

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do extrato de chá verde liofilizado como inibidor de corrosão para bronze em água de chuva artificial

Gustavo Klinsmann dos Santos Scholz^a, Mariana dos Reis Aboud^b, Dalva Cristina Baptista do Lago^c, Lilian Ferreira de Senna^d

Abstract

Nowadays there is a great concern about the use of environmentally friendly corrosion inhibitors. In this sense, the present study aims to evaluate the efficiency of lyophilized green tea leaves as bronze corrosion inhibitor exposed to the atmosphere. The methodology consisted in the preparation of the aqueous extract of the antioxidant components present in green tea leaves in a water bath at 100 °C for 30 min, and subsequent lyophilization of the extract obtained. The sanded bronze specimens were previously immersed for 271 min in lyophilized extract solutions in different concentrations. The inhibitory effect of the extracts was tested by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Polarization (LP) and Potentiodynamic Polarization (PP) tests in artificial rainwater solution. The results of EIS assays showed that higher impedance values were obtained with the bronze previously treated with the lyophilized aqueous extract of green tea, as compared with brass without pretreatment. The results of LP and PP tests also indicated that in the presence of the extract higher inhibition efficiency values were obtained. In all experiments, the concentration of 1000 mg/L extract conferred the greatest protection against the corrosion of bronze in artificial rainwater. The obtained inhibition efficiencies were 90% and 85% for the LP and PP tests, respectively.

Keywords: bronze, artificial rainwater, lyophilized green tea, corrosion inhibitor.

Resumo

Atualmente existe uma grande preocupação com a utilização de inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de folhas de chá verde liofilizado como inibidor da corrosão do bronze exposto à atmosfera. A metodologia empregada consistiu no preparo do extrato aquoso de componentes antioxidantes presentes nas folhas de chá verde, em banho-maria a 100°C por 30 min, e posterior liofilização do extrato obtido. Os corpos de prova de bronze lixados foram previamente imersos por 271 min em solução aquosa de extrato de chá verde liofilizado em diferentes concentrações. O efeito inibitório dos extratos foi testado através de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Linear (PL) e de Polarização

^a Estudante de graduação, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^b Estudante de graduação, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^c DSc., Professor Associado – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^d DSc., Professor Associado – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Potenciodinâmica (PP), em água de chuva artificial. Os resultados dos ensaios de EIE mostraram que maiores valores de impedância foram obtidos com o bronze previamente tratado com extrato aquoso de chá verde liofilizado, quando comparados com os do bronze sem pré-tratamento. Os resultados dos ensaios de PL e PP também indicaram que, na presença do extrato, maiores valores de eficiência de inibição foram obtidos. Em todos os ensaios a concentração de 1000 ppm de extrato foi a que conferiu maior proteção contra a corrosão do bronze em água de chuva artificial. As eficiências de inibição obtidas foram de 90 % e 85 %, para os ensaios de PL e PP, respectivamente.

Palavras-chave: bronze, água de chuva artificial, chá verde liofilizado, inibidor de corrosão.

Introdução

O bronze comercial é uma liga metálica contendo 95% m/m de cobre e 5% m/m de estanho, tendo em menor quantidade outros elementos como níquel, fósforo, chumbo, alumínio, zinco, entre outros. O bronze tem como principal aplicação o emprego em monumentos expostos à atmosfera, possuindo um caráter não só decorativo, mas também cultural para a sociedade (1). No entanto, com o decorrer do tempo, essa liga sofre efeitos corrosivos que podem ser acelerados por sua exposição à água da chuva.

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais utilizados para proteger o metal contra corrosão. Apesar de eficientes, muitos destes inibidores são tóxicos, causando problemas ao homem e ao meio ambiente. Muitos estudos vêm sendo realizados a fim de substituí-los por produtos ambientalmente não agressivos. Entre esses produtos destacam-se os compostos orgânicos oriundos de produtos naturais, que agem como bons inibidores de corrosão devido à presença de heteroátomos em suas estruturas (2-4).

Extratos de vários produtos naturais são conhecidos na literatura, por possuírem em sua estrutura, substâncias antioxidantes, que apresentam grupos de heteroátomos, além de ligações duplas e anéis aromáticos os quais favorecem a adsorção destes sobre a superfície metálica (2,3).

Muitos foram testados como inibidores naturais de corrosão, como por exemplo os extratos dos chás de *Camellia sinensis*, como é o caso do chá verde (5). A composição química das folhas de *Camellia sinensis* (Figura 1), tem sido muito estudada na literatura, tendo como principais constituintes, apresentados na Figura 2, os polifenóis na forma de flavonoides (6). Entre os flavonoides, destacam-se principalmente as catequinas, quercetinas, kaempferol, miricetina e outros glicosídeos. Os flavonoides e as catequinas são os principais responsáveis pela ação antioxidante dos chás de *Camellia sinensis* (7).

Nesse sentido, sabendo das propriedades antioxidantes do chá verde, este foi selecionado para ser estudado como inibidor de corrosão para ser empregado como pré-tratamento do bronze que será posteriormente exposto à água de chuva artificial em ensaios de EIE, PL e PP.



Figura 1 – Arbusto da *Camellia sinensis*

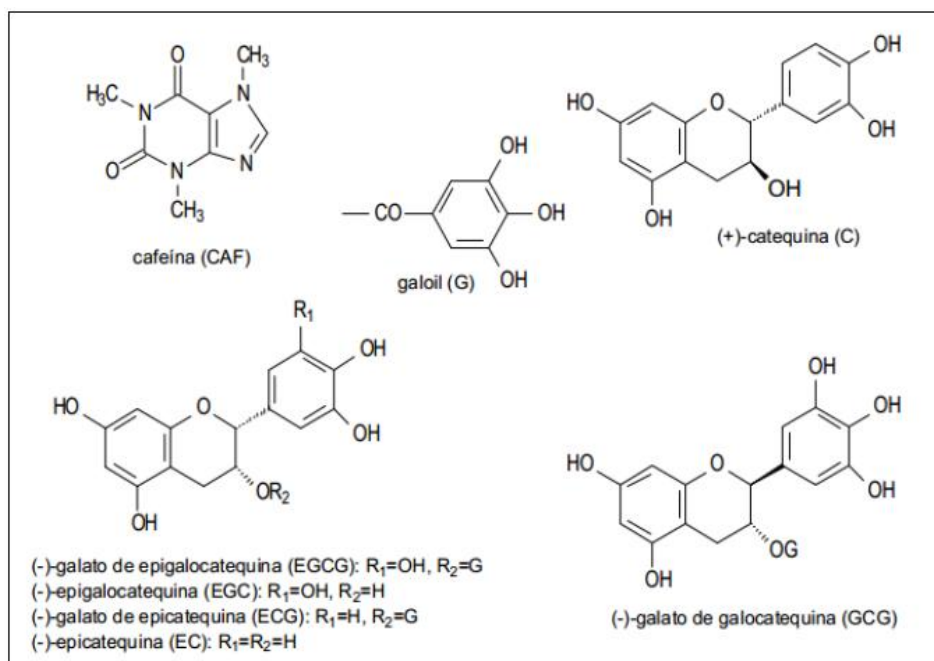


Figura 2 – Principais componentes presentes em *Camellia sinensis* (8)

Metodologia

1. Preparo do extrato aquoso de chá verde

O extrato aquoso de chá verde foi preparado a partir de 5,0000 gramas de chá verde na forma de folhas e talos de *Camellia sinensis*, chá verde (Mãe Terra – ban-chá orgânico), com adição de 150 mL de água destilada, sendo levados em banho maria à 100°C por 30 min e filtrado à

vácuo em seguida. Após, foi congelado para posteriormente sofrer liofilização, a fim de retirar todo o teor de água presente, com a finalidade de evitar degradação por perdas térmicas.

2. Preparo dos corpos de prova e pré-tratamento

Cupons de bronze (95% m/m Cu e 5% m/m Sn) de área exposta de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$ foram previamente lixados com lixas d'água de granulometria de 100 mesh a 600 mesh, e em seguida lavados com água destilada e secos. Um fio condutor de cobre foi soldado em cada cupom metálico para proporcionar a conexão elétrica do sistema e embutidos em resina epóxi.

Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a um pré-tratamento, que consistiu na imersão dos mesmos em solução aquosa de extrato aquoso de chá verde liofilizado em diferentes concentrações (0, 500, 1000, 1500 e 2000) mg/L, durante 271 min. Após o pré-tratamento, os corpos de prova foram lavados com água destilada, secos e mantidos em dessecador até a realização dos ensaios eletroquímicos, os quais são descritos a seguir.

3. Ensaios eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, empregou-se uma célula de três eletrodos tendo o bronze sem pré-tratamento e pré-tratado nas diferentes concentrações de extrato aquoso de chá verde liofilizado como eletrodos de trabalho, a platina como contra-eletródo e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de água de chuva artificial (pH = 5,78 e condutividade = $33,68 \mu\text{S/cm}$), a $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. A composição química da água de chuva artificial é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da água de chuva artificial (9)

Sais	Concentração (mg/L)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7
K_2SO_4	0,5
Na_2SO_4	1,9
KCl	0,4
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3
NH_4Cl	1,2
NaCl	1,8
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,8

3.1 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Corpos de prova de bronze, preparados segundo a metodologia descrita no item 2, foram imersos em solução de água de chuva artificial e em seguida submetidos aos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), após a estabilização do OCP. Foi empregada uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz, amplitude de 10 mV e taxa de aquisição da frequência de 10 pontos por década.

3.2 Ensaios de Polarização Linear

Os ensaios de polarização linear (PL) foram realizados imediatamente após a realização dos ensaios de EIE, empregando-se variações de ± 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP) e velocidade de varredura de 1 mV/s. A eficiência de inibição (E.I.) foi calculada segundo a equação 1.

$$E.I. (\%) = \frac{R_p(\text{inibidor}) - R_p(\text{branco})}{R_p(\text{inibidor})} \times 100 \quad (1)$$

onde: R_p é a resistência de polarização; “branco” corresponde ao resultado obtido a partir do ensaio sem pré-tratamento e “inibidor” corresponde ao resultado obtido a partir do ensaio com pré-tratamento.

3.3 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica (PP) foram realizados imediatamente após o término dos ensaios de PL, empregando uma velocidade de varredura de 1 mV/s e variação de potencial de -800 mV a 200 mV x ECS. A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos pela extrapolação das retas de Tafel (10). A eficiência de inibição (E.I.) foi calculada segundo a equação 2.

$$E.I. (\%) = \frac{I_{corr}(\text{branco}) - I_{corr}(\text{inibidor})}{I_{corr}(\text{branco})} \times 100 \quad (2)$$

onde: I_{corr} é a densidade de corrente de corrosão; “branco” corresponde ao resultado obtido a partir do ensaio sem pré-tratamento e “inibidor” corresponde ao resultado obtido a partir do ensaio com pré-tratamento.

Resultados e discussão

1. Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Segundo a literatura, a faixa de baixa frequência do diagrama de EIE refere-se ao comportamento da interface em termos de propriedades anti-corrosivas (11). Nesse sentido, a Tabela 3 apresenta os valores do módulo de impedância ($|Z|$) na frequência de 0,01 Hz, referente ao bronze sem pré-tratamento e com pré-tratamento com solução aquosa de extrato

de chá verde liofilizado em diferentes concentrações por 271 min. Observa-se na Tabela 3 que maiores valores de $|Z|$ são obtidos nos experimentos com pré-tratamento com solução aquosa de extrato de chá verde liofilizado, indicando que o pré-tratamento aumentou a proteção do bronze contra a corrosão em água de chuva artificial. Esse comportamento deve-se, provavelmente, à formação de um filme protetor na superfície do bronze após a imersão na solução aquosa do extrato.

Tabela 3 – Módulo de impedância ($|Z|$) na frequência de 0,01 Hz

Experimento	Condição do experimento	$ Z $ em 0,01 Hz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Branco	0 mg/L de extrato de chá verde liofilizado	2,42 E+03
1	500 mg/L de extrato de chá verde liofilizado	9,10 E+03
2	1000 mg/L de extrato de chá verde liofilizado	2,89 E+04
3	1500 mg/L de extrato de chá verde liofilizado	1,73 E+04
4	2000 mg/L de extrato de chá verde liofilizado	3,23 E+03

A Figura 3 apresenta os diagramas de Bode referentes aos ensaios de EIE do bronze, pré-tratado com extrato aquoso liofilizado de chá verde, em água de chuva artificial.

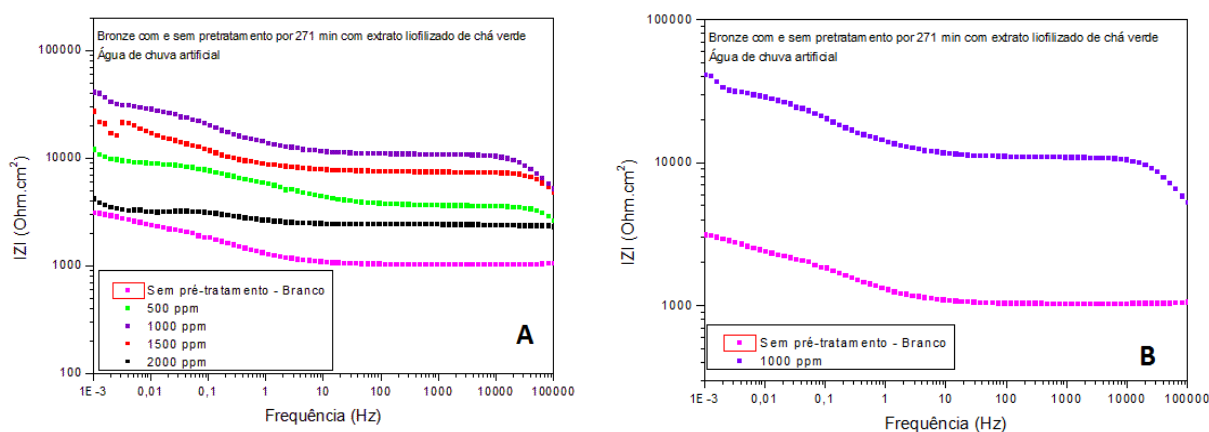


Figura 3 – Diagramas de Bode referentes aos ensaios de EIE do bronze, sem e com pré-tratamento com extrato aquoso liofilizado de chá verde, em água de chuva artificial: (A) com diferentes concentrações, (B) com 1000 mg/L

Os resultados apresentados na Figura 3 e na Tabela 3 indicam que na presença de extrato aquoso liofilizado de chá verde, maiores valores de módulo de impedância foram obtidos, quando comparados com os ensaios na sua ausência (branco). Este resultado indica que o pré-tratamento com o extrato aquoso liofilizado de chá verde é importante para inibir o processo de corrosão do bronze em água de chuva artificial, devido à formação de um filme de adsorção dos componentes antioxidantes (flavonóides) presentes no extrato aquoso liofilizado de chá verde.

Sabe-se que a adsorção de um filme na superfície do aço carbono diminui a capacitância da dupla camada elétrica porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal (12). Logo, os

resultados sugerem que as moléculas do extrato que atuam como inibidor tenham se adsorvido na superfície do metal, como já observado com outros inibidores naturais (13). A adsorção pode ocorrer diretamente pela interação doador-receptor, entre os elétrons π do inibidor e os orbitais d vazios do metal (14). A adsorção de moléculas do inibidor na superfície metálica é estimulada pela presença de elétrons π do anel aromático e de pares de elétrons não compartilhados de heteroátomos, presentes nas estruturas químicas dos componentes da *Camellia sinensis*, destacando-se galato de epigalocatequina, epigalocatequina, galato de epicatequina e epicatequina (15).

Observa-se ainda na Figura 3, um aumento no módulo de Z com o aumento da concentração de extrato aquoso liofilizado de chá verde até a concentração de 1000 mg/L, ocorrendo uma diminuição após esse valor. Os ensaios com concentração de 1500 mg/L e 2000 mg/L, apresentaram menores valores de módulo de Z em relação ao ensaio de 1000 mg/L.

2. Ensaios de Resistência de Polarização Linear

A Tabela 4 mostra os valores de R_p , obtidos dos ensaios de PL, e os valores de eficiência de inibição (E.I.). Maiores valores de R_p indicam que filmes mais protetores são formados sobre a superfície do metal, evidenciado por maiores valores de eficiência de inibição (16).

Tabela 4 – Valores de R_p , obtidos dos ensaios de PL, e de E.I.

Experimento	[Extrato aquoso de chá verde liofilizado] (mg/L)	R_p (ohm)	E.I. (%)
Branco	0	1,38 E+03	----
1	500	7,48 E+03	81,50
2	1000	1,35 E+04	89,80
3	1500	1,52 E+04	90,90
4	2000	2,28 E+03	39,40

Os resultados mostrados na Tabela 4 indicam que na presença de extrato aquoso de chá verde liofilizado, maiores valores da R_p foram obtidos, quando comparados com os ensaios na sua ausência (branco), indicando que o pré-tratamento com o extrato aquoso de chá verde liofilizado é importante para inibir o processo de corrosão do bronze em água de chuva, devido a formação de filmes protetores na superfície do bronze.

Não houve diferenças significativas entre os valores de E.I. para 1000 mg/L e 1500 mg/L, e uma diminuição na E.I. foi verificada para 2000 mg/L, à semelhança do ensaio de EIE. O ensaio com concentração de 2000 mg/L apresentou baixa eficiência de inibição.

2. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 5 mostra as curvas de Polarização do bronze sem e com pré-tratamento com extrato aquoso de chá verde liofilizado para as condições realizadas. Observa-se na Figura 5 e na

Tabela 5, o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) do bronze pré-tratado com extrato aquoso de chá verde liofilizado, nas concentrações estudadas, para valores mais positivos. Não há grandes diferenças no E_{corr} nas concentrações de 500 mg/L, 1000 mg/L e 1500 mg/L, quando comparado com o E_{corr} do branco (sem pré-tratamento). A maior diferença observada (126 mV) foi verificada para a concentração de 2000 mg/L. Quando a variação no E_{corr} do inibidor em relação ao branco não é superior a ± 85 mV, o inibidor é classificado como misto, inibindo as reações anódica e catódica (17). Assim sendo, nas concentrações de 500 mg/L, 1000 mg/L e 1500 mg/L, o extrato aquoso de chá verde liofilizado atuou como inibidor misto, enquanto que na concentração de 2000 mg/L, o extrato aquoso de chá verde atuou como inibidor anódico, isto é, inibindo a reação de oxidação do bronze.

Verifica-se ainda na Figura 5, uma diminuição nos valores de densidade de corrente anódica e catódica quando foi empregado o pré-tratamento com extrato aquoso de chá verde liofilizado.

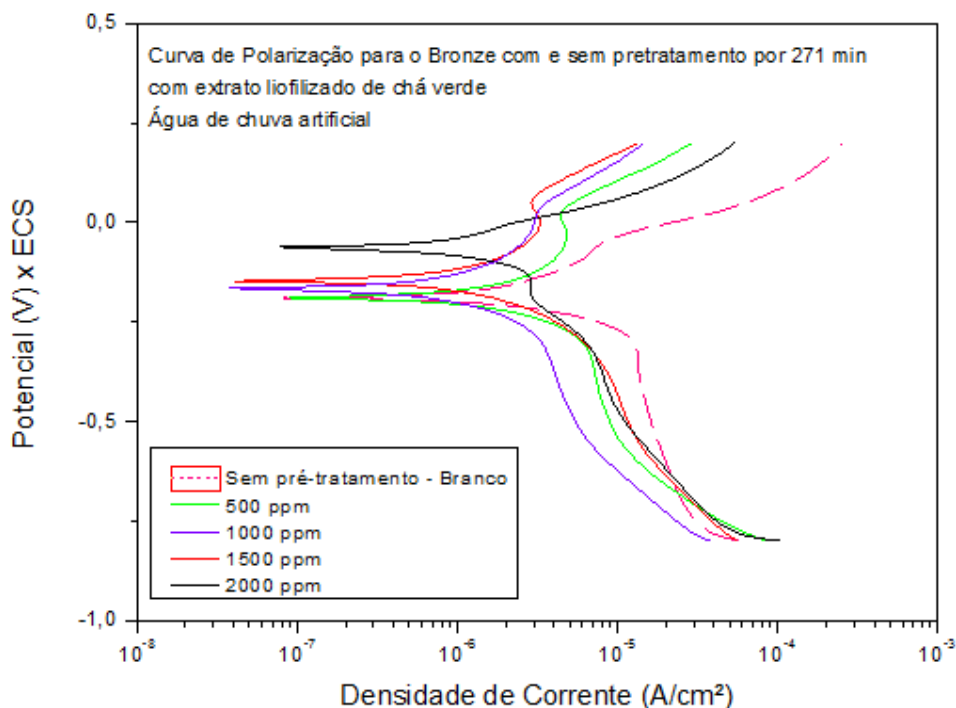


Figura 5 – Curvas de Polarização do bronze com e sem pré-tratamento em água de chuva artificial

A Tabela 5 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização apresentadas na Figura 5. Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que o pré-tratamento com extrato aquoso de chá verde liofilizado inibe o processo de corrosão do bronze em meio de água de chuva artificial. A eficiência de inibição variou de 38,62 % a 85,44 %, sendo o pré-tratamento mais eficiente aquele realizado na concentração de 1000 mg/L. Este resultado foi semelhante àquele observado nos ensaios de EIE e PL, onde também foi constatada uma diminuição do valor de módulo de Z e da eficiência de inibição, respectivamente, acima de 1000 mg/L.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos dos ensaios de PP

Experimento	[Extrato aquoso de chá verde liofilizado] (mg/L)	Ecorr obs (V)	Icorr (A/cm ²)	TC (mm/ano)	E.I. (%)
Branco	0	-0,189	8,785 E-07	1,944 E-02	-----
1	500	-0,188	5,392 E-07	1,190 E-02	38,62
2	1000	-0,167	1,279 E-07	2,830 E-03	85,44
3	1500	-0,146	4,280 E-07	9,470 E-03	51,28
4	2000	-0,063	3,704 E-07	8,200 E-03	57,84

TC é a taxa de corrosão e Ecorr obs é o potencial de corrosão observado.

Conclusões

O estudo do pré-tratamento do bronze em solução de extrato aquoso de chá verde liofilizado, e posterior avaliação do efeito protetor conferido pelas técnicas eletroquímicas empregadas em água de chuva artificial, mostrou que na presença do extrato, maiores valores de módulo de impedância e eficiência de inibição foram obtidos, quando comparados com os dos ensaios na sua ausência (branco), indicando que o pré-tratamento com o referido extrato é importante para inibir o processo de corrosão do bronze em água de chuva artificial.

A condição do experimento 2 (1000 mg/L de extrato de chá verde liofilizado) foi a que conferiu maior proteção ao bronze em água de chuva artificial, decorrente da formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago e Lilian F. Senna agradecem também ao Programa Prociência.

Referências bibliográficas

- (1) FONTINHA, I.; SALTA, M. **Corrosão e Protecção de Materiais**. Corrosão e conservação de estátuas de liga de cobre, v.27, n.3, p.87-94, Set. 2008.
- (2) SOUZA, F.S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 642-649, 2009.
- (3) TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; SÁ, C.F.; FERNANDEZ, T.L.F.; RIEHL, C.A.S.; ORRES, A.G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2385-2392, 2011.
- (4) D'ELIA, E.; SOARES, F.S.; SÁ, C.F.; AMADO, R.S. Extrato aquoso de chá verde como inibidor de corrosão para o aço carbono 1020. INTERCORR, 2010.

-
- (5) RUSAK, G.; KOMES, D.; LIKIC', S.; HORZ'IC', D.; KO AC, M. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extracts conditions and the solvent used. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 852-858, 2008.
 - (6) BALENTINE, D.A.; WISEMAN, S.A.; BOUWENS, L.C. The chemistry of tea flavonoids. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, 693-704, 1997.
 - (7) GRAHAM, H.N. Green tea composition, and polyphenol chemistry. **Preventive Medicine**, v. 21, n. 3, p. 334-350, 1992.
 - (8) HILAL, Y.; ENGELHARDT, U. Characterisation of White tea – Comparison to Green and Black tea. *Journal Fur Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit – Journal of consumer*, v. 2, n. 4, p. 414-421, 2007.
 - (9) ZAMBONI, W. M. Precipitation chemistry in the coast of metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 235-242, Sept. 2001.
 - (10) NEGM, N.A.; KANDILE, N.G.; BADR, E.A.; MOHAMMED, M.A. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 65, p. 94-103, 2012.
 - (11) BIERWAGEN, G.; SHEDLOSKY, T. J.; STNEK, K. Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 289-296, Jul. 2003.
 - (12) AMIN, M.A.; EL-REHIM, S.S.A.; SHERBINI, E.E.F.; BAYOUMY, R.S. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I., Weight loss, Polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, **Electrochemical Acta**, v. 52, p. 3588-3600, 2007.
 - (13) ROCHA, J.C.; GOMES, J.C.P.; D'Elia, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solutions by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2341-2348, 2010.
 - (14) QURAIISHI, M.A., AHMAD, S., ANSARI, M.Q. Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloridric acid. **British Corrosion Journal**, v. 32, n. 4, p. 297-300, 1997.)
 - (15) QURAIISHI, M.A.; MIDEEN, A.S.; KHAN, M.A.W.; AJMAL, M. 1,2,4,5- Terazospiro (5,5) undecane-3-thione: a new acid corrosion inhibitor for mild steel. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 1, p. 329-32, 1994.
 - (16) WOLYNEC, STEPHAN. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 2003.
 - (17) MORAD, M.S., EL-DEAN, A.M.K. **2,2'**-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3398-3412, 2006.