Copyright 2014, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da ação inibidora do extrato de *Camellia sinesis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol/L

Elaine Cesar do Carmo Assumpção de Souza[1] , Kelly Cristina Ribeiro Ferreira[2] , Michelle André da Silva[3] , Alex de Melo Monteiro[4] , Mariana Magalhães Marques[5] , Dalva Cristina Baptista do Lago [6], Lilian Ferreira de Senna [7], Eliane D'Elia[8]

Abstract

The use of corrosion inhibitors is a protection strategy for corrosive processes of metal surfaces. The natural corrosion inhibitors have been increasingly studied and their use in industry can be quite promising due to their low cost and to be a possible alternative to known commercial inhibitors which are considered environmentally harmful. This study investigated the inhibitory activity of the white tea extract (*Camellia sinesis*) in the corrosion of carbon steel 1020 in 1 mol L^{-1} HCl. The extracts were obtained by infusion and subsequently lyophilized. Gravimetric tests carried out at 25 ° C have resulted in an inhibition efficiency of 91% for 400 mg L^{-1} of the extract. As for the gravimetric tests with temperature variation, there was an increase in the activation energy in the presence of inhibitor and a decrease of the inhibition efficiency with increasing temperature, indicating a physical adsorption mechanism. The polarization curves showed that there was a decrease in the current density. The results of the electrochemical impedance spectroscopy indicated an increase in the polarization resistance carried out in the presence of inhibitor in all concentrations, confirming the inhibitory action of this extract.

Keywords: corrosion, 1020 carbon steel, tea white, inhibition efficiency, extract natural products.

Resumo

O uso de inibidores é uma ferramenta de proteção contra a corrosão de superfícies metálicas. Os inibidores naturais de corrosão têm sido cada vez mais estudados e seu uso na indústria pode ser bastante promissor, devido ao baixo custo e por ser uma alternativa aos inibidores comercialmente conhecidos, considerados nocivos ao meio ambiente. O presente trabalho investigou a ação inibidora do extrato de chá branco - *Camellia sinesis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol/L. Os extratos foram obtidos por processo de infusão e posteriormente liofilizados. Os ensaios gravimétricos realizados a 25ºC indicaram uma eficiência de inibição de 91% para 400 mg L^{-1} do extrato. Já nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, houve um aumento da energia de ativação na presença do inibidor e diminuição da

[1]Pós Graduação, Química- - Universidade Federal do Rio de Janeiro
[2]Graduação, Química- - Universidade Federal do Rio de Janeiro
[3]Graduação, Química- - Universidade Federal do Rio de Janeiro
[4]Graduação, Química- - Universidade Federal do Rio de Janeiro
[5]Mestre, Química- - Universidade Federal do Rio de Janeiro
[6]Doutor-Professor - Universidade do Estado do Rio de Janeiro
[7]Doutor-Professor - Universidade do Estado do Rio de Janeiro
[8]Doutor-Professor - Universidade Federal do Rio de Janeiro

eficiência de inibição com o aumento da temperatura, indicando um mecanismo de adsorção física. As curvas de polarização demonstraram que houve inibição significativa do processo anódico na presença do extrato, com uma diminuição da densidade de corrente de corrosão. Os resultados das medidas de impedância eletroquímica indicaram um aumento da resistência de polarização em ensaios realizados na presença do inibidor, em todas as concentrações estudadas, confirmando a ação inibidora deste extrato.

Palavras-chave: corrosão, aço-carbono 1020, chá branco, eficiência de inibição, extrato de produtos naturais.

Introdução

Os inibidores de corrosão têm sido amplamente utilizados nos mais diversos segmentos industriais, dentre eles o setor petrolífero. Com a crise ambiental houve um aumento da consciência ecológica e, como consequência, regulações ambientais mais rigorosas e coercitivas. Atualmente a atenção tem sido dada ao desenvolvimento de alternativas verdes para a mitigação da corrosão. Isso inclui o uso de substâncias, técnicas, e metodologias que possam reduzir ou eliminar o uso e/ou geração de matérias-primas, produtos, subprodutos, solventes e reagentes que possam ser perigosos à saúde humana ou ao meio ambiente no combate à corrosão.

A preocupação com o ambiente e com a saúde humana levou muitos pesquisadores a direcionarem seus trabalhos para o estudo de extratos vegetais de ervas aromáticas, especiarias e plantas medicinais como inibidores de corrosão naturais para diferentes sistemas metal/meio corrosivo. A busca de um inibidor de corrosão ambientalmente adequado é indubitavelmente uma necessidade. Os inibidores provenientes de extratos naturais, conhecidos como inibidores verdes ou ecológicos, vêm sendo pesquisados nos últimos anos (1-7) e apontam como perspectiva promissora para o seu uso na indústria de petróleo, devido principalmente ao seu baixíssimo custo e a sua inserção no desenvolvimento sustentável.

Para o presente trabalho extrato aquoso de chá branco, constituído da erva *Camellia Sinensis*, foi escolhido para ser avaliado como inibidor natural de corrosão por apresentar espécies fenólicas, tais como flavonóides, que podem acarretar a redução da dissolução metálica. O extrato aquoso foi obtido por infusão e posteriormente liofilizado.

A ação do extrato na corrosão do aço-carbono 1020 foi estudada em solução de HCl 1mol L^{-1}. Este estudo foi feito através de ensaios gravimétricos e medidas eletroquímicas de curvas de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, além de análises de superfície por MEV.

Metodologia

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

O meio corrosivo escolhido para o estudo da ação inibidora deste extrato foi a solução de HCl 1mol L^{-1}. Para realização dos ensaios gravimétricos (perda de massa) foram utilizados corpos de prova (C.P.) de aço-carbono 1020 confeccionados na forma de chapas metálicas retangulares cuja superfície foi polida com lixas d'água de diferentes granulometrias e os C.P. pesados ao décimo do miligrama.

Foram realizados ensaios gravimétricos com tempos de exposição de 4 h, 24 h e 48 h e nas concentrações de 100 mg L^{-1} a 400 mg L^{-1} à temperatura ambiente. O efeito da temperatura na ação inibidora deste extrato na corrosão do aço-carbono 1020 foi estudado realizando ensaios de perda de massa na presença de 200 mg L^{-1} por um período de 2 h em diferentes temperaturas: 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

As curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas empregando-se a técnica de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 1 mV s^{-1}. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto com uma amplitude de perturbação de 10 mV num espectro de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Em tais análises eletroquímicas foram utilizados o eletrodo de 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.

A análise morfológica da superfície do aço-carbono 1020 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura após a imersão do corpo de prova em solução ácida (HCl 1 mol L^{-1}) por 2 h à temperatura ambiente, na ausência e presença de 400 mg L^{-1} do extrato aquoso do chá branco.

Resultados e discussão

Os ensaios gravimétricos no meio corrosivo, com tempo de exposição de 4 h, 24 h e 48 h, na ausência e presença de 100 mg L^{-1} a 400 mg L^{-1} apresentaram os seguintes resultados de eficiência de inibição (E.I.) em função da concentração do inibidor (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de eficiência de inibição em diferentes tempos de imersão obtidos para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} com adição de diferentes concentrações do extrato aquoso do chá branco.

Concentração (mg L^{-1})	*Wcorr (g cm^{-2} h^{-1}) 4 horas*	*E.I. (%)*	*Wcorr (g cm^{-2} h^{-1}) 24 horas*	*E.I. (%)*	*Wcorr (g cm^{-2} h^{-1}) 48 horas*	*E.I. (%)*
0	0,00235	x	0,00203	x	0,00164	x
100	0,00090	61,7	0,00063	69,0	0,00061	62,8
200	0,00081	65,5	0,00039	80,8	0,00026	84,1
300	0,00069	70,6	0,00023	88,7	0,00014	91,5
400	0,00062	73,6	0,00019	90,6	0,00011	93,3

Os resultados da Tabela 1 mostram que, para o tempo de imersão de 24 h, na concentração de 100 mg L^{-1}, o extrato já apresentada valores significativos de eficiência de inibição. Com o aumento da concentração é possível observar também um aumento da E.I.

Os ensaios de perda de massa em solução HCl 1 mol L^{-1} contendo 200 mg L^{-1} do inibidor por 2 h também foram realizados com variação da temperatura. A Tabela 2 apresenta os resultados de E.I. e a Figura 1 mostra as curvas de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 200 mg L^{-1} do extrato aquoso de chá branco.

Tabela 2 - Valores de eficiência de inibição em para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 200 mg L^{-1} do extrato aquoso de chá branco com tempo de exposição de 2 h nas temperaturas de 25 ºC a 55 ºC.

Temperatura (ºC)	*Wcorr (g cm^{-2} h^{-1}) branco*	*Wcorr (g cm^{-2} h^{-1}) Com inibidor*	*E.I. (%)*
25	0,04985	0,02187	56,1
35	0,07170	0,03525	50,8
45	0,11428	0,06117	46,5
55	0,17975	0,11128	38,1

A partir das curvas de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação (Ea) do processo de corrosão do aço-carbono em solução ácida na ausência (Ea= - 34,99 kJ mol^{-1}) e na presença do inibidor (Ea= - 44,06 kJ mol^{-1}). Estes resultados sugerem um processo de adsorção física, uma vez que a Ea do branco é inferior ao valor encontrado na presença do inibidor, além do fato da E.I. ter diminuído com a temperatura.

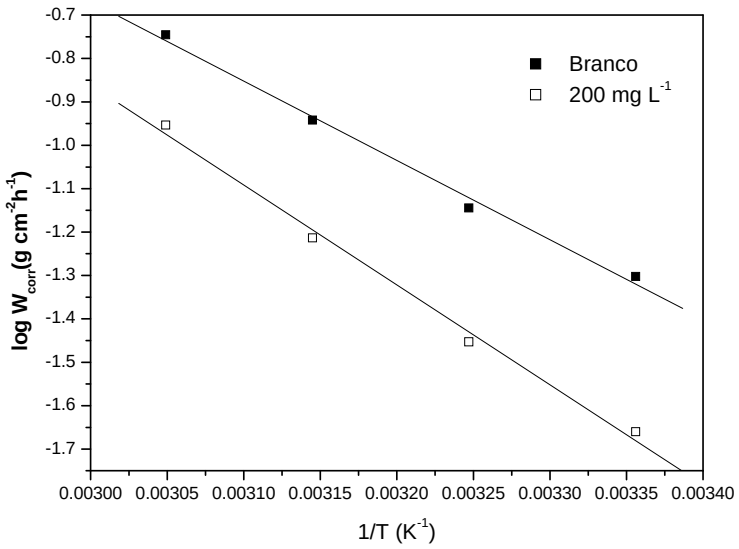


Figura 1 - Curvas de Arrhenius para o sistema aço-carbono 1020/HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 200 mg L^{-1} do extrato aquoso de chá branco.

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1}, na ausência e presença de 100 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} do extrato aquoso do chá branco, após uma hora de imersão, sendo apresentados nas Figuras 2 (A e B) . Conforme é possível observar nestas figuras, os diagramas mostram um único arco capacitivo, que com a presença do extrato aumentou substancialmente de tamanho, mostrando um sistema bem mais resistivo. Este arco capacitivo pode ser atribuído a uma constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica.

A capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) foi calculada pela equação:

$$C_{dl} = 1 / (2\pi f_{max} R_{ct})$$

Onde f_{max} é a frequência onde a componente imaginária é máxima e R_{ct} é a resistência de transferência de carga.

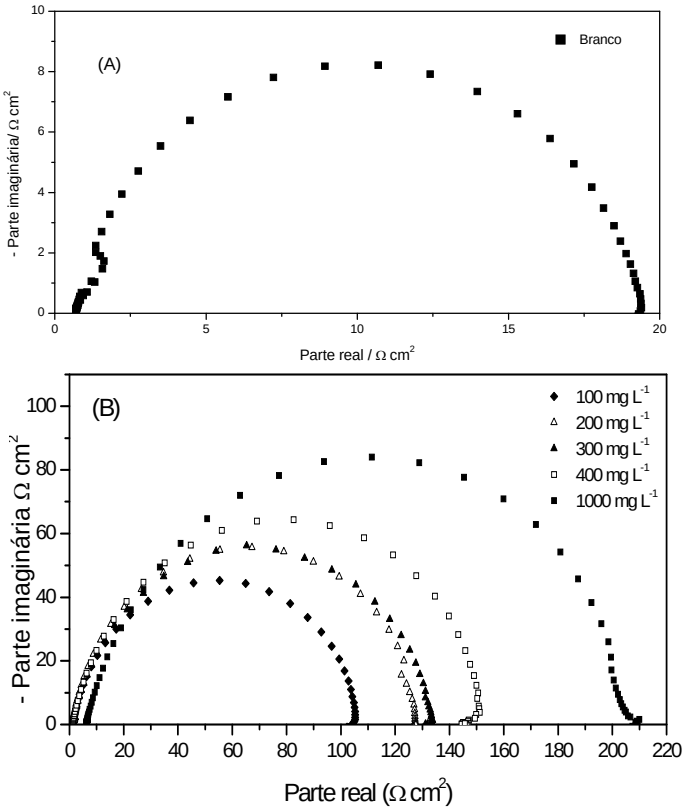


Figura 2 - Diagramas de impedância eletroquímica obtidos para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (A) e presença de 100 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} (B) do extrato de chá branco.

Na tabela 3 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono em solução de HCl 1mol L^{-1} na ausência e presença de 100 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} do extrato de chá branco. As eficiências de inibição foram calculadas a partir dos valores de resistência de transferência de carga, mostrando seu aumento com a concentração do extrato. Podemos também, observar que há diminuição efetiva do valor da capacitância de dupla camada. O aumento da R_{ct} associado com a diminuição da C_{dl} pode estar relacionado a um processo adsorptivo do(s) componente(s) presente(s) no extrato sobre a superfície metálica.

Os valores de eficiência de inibição foram calculados a partir dos valores obtidos de resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtidos na ausência e presença do extrato (inibidor), conforme pode ser visto na equação abaixo:

$$E.I.\ (\%) = (R_{ct,i} - R_{ct,s})\ /\ R_{ct,i} \times 100,$$

onde $R_{ct,s}$ é o valor da resistência de transferência de carga do aço- carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} (branco) e $R_{ct,i}$ é o valor da resistência de transferência de carga do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na presença do extrato aquoso de chá branco.

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato aquoso de chá branco: 100 mg L^{-1}, 200 mg L^{-1}, 300 mg L^{-1}, 400 mg L^{-1}e 1000 mg L^{-1}.

Concentração (mg L^{-1})	*fmáx (Hz)*	*Cdl (µF cm^{-2})*	*Rct (Ω cm^2)*	*E.I. (%)*
0	11,2	737	19,3	x
100	14,0	108	105	81,6
200	17,6	70,7	128	84,9
300	17,6	67,5	134	85,6
400	17,6	62,0	146	86,8
1000	11,1	68,6	209	90,8

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor. Conforme pode ser visto nesta figura, a presença do extrato nas concentrações de 100 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} deslocou o potencial de corrosão para valores bem mais anódicos, diminuindo significativamente a densidade de corrente anódica. Este resultado mostra que as substâncias presentes no extrato agiram principalmente na reação de dissolução do ferro.

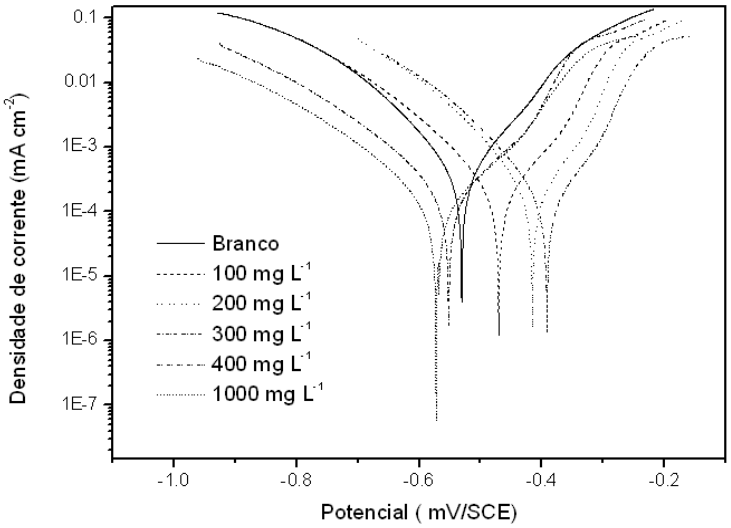


Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 100 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} do extrato de chá branco.

A partir das curvas de polarização foram obtidas as constantes anódica e catódica de Tafel (β_a e β_c, respectivamente), o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e a eficiência de inibição (E.I.), conforme mostrado na Tabela 4.

Os valores de eficiência de inibição foram calculados a partir dos valores obtidos de densidade de corrente de corrosão (jcorr) na ausência e presença do extrato (inibidor), conforme pode ser visto na equação abaixo:

$$E.I. (\%) = (j_{corr,s} - j_{corr,i}) / j_{corr,s} \times 100,$$

onde $j_{corr,s}$ é o valor da densidade de corrente de corrosão do aço- carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} (branco) e $J_{corr,i}$ é o valor da densidade de corrente de corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na presença do extrato aquoso de chá branco. Este cálculo também foi feito com os resultados de taxa de corrosão (W) obtidos a partir dos ensaios de perda de massa, apresentados nas Tabelas 1 e 2.

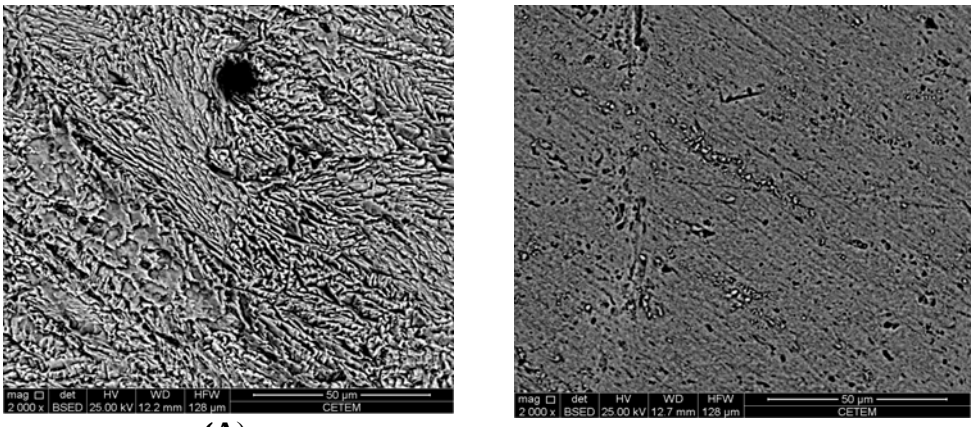
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato aquoso de chá branco: 100 mg L^{-1}, 200 mg L^{-1}, 300 mg L^{-1}, 400 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1}.

Concentração (mg L^{-1})	*E_{CA} (mv/ECS)*	*E_{corr} (mv/ECS)*	*j_{corr} (mA cm^{-2})*	*β_a (mv/dec)*	*$-\beta_c$ (mv/dec)*	*E.I. (%)*
Branco	-483	-531	0,3934	76	98	-
100	-492	-471	0,1526	88	107	61,2
200	-493	-471	0,1476	87	103	62,5
300	-498	-472	0,1444	93	103	63,3
400	-494	-472	0,1077	95	105	72,6
1000	-500	-474	0,09291	97	99	76,4

As curvas de polarização corroboram os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa e a eficiência de inibição para o extrato obtido por infusão em água destilada apresenta resultados satisfatórios. As constantes anódica e catódica de Tafel praticamente não sofreram mudança com a adição dos extratos, o que mostra que não há mudança no mecanismo das reações anódica e catódica na presença do inibidor. Desta forma, as substâncias presentes no extrato agiram principalmente na reação de dissolução do ferro sem alterar o mecanismo de reação.

Para estudo da morfologia de superfície, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aumento na imagem foi de 2000 vezes. Os testes foram realizados com o aço-carbono 1020 em solução ácida (HCl 1 mol L^{-1}), após 2 horas de imersão, à temperatura ambiente, na ausência e presença de 400 mg L^{-1} do extrato aquoso do chá branco.

Os resultados da morfologia da superfície do aço-carbono em solução ácida na ausência e presença do inibidor são apresentados na Figura 4. Tais imagens mostram efetiva inibição da dissolução metálica quando na presença do inibidor **(**Figura 4A), o que confirma os resultados gravimétricos, das curvas de polarização e dos diagramas de impedância eletroquímica. Na figura (A) observa-se uma superfície altamente rugosa, típica de uma superfície atacada, enquanto que a figura (B) mostra uma superfície bastante lisa, indicando que o extrato do chá branco agiu como inibidor da corrosão do aço-carbono 1020 no meio de HCl 1mol L^{-1}.



(A) **(B)**

Figura 4 - Morfologia da superfície do aço-carbono 1020 em solução ácida (HCl 1 mol L^{-1}), após 2 horas de imersão, à temperatura ambiente, na ausência (A) e presença (B) de 400 mg L^{-1} do extrato aquoso do chá branco. Aumento: 2000 vezes.

Conclusões

1) O extrato obtido por infusão de chá branco mostrou ser efetivo no processo de inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L^{-1}.

2) Os ensaios de perda de massa com o extrato obtido por infusão em água destilada para diferentes temperaturas mostraram uma energia de ativação do processo corrosivo maior do que no sistema isento de inibidor e uma eficiência de inibição que diminuiu com a temperatura para mesma concentração do extrato. Estes resultados indicam que o processo de inibição ocorre por uma adsorção física entre algum componente do extrato com a superfície do aço carbono.

3) Esta adsorção fez inibir principalmente a reação anódica como pôde ser observado nas curvas de polarização.

4) Os diagramas de impedância eletroquímica mostraram um aumento significativo nos valores da resistência de transferência de carga e uma diminuição apreciável da capacitância da dupla camada elétrica na presença do extrato, mostrando a ação inibidora do extrato aquoso do chá branco do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L^{-1}.

5) As análises de MEV corroboraram os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa e medidas eletroquímica de curvas de polarização e impedância eletroquímica, mostrando uma superfície protegida no ensaio com a presença do extrato.

Referências bibliográficas

(1) J. C. da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, *Corrosion Science* **2010**, *52*, 2341.

(2) V. V. Torres, R. S. Amado, C. F. de Sá, T. L. Fernandez, C. A. d. S. Riehl, A. G. Torres, E. D'Elia, *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2385.

(3) A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, *Corrosion*, **2006**, 62, 293.

(4) S. S. de Assunção Araújo Pereira, M. M. Pêgas, T. L. Fernández, M. Magalhães, T. G. Schöntag, D. C. Lago, L. F. de Senna, E. D'Elia, *Corrosion Science* **2012**, *65*, 360.

(5) QURAISHI, M. A., FARAOOQI, I. H., SAINI, P. A., Investigation of Some Green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems. Corrosion Science Section, vol. 55, n. 5, 1999.

(6)FAROOQI, I. H., HUSSAIN, A., QURAISHI, M. A., SAINI, P. A., Study of Low Cost Eco-Friendly Compounds as Corrosion Inhibitors for Cooling Systems. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 46, n. 5, p. 328-331.1999.

(7)EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., Natural Honey as corrosion inhibitor for Metals and Alloys. II. C-steel in High Saline Water. Corrosion Science, n.42, p. 731-738, 2000.