

EXTRATO DE *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DE ORIGEM VEGETAL

Extract of *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (Theaceae) as corrosion inhibitor of vegetable origin

Thamires Matos de Oliveira; Sheila Pressentin Cardoso*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis (IFRJ).
Rua Lúcio Tavares, 1045, Nova Cidade, Nilópolis, Rio de Janeiro, CEP 26.530-060.

*Autora correspondente: sheila.cardoso@ifrj.edu.br

RESUMO

Dentre os vários métodos de proteção e controle da corrosão em peças metálicas, destaca-se o uso dos inibidores de corrosão. Apesar de eficientes, muitos inibidores apresentam um caráter danoso ao meio ambiente, motivo pelo qual produtos naturais passaram a ser avaliados como potenciais inibidores de corrosão pela sua natureza não tóxica ao meio ambiente, constituindo-se nos chamados “inibidores verdes de corrosão”. O extrato do chá-branco, proveniente de *Camellia sinensis* foi avaliado como inibidor de corrosão para o aço carbono P110 em HCl 1 mol.L⁻¹. A eficiência do extrato foi obtida a partir de ensaios de perda de massa para as concentrações de 100, 200 e 300 ppm, os quais apresentaram valores de eficiência de até 92,51%, com significativa redução nas taxas de corrosão, indicando a possibilidade do uso deste extrato como matéria ativa na formulação de inibidores verde de corrosão.

Palavras-chave: inibidor, corrosão, produtos naturais, *Camelia sinensis*

ABSTRACT

Among the various methods of protection and corrosion control of metal parts highlight goes to the use of corrosion inhibitors. Although efficient, many inhibitors have a damaging character to the environment, that is the reason why natural products started to be evaluated as potential corrosion inhibitors by their non-toxic nature to the environment, constituting the so-called “green corrosion inhibitors”. The extract of white tea from the *Camellia sinensis* was evaluated as a corrosion inhibitor for carbon steel P110 in 1M HCl. The efficiency of the extract was obtained from the weight loss measurement tests for the concentrations of 100, 200 and 300 ppm, which showed efficiency reference values up to 92.51% , with a significant reduction in corrosion rates, indicating the possibility of use of this extract as active material in the formulation of green corrosion inhibitors.

Keywords: inhibitor, corrosion, natural products, *Camelia sinensis*.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista a importância de preservar e aumentar a vida útil dos equipamentos e peças metálicas, o estudo dos processos corrosivos e a busca por métodos mais eficientes e adequados de proteção e controle ganham a cada dia mais destaque e importância.

A corrosão metálica é um processo espontâneo que acarreta a deterioração de peças metálicas levando a vultosos gastos que envolvem desde a manutenção, até a proteção e a troca de peças; a contaminação de produtos, paralisações e risco de acidentes com perda de vida humana (GENTIL, 1996). Estudo realizado nos Estados Unidos da América pela NACE (National Association of Corrosion Engineers), entre os anos de 1999 a 2001, indicou que os gastos com a corrosão poderiam chegar à casa de 3,1% do PIB americano, à época, cerca de US\$ 276 bilhões (NACE, 2002). Segundo os pesquisadores, caso as medidas de proteção e controle fossem corretamente utilizadas poderia ocorrer uma economia de 1% do PIB americano, cerca de US\$ 82 bilhões. Em vários países, os gastos com corrosão estão situados na faixa de 1-5% do PIB, sendo estimado em US\$ 10 bilhões no Brasil (DIÁRIO DO COMÉRCIO, 2008).

Vários são os métodos de prevenção e controle disponíveis para uso. A seleção do método será feita levando-se em consideração o custo de sua implantação, o meio corrosivo, as condições operacionais e a natureza do metal. Dentre os métodos existentes destaca-se o uso dos inibidores de corrosão, substâncias que, ao serem adicionadas ao sistema, modificam a velocidade do processo corrosivo, podendo atuar na redução da velocidade das reações anódicas ou catódicas, na redução da velocidade de difusão dos reagentes até a superfície metálica ou na diminuição da resistência elétrica na superfície do metal (ALENCAR *et al.*, 2013). A maneira de atuação dependerá do tipo e da natureza dos inibidores que são muito utilizados em diversos setores da indústria como, por exemplo, em caldeiras, sistemas de refrigeração, unidades de refinaria, banhos de decapagem ácida, dentre outros. A vantagem de seu uso está no fato de que podem ser empregados em diversos meios corrosivos, normalmente em pequena concentração, sendo de fácil aplicação e fácil retirada do sistema, inclusive em equipamentos ou tubulações já em uso, sem atrapalhar ou modificar o processo.

No caso de ambientes ácidos, os inibidores de adsorção são os mais utilizados. Esses inibidores se adsorvem sobre a superfície metálica, a partir de processos físicos em que ocorrem interações eletrostáticas, forças de Van der Waals (reversíveis), ou mediante processos químicos através da formação de ligações covalentes (irreversíveis).

Na adsorção física, a interação entre adsorbato e adsorvente é rápida e fraca, enquanto que no processo químico as interações são fortes, ocorrendo lentamente e à temperatura mais alta (ATKINS, 1999). A adsorção química é considerada mais eficiente, ocorrendo ligações dativas entre ácidos e bases de Lewis, onde o inibidor doa elétrons ao metal (TRABANELLI & CARASSITI, 1970). Desta forma, a eficiência dos inibidores de adsorção está relacionada a sua estrutura, sendo favorecida pela presença de grupo funcional com alta densidade eletrônica (HACKERMAN *et al.*, 1965). Nesta classe de inibidores, destacam-se os compostos orgânicos, contendo insaturações, anéis aromáticos ou grupamentos fortemente polares com nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Apesar de eficientes no controle da corrosão, alguns inibidores possuem elevado custo, o que torna desvantajoso o seu uso. Além disso, a grande maioria é tóxica ao meio ambiente, causando sérios danos aos seres vivos, tornando seu uso questionável.

De modo a atender a necessidade de se obter um inibidor ambientalmente seguro, os chamados “inibidores verdes”, extratos de produtos naturais passaram a ser testados como matéria ativa para a formulação de inibidores de corrosão. A vantagem dos “inibidores verdes” está no fato de, além de não serem tóxicos ao meio ambiente, são provenientes de um recurso natural renovável, biodegradáveis, de baixo custo e não contêm metais pesados (FELIPE *et al.*, 2013), agregando ao seu uso não só fatores ambientais como econômicos. Desta forma, produtos naturais tornaram-se foco de estudos como potenciais inibidores de corrosão para o aço e outros metais, em meio ácido, básico ou neutro. Dentre os produtos testados, alguns são de uso comum como a laranja, a manga, o tabaco, a pimenta-preta, a cafeína, a nicotina e o mel, com excelentes taxas de inibição, sem dano ambiental e com baixo custo (RAJA & SETHURAMAN, 2008). Visando contribuir na obtenção de inibidores de corrosão de origem vegetal, o extrato metanólico de *Camellia sinensis* foi analisado como potencial matéria ativa para a formulação de inibidor de corrosão para aço carbono na presença de HCl.

A espécie vegetal *Camellia sinensis* é cultivada em mais de 30 países e contém variados metabólitos em sua composição, tais como polissacarídeos, óleos voláteis, vitaminas, minerais, alcalóides (cafeína) e polifenóis (catequinas, flavonoides, antocianinas e ácido fenólico) (LOTO, 2011). Dependendo da fase em que é colhida e da maneira como é tratada pós-colheita, *Camellia sinensis* dá origem a três tipos diferentes de chá: o chá-branco, o chá-verde e o chá-preto. No chá-branco, são utilizadas folhas novas e brotos colhidos antes das folhas abrirem. Por não passar pelo processo de fermentação, o chá-branco possui maior ação antioxidante, menor quantidade de cafeína e apresenta maior concentração de polifenóis e catequinas. O chá-verde é produzido com a planta um pouco mais envelhecida, sendo que ainda em um estágio pequeno de fermentação, apresentando uma quantidade maior de cafeína. Já o chá-preto é feito com folhas mais velhas que passaram pelo processo de fermentação, possuindo alta concentração de cafeína (SANTOS, 2014; STUPPIELLO, 2014).

Na literatura, encontram-se trabalhos referentes à utilização do chá-verde como inibidor de corrosão. Este chá foi testado como inibidor de corrosão para o aço carbono na presença de H₂SO₄ diluído e à temperatura ambiente (LOTO, 2011), para o aço carbono em solução aquosa contendo NaCl e Al₂(SO₄)₃ e com variação de temperatura (FOUDA *et al.*, 2013), e para o aço duplex na presença de HNO₃ à temperatura ambiente (LOTO *et al.*, 2011). Em todos os casos, o chá-verde apresentou elevada taxa de inibição, chegando até a 94% de eficiência, sendo esta alta eficiência atribuída ao efeito sinérgico, oriundo da presença de vários compostos químicos que se adsorvem sobre a superfície metálica. Dentre esses compostos destacam-se os polifenóis, como os flavonoides, catequinas e taninos. O chá-preto também foi testado, sendo extraída a cafeína presente no mesmo, apresentando para a proteção do Cu, na presença de NaCl, eficiência na faixa de 92% (GUDIC' *et al.*, 2014).

Não foram identificados estudos envolvendo o uso do chá-branco como “inibidor verde” de corrosão, nem trabalhos analisando o desempenho da *Camellia sinensis* (chá-verde ou preto) na presença de HCl. Esses fatos levaram à seleção do chá-branco para análise como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono em ambiente contendo HCl, dando o caráter original e relevante ao presente trabalho.

MATERIAL E MÉTODOS

A etapa experimental foi realizada em duas fases, estando a primeira relacionada à obtenção do extrato metanólico de *Camellia sinensis*, no caso o chá-branco, e a segunda relacionada aos ensaios de corrosão para obtenção da eficiência de inibição deste extrato.

Obtenção do extrato alcoólico

O extrato de *Camellia sinensis* foi obtido com o uso de 10g de folhas e fragmentos caulinares secos do chá-branco, sem preparação prévia, adquirido em lojas de chás e produtos naturais do Rio de Janeiro.

Foram realizadas extrações, utilizando-se aparelho tipo *soxhlet*, com o uso de três solventes de polaridade crescente: hexano, acetato de etila e metanol. Para cada um dos solventes, a extração ocorreu durante cinco dias consecutivos, por um período de 8 horas diárias e com o uso de 400 mL de solvente.

O ensaio fitoquímico foi realizado visando a confirmar a presença de flavonoides no extrato metanólico do chá-branco, seguindo a reação de Shinoda. Neste procedimento, 2 mL do extrato alcoólico são colocados em um tubo de ensaio, sendo adicionados seis fragmentos de alumínio metálico e 1 mL de HCl, segundo método publicado pela SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNOSIA (2014).

Ensaio de corrosão

A fração proveniente da extração de *Camellia sinensis* (chá-branco), tendo como solvente o metanol (extrato metanólico), foi avaliada como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono P110, na presença de ácido clorídrico na concentração de 1 mol.L⁻¹, empregando-se ensaios de perda de massa (ensaios gravimétricos). A escolha de um aço carbono para teste se deve a sua grande utilização em peças metálicas e tubulações (AL-SULTANI & ABDULSADA, 2013), assim como recebe destaque o intenso uso do HCl em atividades industriais (UMOREN *et al.*, 2013).

Os ensaios de perda de massa foram realizados à temperatura de 25° C, em recipientes plásticos contendo 150 mL de HCl 1 mol.L⁻¹, com duração de 24h, utilizando a fração metanólica do extrato do chá branco nas concentrações de 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm. Cada ensaio ocorreu com o uso de dois corpos de prova do aço carbono P110, que possuíam em média a dimensão de 2,5 x 1,2 x 0,4 cm e orifício central de 0,31 cm para fixação. Antes dos ensaios os corpos de prova foram lixados, desengordurados, lavados com água destilada, secos e pesados com precisão de quatro casas decimais. O mesmo procedimento foi realizado ao término dos ensaios de imersão, com exceção da etapa de polimento (lixa).

A intensidade do processo corrosivo foi expressa mediante o cálculo da taxa de corrosão (T), em milímetros por ano (mm.ano⁻¹), segundo a norma ASTM G1-03 (2011), mediante a equação 1:

$$T = (K \cdot W) / A t \rho \quad (\text{equação 1})$$

Onde K é uma constante específica para a unidade de medida desejada (no valor de 8,76 x 10⁴ para obtenção da taxa de corrosão na unidade de mm.ano⁻¹), W a perda de massa em g, A a área em cm², t o tempo de exposição em h, e ρ a massa específica do material em g.cm⁻³. Como resultado final, utilizou-se a média das taxas de corrosão obtidas para os dois corpos de prova em cada ensaio.

A eficiência (E) do extrato como potencial inibidor de corrosão foi calculada a partir das taxas de corrosão (T) conforme a equação 2:

$$E = (T_0 - T_1) / T_0 \quad (\text{equação 2})$$

Onde T_0 é a taxa de corrosão do ensaio em branco (sem presença do inibidor), e T_1 a taxa de corrosão com o inibidor. Para manter coerência nos resultados obtidos, os ensaios em branco foram realizados na presença de 150 mL de HCl 1 mol.L⁻¹ e CH₃OH (metanol) nas concentrações de 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa de extração foram obtidas três frações distintas de extratos do chá-branco, provenientes do uso do hexano, acetato de etila e metanol como solventes, sendo cada das frações armazenada em ambiente refrigerado. O uso de solventes com polaridade crescente teve como objetivo a obtenção de frações de extratos do chá-branco contendo substâncias de natureza química diversa. Neste estudo, a fração proveniente da extração com metanol, denominada de extrato metanólico, foi selecionada para os ensaios de corrosão tendo em vista o fato de que os polifenóis (flavonoides), substâncias já identificadas na literatura como as principais responsáveis pela característica inibidora do chá verde, serem solúveis em água, álcool e acetona.

Seguindo a reação de Shinoda, na presença de flavonoides, a solução teste adquire coloração que varia do rosa ao vermelho, sendo observado, ao final do ensaio, um resultado positivo com a coloração rosa, confirmando a presença de flavonoides no extrato. Desta forma, na opção pelo uso da fração metanólica do extrato do chá branco, os flavonoides (polifenóis) estarão sendo testados como potenciais inibidores de corrosão, substâncias estas já identificadas como de fácil adsorção sobre as superfícies metálicas.

Os ensaios de perda de massa foram realizados seguindo a metodologia proposta. A figura 1 apresenta as células dos ensaios de perda de massa contendo o extrato metanólico e a figura 2, os corpos de prova limpos e pesados após os ensaios de imersão.

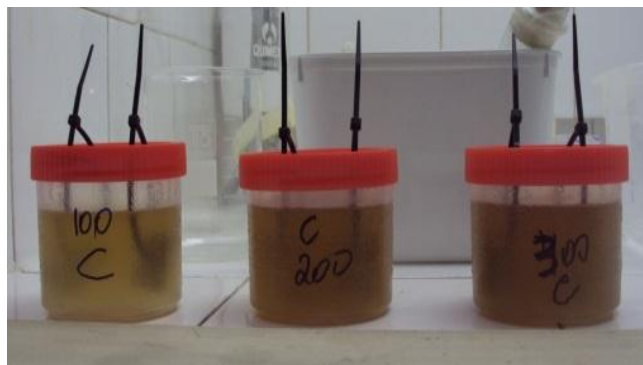


Figura 1: Corpos de prova imersos em solução contendo 150 mL de HCl 1 mol.L⁻¹ e extrato do chá-branco nas concentrações de 100 ppm (100 C), 200 ppm (C 200) e 300 ppm (300 C).



Figura 2: Corpos de prova limpos e pesados após ensaio de perda de massa. Os corpos de prova 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, foram usados, respectivamente, nos ensaios contendo 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm do extrato do chá-branco.

A agressividade do meio corrosivo, composto por $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ e CH_3OH nas concentrações de 100, 200 e 300 ppm, pode ser confirmada mediante os ensaios em branco, cujos resultados estão presentes na tabela 1.

Tabela 1: Taxa de corrosão (mm.ano^{-1}) e valores de Eficiência (%) obtidos a partir nos ensaios de perda de massa.

Concentração (ppm)	Taxa de Corrosão (mm.ano^{-1})		Eficiência (%)
	Ensaio em branco	Ensaio com inibidor	
100	5,06	0,67	86,78
200	4,60	0,52	88,66
300	4,50	0,34	92,51

Verificou-se que o aumento da concentração de CH_3OH acarreta pequena redução na taxa de corrosão, ocasionando uma variação de 10%, passando de $5,06 \text{ mm.ano}^{-1}$ na presença HCl e 100 ppm de metanol, para $4,50 \text{ mm.ano}^{-1}$ com o uso de HCl e 300 ppm de álcool. A possibilidade da interferência do metanol no meio corrosivo foi prevista, motivo pelo qual os ensaios em branco foram realizados com a presença do mesmo.

As taxas de corrosão obtidas na presença do extrato metanólico do chá-branco apresentam expressiva redução, quando comparadas às taxas provenientes dos ensaios em branco, conforme pode ser visualizado através da tabela 1.

Observa-se que a redução na velocidade do processo corrosivo está vinculada à concentração do inibidor. A presença de 100 ppm do extrato no sistema acarreta uma redução na taxa de corrosão dos 5,06 mm.ano⁻¹ no ensaio em branco, para 0,67 mm.ano⁻¹ com a presença do inibidor, o que equivale a uma eficiência de 86,78%. Já a presença de 300 ppm do extrato acarreta uma eficiência no valor de 92,51%. Neste caso, observa-se uma redução na taxa de corrosão dos 4,50 mm.ano⁻¹, identificadas no ensaio em branco, para 0,34 mm.ano⁻¹ com o extrato metanólico.

Esses resultados são similares aos obtidos por LOTO (2011), que identificou para o chá-verde um valor de eficiência de 94%, como inibidor de corrosão para o aço carbono na presença de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹, sendo também observado um aumento na eficiência do extrato com a variação da concentração. Vale lembrar que as condições diferentes de colheita e preparo levam a diferentes concentrações dos compostos químicos, entre os tipos de chá de *Camellia sinensis*, fazendo com que o chá-branco apresente a maior concentração de polifenóis, onde se enquadram os flavonoides, substâncias já identificadas como uma das principais responsáveis pela eficiência do chá-verde e presentes no extrato alcoólico do chá-branco testado. Desta forma, poder-se-ia esperar valores de eficiência para o chá-branco superiores aos valores encontrados para o chá-verde. Cientes do fato de que os inibidores possuem uma concentração ideal para uso, na qual a máxima eficiência para o inibidor é obtida (GENTIL,1996) e, analisando os valores de eficiência presentes na tabela 1 e seu incremento mediante o aumento da concentração, pode-se levantar a hipótese de que a concentração ideal necessária para a máxima eficiência do extrato não tenha sido alcançada dentre as concentrações testadas.

CONCLUSÕES

O extrato metanólico do chá-branco, uma das variedades de chá provenientes de *Camellia sinensis*, foi testado como potencial inibidor de corrosão para ao aço carbono P110 na presença de HCl 1 mol.L⁻¹. Os ensaios de perda de massa indicaram que a presença do extrato metanólico nas concentrações de 100, 200 e 300 ppm acarreta redução na velocidade do processo corrosivo, levando a valores de eficiência de, respectivamente, 86,78%, 88,66% e 92,51%.

Dessa forma, o extrato metanólico de *Camellia sinensis* proveniente do chá-branco torna-se uma excelente opção como matéria ativa na formulação de inibidores, muito embora ensaios adicionais devam ser realizados de modo a se determinar a concentração ideal de uso, otimizando o desempenho do extrato do chá-branco como um inibidor de corrosão de origem vegetal.

AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SULTANI, K.F.; ABDULSADA, S.A. Improvement corrosion resistance of low carbon steel by using natural corrosion inhibitor. **International journal of advanced research**, **1**(4), 239-243, 2013.
- ALENCAR, M.F. de *et al.* **Extratos de plantas da Caatinga como inibidor de corrosão**. 5º Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal, 2013.
- ASTM G1-03. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**, 2011.
- ATKINS, P.W., **Físico-Química** Vol. 3. 6. ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999.
- DIÁRIO DO COMÉRCIO. **Os danos da corrosão na economia**. 2008. Disponível em http://www.diariodocomercio.com.br/noticia.php?tit=os_danos_da_corrosao_na_economia_&id=101214. Acesso em 03/11/2014.
- FELIPE, M.B.M.C.; MACIEL, M.A.M.; MEDEIROS, S.R.B.; SILVA, D.R. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, **5** (4), 746-758, 2013.
- FOUDA, A. E. S.; MEKKIA, D.; BADR, A.H. Extract of *Camellia sinensis* as Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in Aqueous Solution. **Journal of the Korean Chemical Society**, **57**(2), 264-271, 2013.
- GENTIN, V., **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996.
- GUDIC, S.; EMEKA, E.O.; RADONIC, A.; VRSALOVIC, L.; SMOLJKO, I.; KLIŠKIC, M. Inhibition of copper corrosion in chloride solution by caffeine isolated from black tea. **Macedonian Journal of Chemistry & Chemical Engineering**, **33**(1), 13-25, 2014.
- HACKERMAN, N., ANNAND, R.R., HURD, R.M. The Basis for an Adsorption Theory on Organic Inhibitors. *Journal Electrochemical Society*, 1965.
- LOTO, C.A. Inhibition effect of Tea (*Camellia Sinensis*) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid. **J. Mater. Environ. Sci.** **2**(4), 335-344, 2011.
- LOTO, C.A.; LOTO, R.T.; POPOOLA, A.P.I. Inhibition Effect of Extracts of *Carica Papaya* and *Camellia Sinensis* Leaves on the Corrosion of Duplex ($\alpha\beta$) Brass in 1M Nitric acid. **Int. J. Electrochem. Sci.**, **6**, 4900-4914, 2011.
- NACE. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States of America**. 2002. Disponível em <http://www.NACE.org>. Acesso em 03/11/2014.
- RAJA, P.B.; SEYHURAMAN, M.G. Natural products as corrosion for metals in corrosive media – A review. **Material Letters**, **62**, 113-116, 2008.
- SANTOS, F.M. **Os chás derivados de *Camellia sinensis***, 2014. Disponível em <http://www.anutricionista.com/os.chas.derivados.da.camellia.sinensis.html>, Acesso em 03/11/2014.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNOSIA. **Flavonoides e Antocianos**. 2014. Disponível em http://sbfognosia.org.br/Ensino/flavonoides_e_antocianinos.html. Acesso em: 10/02/2013.
- STUPPIELLO, B. **Chá branco é poderoso antioxidante e melhora o humor**. 2014. Disponível em: <http://www.minhavidacom.br/alimentacao/tudo-sobre/17375-cha-branco-e-poderoso-antioxidante-e-melhora-o-humor>. Acesso em: 03/11/2014.
- TRABANELLI, G., CARASSITI, V. Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors In: FONTANA, G.M., ATAEHLE, W.R. **Advances in corrosion science and technology** Vol. 1. New York: Plenum Press, 1970.
- UMOREN, S.A.; GASEM, Z.M., OBOT, I.B. Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **52**, 14855-14865, 2013.