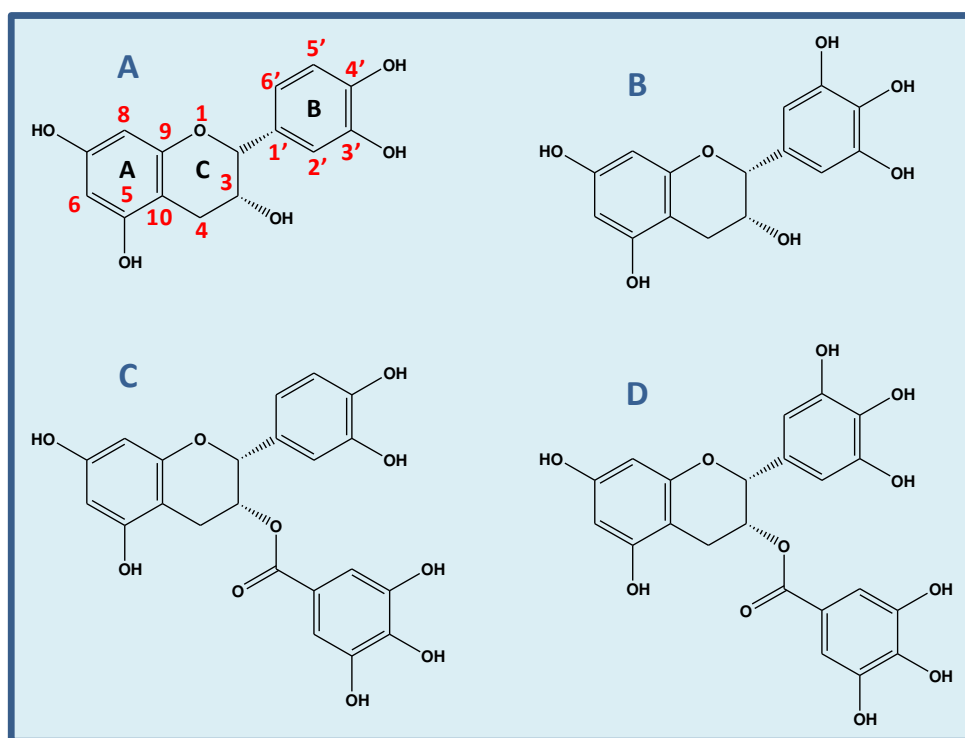
O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do extrato mostrou sinais característicos de cafeína, de epicatequina e seus derivados, e de açúcares. A presença dos quatro singletos em δH 8,00, 3,55, 3,21 e 3,87 ppm, são referentes aos átomos de hidrogênio H-8, H-10, H-11 e H-12, respectivamente, da molécula de cafeína.<sup>46</sup> A estrutura química do alcaloide está apresentada na Figura 5.



**Figura 5.** Estrutura química da cafeína

O espectro apresenta vários sinais típicos de epicatequina e derivados encontrados na composição do extrato aquoso do chá branco.<sup>47,48</sup> Os sinais em δH 6,23 e 6,39 ppm são característicos dos hidrogênios H-6 e H-8, respectivamente, pertencentes a estrutura básica de epicatequinas (Figura 6). Nessa mesma região, também observou-se sinais em δH 6,65 e 6,80 ppm onde o primeiro simpleto refere-se a hidrogênios do anel B. O

segundo simpleto é característico de hidrogênios do anel aromático do éster galato, grupamento presente nas estruturas C e D da Figura 6. Os sinais em δH 5,17 e 5,70 ppm são resultantes dos hidrogênios H-3 e H-2 do anel C, quando C-3 encontra-se ligado ao grupo galato. O perfil do espectro aponta para a presença dos flavonoides ilustrados na Figura 6.



**Figura 6.** Estrutura química de epicatequina e derivados: A) epicatequina; B) epigallocatequina; C) epicatequina 3-galato; e D) epigallocatequina 3-galato

#### *Análise do extrato por Espectroscopia na região do Infravermelho*

A partir da análise do espectro do extrato na região do infravermelho, pode-se verificar a presença de banda intensa e característica de deformação axial da ligação O-H em  $3383\text{ cm}^{-1}$ . Em  $2929\text{ cm}^{-1}$  observa-se a absorção característica de deformação axial da ligação C-H em grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) e grupos metila ( $\text{CH}_3$ ). Em  $1698$  e  $1632\text{ cm}^{-1}$  encontram-se as absorções características de deformação axial da ligação C=O de amida presente na cafeína e de ligação C=O conjugada presente nos flavonoides, respectivamente.<sup>49</sup> A absorção em  $1611\text{ cm}^{-1}$  é resultante da vibração de ligações C=C de núcleo aromático. Foi observada também uma banda característica de deformação axial da ligação C-N presente na estrutura da cafeína em  $1240\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4. Conclusões

O extrato aquoso do chá branco obtido pelo processo de infusão mostrou ser um efetivo inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl  $1\text{ mol L}^{-1}$  quando presente em concentração mais elevada para o intervalo de tempo de 2 h de imersão.

A partir dos resultados das curvas de polarização foi visto que a *E.I.* aumenta com a concentração do extrato, chegando a 89 % na presença de 1500 ppm (m/v) do extrato. Foi observada inibição tanto do processo anódico de dissolução do aço-carbono quanto do catódico de redução do íon  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , observando uma inibição um pouco mais efetiva no ramo catódico. A pouca variação dos coeficientes de Tafel mostra que a adsorção dos componentes presentes neste extrato não altera o mecanismo dos processos anódico e catódico.

Os diagramas de impedância eletroquímica mostraram que o valor de  $R_{ct}$

umenta e o de  $C_{dl}$  diminui na presença do extrato aquoso do chá branco e com a sua concentração, chegando a 89 % de *E.I.* na presença de 1500 ppm (m/v) do extrato.

Estes resultados indicam a diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço-carbono, diminuindo o processo de corrosão. A análise morfológica da superfície por MEV corroborou os resultados eletroquímicos.

Houve aumento da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença do inibidor com uma respectiva diminuição da *E.I.* com a temperatura, sugerindo adsorção física envolvendo as moléculas presentes no extrato e a superfície metálica.

A análise química do extrato aquoso do chá branco mostra a presença de flavonoides como epicatequina e derivados e cafeína como seus principais componentes, que provavelmente podem ser os responsáveis pelo processo de inibição da corrosão do aço-carbono em meio ácido.

Com os dados de fenóis totais obtidos para diferentes extratos não é possível correlacionar este parâmetro com a *E.I.* dos extratos.

## Agradecimentos

As autoras agradecem o apoio financeiro da FAPERJ pelo processo E-26/010.001675/2014.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Braibante, M. E. F.; da Silva, D.; Braibante, H. T. S.; Pazinato, M. S. A química dos chás. *Química Nova na Escola* **2014**, *36*, 168. [Link]
- <sup>2</sup> Souza, T. F.; Magalhães, M.; Torres, V. V.; D'Elia, E. Inhibitory action of *Ilex paraguariensis* extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *International Journal of Electrochemical Science* **2015**, *10*, 22. [Link]
- <sup>3</sup> Pereira, S. S. A. A.; Pegas, M. M.; Fernandez, T. L.; Magalhães, M.; Schontag, T. G.; Lago, D. C.; de Senna, L. F.; D'Elia, E. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2012**, *65*, 360. [CrossRef]
- <sup>4</sup> da Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 2341. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Torres, V. V.; Amado, R. S.; de Sá, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2385. [CrossRef]
- <sup>6</sup> da Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; Cruz, A. P. G.; Cabral, L. M. C.; Torres, A. G.; Monteiro, M. V. C. Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 11941. [Link]
- <sup>7</sup> Loto, C. A. Inhibition effect of tea (*Camellia sinensis*) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid. *Journal of Materials and Environmental Science* **2011**, *2*, 335. [Link]
- <sup>8</sup> Loto, C. A.; Joseph, O. O.; Loto, R. T.; Popoola, A. P. I. Corrosion Inhibitive Behaviour of *Camellia sinensis* on Aluminium Alloy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, *9*, 1221. [Link]
- <sup>9</sup> Loto, C. A.; Joseph, O. O.; Loto, R. T. Adsorption and Inhibitive Properties of *Camellia sinensis* for Aluminium Alloy in HCl. *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, *9*, 3637. [Link]
- <sup>10</sup> Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Kumar, A.; Rodrigues, P. V. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 2848. [CrossRef]

- <sup>11</sup> Raja, P. B.; Sethuraman, M. G. Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters* **2008**, *62*, 2977. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Raja, P. B.; Sethuraman, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. *Materials Letters* **2008**, *62*, 113. [CrossRef]
- <sup>13</sup> de Souza, F. S.; Spinelli, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 642. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Ostovari, A.; Hoseinie, 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 (Lawsonic acid, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1935. [CrossRef]
- <sup>15</sup> El-Etre, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314*, 578. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Uwah, I. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2310. [CrossRef]
- <sup>17</sup> El-Etre, A. Y.; Abdallah, M.; El-Tantawy, Z. E. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 385. [CrossRef]
- <sup>18</sup> El-Etre, A. Y. Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 8521. [CrossRef]
- <sup>19</sup> El-Etre, A. Y. Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*, 278. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Fekry, A. M.; Mohamed, R. R. Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 1933. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion Science* **2006**, *48*, 2765. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Saadawy, M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1038. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Quraishi, M. A.; Singh, A.; Singh, V. K.; Yadav, D. K.; Singh, A. K. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *122*, 114. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters* **2006**, *60*, 2840. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1143. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Gunasekaran, G.; Chauhan, L. R. Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4387. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Hussin, M. H.; Kassim, M. J. The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125*, 461. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Kalaiselvi, P.; Chellammal, S.; Palanichamy, S.; Subramanian, G. *Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *120*, 643. [CrossRef]
- <sup>29</sup> Lecante, A.; Robert, F.; Blandinières, P. A.; Roos, C. Anti-corrosive properties of *S. tinctoria* and *G. ouregou* alkaloid extracts on low carbon steel. *Current Applied Physics* **2011**, *11*, 714. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Noor, E. A. The impact of some factors on the inhibitory action of Radish seeds aqueous extract for mild steel corrosion in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 160. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Oguzie, E. E. Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *99*, 441. [CrossRef]

- <sup>32</sup> Oguzie, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2993. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Oguzie, E. E.; Enenebeaku, C. K.; Akalezi, C. O.; Okoro, S. C.; Ayuk, A. A.; Ejike, E. N. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *349*, 283. [CrossRef]
- <sup>34</sup> Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Uwah, I. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2310. [CrossRef]
- <sup>35</sup> Orubite, K. O.; Oforika, N. C. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. *Materials Letters* **2004**, *58*, 1768. [CrossRef]
- <sup>36</sup> Deng, S.; Li, X. Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science* **2012**, *55*, 407. [CrossRef]
- <sup>37</sup> Tan, K. W.; Kassim, M. J. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 569. [CrossRef]
- <sup>38</sup> Okafor, P. C.; Osabor, V. I.; Ebenso, E. E. Eco-friendly corrosion inhibitors: inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Pigment & Resin Technology* **2007**, *36*, 299. [CrossRef]
- <sup>39</sup> Yaro, A. S.; Khadom, A. A.; Wael, R. K. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal* **2013**, *52*, 129. [CrossRef]
- <sup>40</sup> Uwah, I. E.; Okafor, P. C.; Ebiekpe, V. E. Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and their adsorption characteristics. *Arabian Journal of Chemistry* **2013**, *6*, 285. [CrossRef]
- <sup>41</sup> Al-Otaibi, M. S.; Al-Mayouf, A. M.; Khan, M.; Mousa, A. A.; Al-Mazroa, S. A.; Alkhatlan, H. Z. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, *7*, 340. [CrossRef]
- <sup>42</sup> Bothi, R. P.; Abdul, R. A.; Hasnah, O.; Khalijah, A. Inhibitory effect of kopsia singaporensis extract on the corrosion behavior of mild steel in acid media. *Acta Physico Chimica Sinica* **2010**, *26*, 2171. [Link]
- <sup>43</sup> Bouyanzer, A.; Hammouti, B. A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. *Pigment & Resin Technology* **2004**, *33*, 287. [CrossRef]
- <sup>44</sup> Singleton, V. L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventos, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology* **1999**, *299*, 152. [CrossRef]
- <sup>45</sup> Bastos, D. H.; Saldanha, L. A.; Catharino, R. R.; Sawaya, A.; Cunha, I. B.; Carvalho, P. O.; Eberlin, M. N. Phenolic antioxidants identified by esi-ms from yerba maté (*Ilex paraguariensis*) and green tea (*Camellia sinensis*) Extracts. *Molecules* **2007**, *12*, 423. [CrossRef]
- <sup>46</sup> Tavares, L. A.; Ferreira, A. G. Análises qualitativa e quantitativa de cafés comerciais via ressonância magnética nuclear. *Química Nova* **2006**, *29*, 911. [CrossRef]
- <sup>47</sup> Lee, J. E.; Lee, B. J.; Chung, J. O.; Shin, H. J.; Lee, S. J.; Lee, C. H.; Hong, Y. S. <sup>1</sup>H NMR-Based metabolomic characterization during green tea (*Camellia sinensis*) fermentation. *Food Research International* **2011**, *44*, 597. [CrossRef]
- <sup>48</sup> Pessuto, M. B.; Costa, I. C.; Souza, A. B.; Nicoli, F. M.; Mello, J. C. P.; Petereit, F.; Luftmann, H. Atividade antioxidante de extratos e taninos condensados das folhas de *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss. *Química Nova* **2009**, *32*, 412. [CrossRef]
- <sup>49</sup> Verma, R.; Kumar, L. Characterization of caffeine isolated from *Camellia sinensis* leaves of sikkim himalayan region. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2010**, *2*, 194. [Link]