



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Viviane Maia Teixeira

**Avaliação de extratos de chás verde e branco como inibidores de
corrosão para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1mol/L**

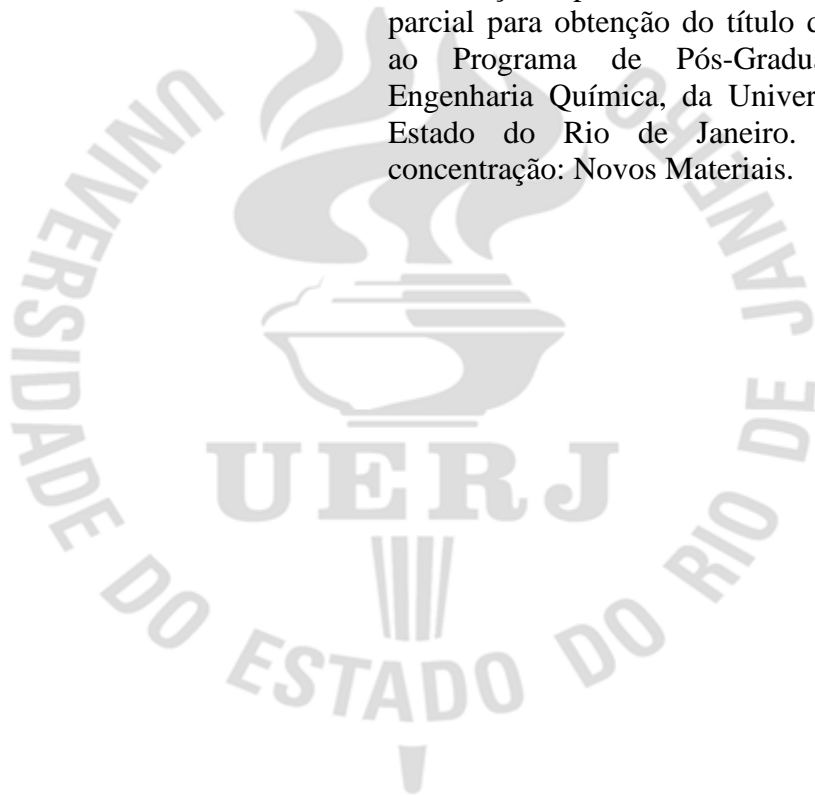
Rio de Janeiro

2014

Viviane Maia Teixeira

Avaliação de extratos de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1mol/L

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.



Orientadoras: Prof^ª. Lilian Ferreira de Senna

Prof^ª. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

T266 Teixeira, Viviane Maia.
Avaliação de extratos de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020 em solução de HCl mol/L. / Viviane Maia Teixeira. - 2014.
182 f.

Orientador: Lilian Ferreira de Senna.
Orientador: Dalva Cristina Baptista do Lago.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Corrosão e anticorrosivos - Teses. 2. Aço carbono – Teses. 3. Chá verde – Tese. 4. Chá branco – Teses. I. Senna, Lilian Ferreira. II. Lago, Dalva Cristina Baptista do. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 620.193

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Viviane Maia Teixeira

Avaliação de extratos de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1mol/L

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Aprovada em 16 de maio de 2014.

Banca Examinadora:

Lilian Ferreira de Senna

Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UERJ)

Dalva Lago

Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)

(Instituto de Química/UERJ)

Deborah Vargas Cesar

Prof. Dr. Deborah Vargas Cesar

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UERJ)

Janaina Cardozo da Rocha

Dr. Janaina Cardozo da Rocha

(Pesquisadora UFRJ)

Flávia Carvalho de Souza

Professora Dr. Flávia Carvalho de Souza

(Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia)

Rio de Janeiro

2014

DEDICATÓRIA

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos mestres que tenho por toda minha VIDA: Sâmia e José Manuel. Agradeço pela força, compreensão de cada momento que passei, por todo amor incondicional e ao Mauricio, pelo companheirismo, união e amor.

A Deus, por permitir a realização desse momento e me conceder forças, além de coragem para alcançar meus objetivos.

À minha mãe Sâmia por estar sempre presente em minha vida, apoiar-me em cada momento de conquista, chorar junto comigo nas horas em que choro, sorrir e me encorajar em momentos de dúvida e me amar acima de tudo, além de brigar comigo nas horas necessárias. Obrigada, você é um exemplo para mim!

Ao meu pai José Manuel que, mesmo à distância, agradeço a sua compreensão por entender a minha ausência. Obrigada por cada ensinamento!

Às minhas irmãs Michelle e Júlia, por todo amor e compreensão.

À minha madrinha Roselly, por toda ajuda ao longo da minha caminhada, por estar presente nos meus momentos fáceis e difíceis, por torcer a cada vitória alcançada, por me encorajar mais e mais para seguir a vida acadêmica e, por fim, por ser uma pessoa com quem posso sempre contar. Obrigada pela confiança!

Ao meu noivo, Mauricio, por ser tão importante na minha vida. Sempre ao meu lado, me pondo para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Devido a seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, apoio, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado.

Às minhas orientadoras, Lilian Senna e Dalva Lago, que acreditaram em meu potencial, mesmo sem me conhecer direito. Sempre disponíveis e dispostas a ajudar. Fizeram-me enxergar que existe mais que pesquisadores e resultados por trás de uma dissertação, mas vidas humanas. Vocês foram e são referências profissionais e pessoais que contribuíram para meu crescimento. Obrigada por estarem ao meu lado e acreditarem tanto em mim! Obrigada pelas correções de todo trabalho e pelos emails com puxões de orelha. À profª Dalva, obrigada por me fazer presente em sua vida mesmo em minha ausência.

À prof Eliane D'Elia, por disponibilizar seu laboratório na UFRJ, para que fosse possível a realização de alguns ensaios e pelo carinho que sempre me recebeu.

À amiga linda Érica, que foi sensacional a cada momento. Uma amizade nova, madura, que se fortalece cada vez mais. Obrigada por me fazer companhia em cada almoço, e fazer desta hora de almoço, momentos para serem compartilhados. Você também foi referência para mim!

Às amigas do mestrado, Carol Fecher, Débora Dionísio e Suleima Pereira. Foi muito bom estar com vocês e ter a verdadeira amizade. Estamos juntas!!!

À amiga Thais Lima, por disponibilizar sua ajuda, sempre muito prestativa, bem disposta a contribuir, apoiando, torcendo e compartilhando seus conhecimentos.

Aos amigos do LEC, Julyana Garcia, Gustavo Klinsmann, Mariana Aboud, Felipe Garica, Laís Gracio, Juliana Saldanha Ádyla, Bárbara, Darlan, Tássia e Willian por toda contribuição mesmo que tenha sido em pouco tempo e pela torcida nesta reta final.

Ao técnico Antônio, pela paciência, pelas conversas, risadas, ajudas, e disponibilidade. Adorei te conhecer. Você é um fofo!!!!

À amiga Mariana (UFRJ), que foi uma pessoa incrível, solícita e sempre disposta a me ajudar. Esse pouco tempo de convivência foi o suficiente para conhecer uma amizade doce. Obrigada por tudo!

Agradeço, também, à FAPERJ e à CAPES pelo apoio financeiro.

Finalmente, gostaria de agradecer ao Instituto de Química - UERJ - Campus Maracanã, por abrir as portas para que eu pudesse realizar a minha DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. Proporcionaram-me mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma lição de vida.

Ninguém vence sozinho... OBRIGADA A TODOS!!!!

“Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não os deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso.”

Charles Chaplin

RESUMO

TEIXEIRA, Viviane Maia. *Avaliação de extratos de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1mol/L*. 2014. 182f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

O aço-carbono continua sendo um dos materiais mais versáteis em termos de aplicação industrial na atualidade, apesar da imensa competição que vem sofrendo por parte de outros materiais, já há várias décadas. Em virtude dessa gama de aplicações em ambientes diversos, estudos de corrosão envolvendo o aço-carbono têm importância relevante, pois como é um material metálico tende a ser deteriorado em meios agressivos, levando a perda de suas propriedades e a danos diversos, tanto diretos, quanto indiretos. O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais utilizados para proteger o metal contra corrosão. Diversos inibidores são empregados para evitar ou diminuir a corrosão do aço carbono, dependendo do meio a que o material está exposto. Apesar de eficientes, muitos destes inibidores são tóxicos, causando problemas ao homem e ao meio ambiente, e muitos estudos vêm sendo realizados a fim de substituí-los por produtos ambientalmente não agressivos. Entre esses novos tipos de inibidores destacam-se os compostos orgânicos oriundos de produtos naturais, que agem como bons inibidores de corrosão devido à presença de heteroátomos em suas estruturas. Na presente dissertação, avaliou-se a ação inibidora de extratos aquosos e alcoólicos de folhas de chás verde e branco (*Camellia sinensis*) na corrosão do aço-carbono 1020, em solução de HCl 1 mol/L, empregando ensaios de imersão total (IT) e eletroquímicos (Polarização Potenciodinâmica – PP e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE). A partir dos ensaios realizados foi possível verificar que os dois tipos de extratos de ambos os chás atuam como bons inibidores de corrosão no meio estudado. Os resultados obtidos por PP mostraram que estes extratos atuaram como inibidores mistos, enquanto que na técnica de EIE foi observado um aumento do arco capacitivo em altas frequências, na presença dos extratos inibidores. Esse resultado, juntamente com o observado pelos ensaios de IT e microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a presença de um filme protetor adsorvido na superfície do corpo de prova de aço-carbono, provavelmente formado pela presença de compostos antioxidantes nos extratos, os quais seriam os responsáveis pela proteção do metal. Adicionalmente, o emprego de um planejamento de experimentos 2^2 com ponto central avaliou a influência dos parâmetros volume de extrato (V) e do tempo de extração (t) com relação à eficiência de inibição (E.I.), a partir dos resultados dos ensaios realizados, permitiu verificar que há uma tendência geral de que maiores valores E.I. sejam obtidos usando maiores V e menores t. De maneira geral, pode-se dizer que entre os chás utilizados, o chá verde forneceu melhores condições para obtenção de maiores E.I. e o meio aquoso foi o mais indicado para melhores resultados.

Palavras-chave: Chá verde. Chá branco. Extrato de produtos naturais. Inibidores de corrosão. Aço carbono. Técnicas eletroquímicas.

ABSTRACT

TEIXEIRA, Viviane Maia. *Evaluation of extracts of green and white teas as corrosion inhibitor for 1020 mild steel in HCl 1 mol/L*. 2014. 182f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The carbon steel remains one of the most versatile materials in terms of industrial application at present, despite the immense competition that has been suffering for decades from other materials. Given this range of applications in several environments, corrosion studies involving carbon steel is particularly important because, as a metallic material, it tends to be deteriorated in corrosive environments, leading to a loss in their property and extensive damage. The use of corrosion inhibitors is one of the most popular methods used to protect the metal against corrosion. Various inhibitors are used to prevent or reduce corrosion of carbon steel, depending on the environment to which the material is exposed. Although effective, many of these inhibitors are toxic, causing problems to humans and the environment, and many studies have been performed in order to replace them by environmentally non-aggressive products. Among these new types of inhibitors we highlight the organic compounds derived from natural products that act as good corrosion inhibitors due to the presence of heteroatoms in their structures. In this dissertation, we evaluated the inhibitory action of aqueous and alcoholic extracts of leaves of green and white teas (*Camellia sinensis*) on corrosion of 1020 carbon steel in HCl solution 1 mol/L, employing total immersion (TI) and electrochemical assays (Potentiodynamic Polarization - PP and Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS). It was found that the two types of extracts of both teas act as good corrosion inhibitors in the studied medium. The results obtained from PP showed that all the studied extracts acted as mixed inhibitors. Moreover, it was noted an increase in the capacitive loop at high frequencies, obtained from EIS technique, whenever the extracts were present in the acid solution. These results, together with those observed by TI and scanning electron microscopy (SEM) experiments, confirmed the presence of a protective film adsorbed on the surface of the carbon steel specimen, probably formed by the antioxidant compounds in the extracts. Additionally, the use of an experimental design 2^2 with center point evaluated the influence of the parameters volume of extract (V) and extraction time (t), on the inhibition efficiency (*E.I.*) obtained from the results of the tests performed. It has shown that there is a general trend that higher *E.I.* values would be obtained using larger V and smaller t. In general, it can be said that among the used tea, green tea provide the best conditions for obtaining greater (*E.I.*) and aqueous medium was most suitable for best results.

Keywords: Green tea. White tea. Extract of natural products. Corrosion inhibitors. Carbon steel. Electrochemical techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagens de arbustos de <i>Camellia sinensis</i>	29
Figura 2: Principais componentes presentes em <i>Camellia sinensis</i> (HIHAL & ENGELHARDT, 2007; LI <i>et al.</i> , 2011)	31
Figura 3: Etapas do processamento de alguns dos diferentes tipos de chá (<i>Camellia sinensis</i>).....	34
Figura 4: Estrutura química do ácido chiquímico	36
Figura 5: Estrutura básica dos flavonoides	36
Figura 6: Diagrama de fases Fe-C	42
Figura 7: Esquema de diferentes modos de adsorção quando o aço carbono está meio de HCl 1mol/L (Hussin <i>et al.</i> , 2011)	49
Figura 8: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente (WOLYNEC, 2003)	61
Figura 9: Diagramas de impedância segundo a representação de Nyquist (A), Bode $ Z $ (B) e Bode fase (C)	63
Figura 10: Tipos de circuitos equivalentes	64
Figura 11: Espectrofotômetro Wallac 1420 Multilabel Counter (Perkin Elmer)	71
Figura 12: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença do inibidor extrato aquoso de chá verde (A) e chá branco (B). Velocidade de varredura = 1mV/s	74
Figura 13: Eficiência de inibição (<i>E.I.</i>), a partir dos ensaios de PP do aço em HCl 1mol/L, em diferentes volumes de extrato aquoso de chás verde (A) e branco (B), obtidos em diferentes tempos de extração	77
Figura 14: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença do inibidor extrato alcoólico de chás verde (A) e branco (B). Velocidade de varredura = 1 mV/s	79
Figura 15: Eficiência de inibição (<i>E.I.</i>), a partir dos ensaios de PP do aço carbono em HCl 1 mol/L, em diferentes volumes de extrato alcoólico de chás verde (A) e branco (B), obtidos em diferentes tempos de extração	82
Figura 16: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: <i>E.I.</i> obtida através da técnica de PP.....	85

Figura 17: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: I_{corr} obtida através da técnica de PP.....	86
Figura 18: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de PP.....	88
Figura 19: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: I_{corr} obtida através da técnica de PP.....	89
Figura 20: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de PP.....	92
Figura 21: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: I_{corr} obtida através da técnica de PP.....	93
Figura 22: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de PP.....	95
Figura 23: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: I_{corr} obtida através da técnica de PP.....	96
Figura 24: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de EIE	101
Figura 25: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: R_{tc} obtida através da técnica de EIE.....	103
Figura 26: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: C_{dc} obtida através da técnica de EIE.....	104
Figura 27: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 10 mL do extrato aquoso de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.....	106
Figura 28: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 40 mL do extrato aquoso de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.....	107
Figura 29: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato aquoso de chá verde, obtido com 30 minutos de extração.....	109
Figura 30: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá verde, obtido com 90 minutos de extração.....	110
Figura 31: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de EIE.....	111

Figura 32: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: R_{tc} obtida através da técnica de EIE.....	113
Figura 33: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: C_{dc} obtida através da técnica de EIE.	114
Figura 34: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá branco, obtido com 30 minutos de extração.....	116
Figura 35: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá branco, obtido com 90 minutos de extração.....	117
Figura 36: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 10 mL do extrato aquoso de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.....	119
Figura 37: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 40 mL do extrato aquoso de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.....	120
Figura 38: Turvação do ensaio do extrato aquoso de chá branco após o ensaio.....	122
Figura 39: Comparação entre as curvas de Nyquist com e sem a polarização prévia do substrato, para a condição de 30 minutos de extração (A) 10 mL de extrato e (B) 40 mL de extrato.....	123
Figura 40: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: $E.I$ obtida através da técnica de EIE.....	125
Figura 41: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: R_{tc} obtida através da técnica de EIE.....	126
Figura 42: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: C_{dc} obtida através da técnica de EIE.....	128
Figura 43: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá verde, obtidos com 30 minutos de extração.....	129
Figura 44: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá verde, obtidos com 90 minutos de extração.....	130
Figura 45: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 10 mL de extrato alcoólico de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.....	132
Figura 46: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de	

40 mL de extrato alcoólico de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.....	133
Figura 47: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: <i>E.I.</i> obtida através da técnica de EIE.....	134
Figura 48: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: R_{tc} obtida através da técnica de EIE.....	135
Figura 49: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: C_{dc} obtida através da técnica de EIE.....	137
Figura 50: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá branco, obtido com 30 minutos de extração.....	139
Figura 51: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá branco, obtido com 90 minutos de extração.....	140
Figura 52: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 10 mL de extrato alcoólico de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.....	142
Figura 53: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 40 mL de extrato alcoólico de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.....	143
Figura 54: Comparação entre as curvas de Nyquist com e sem a polarização prévia do substrato, para a condição de 30 minutos de extração utilizando 10 mL (A) e 40 mL (B) de extrato.....	145
Figura 55: Superfícies de resposta para o extrato aquoso de chá verde, utilizando IT. (A) Variável: <i>E.I.</i> ; (B) Variável: TC	149
Figura 56: Superfícies de resposta para o extrato aquoso de chá branco. (A) Variável: <i>E.I.</i> ; (B) Variável: TC obtida através do ensaio de IT.....	151
Figura 57: Micrografia do aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência de inibidor de corrosão. (A) – Magnificação de 100X e (B) – Magnificação de 2000X	159
Figura 58: Micrografia do aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 40 mL de extrato aquoso de chás verde (A) e branco (B) - Magnificação de 2000X.	160
Figura 59: Micrografia do aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 40 mL de extrato de alcoólico de chás verde (A) e branco (B). Magnificação de 2000X.	161

Figura 60: Curva analítica de ácido gálico (Concentração versus Absorvância).....163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos de flavonoides, seus componentes individuais e fontes alimentares.....	37
Tabela 2: Resumo das aplicações e propriedades do aço carbonocomercial, em função do seu teor de carbono	44
Tabela 3: Composição química do aço carbono	66
Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	69
Tabela 5: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato aquoso de chá verde e <i>E.I.</i>	75
Tabela 6: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato aquoso de chá branco e <i>E.I.</i>	76
Tabela 7: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato alcoólico de chá verde e <i>E.I.</i>	80
Tabela 8: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato de chá branco e <i>E.I.</i>	81
Tabela 9: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, para os ensaios de PP, em termos de I_{corr} e <i>E.I.</i> , para os extratos aquosos de chás verde e branco	84
Tabela 10: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, para os ensaios de PP, em termos de I_{corr} e <i>E.I.</i> para os extratos alcoólicos de chás verde e branco	91
Tabela 11: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de Capacitância (C_{dc}), Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) e Eficiência de Inibição (<i>E.I.</i>) para os extratos aquosos de chás verde e branco.....	100
Tabela 12: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de Capacitância da Dupla Camada (C_{dc}), Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) e Eficiência de Inibição (<i>E.I.</i>) para os extratos alcoólicos de chás verde e branco	124
Tabela 13: Resultados dos ensaios de IT do aço carbono em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de 40 mL de extrato de chás verde e branco, obtidos em 90 min de extração por 4h e 24h, para efeito comparativo das <i>E.I.</i>	146
Tabela 14: Resultados dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos aquosos de chás verde e branco, com 24h de imersão	147
Tabela 15: Resultados dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos alcoólicos de chás verde e branco, com 24h de imersão	152

Tabela 16: Resultados comparativos das <i>E.I.</i> entre os diferentes ensaios realizados de PP, EIE e IT	155
Tabela 17: Valores de absorvâncias das soluções stock padrão de ácido gálico (1g/L).....	162
Tabela 18: Teor de fenóis totais em extratos aquosos e alcoólicos de chás verde e branco, obtidos com 30 minutos de extração.....	163

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Formalogarítmica proposta por Tafel	60
Equação 2: Constante de Tafel, a, para o ramo anódico	60
Equação 3: Constante de Tafel, b, para o ramo anódico	60
Equação 4: Constante de Tafel, a, para o ramos catódico	60
Equação 5: Constante de Tafel, b, para o ramo catódico	60
Equação 6: Eficiência de inibição (<i>E.I.</i>) calculada em função de I_{corr} para o ensaio de PP	68
Equação 7: Eficiência de inibição (<i>E.I.</i>) calculada em função da R_{tc} para o ensaio de EIE	69
Equação 8: Cálculo da Capacitância da dupla camada (C_{dc}) para o ensaio de EIE	70
Equação 9: Cálculo da taxa de corrosão expressa em mm/ano, para os ensaios de IT	70
Equação 10: Eficiência de inibição (<i>E.I.</i>) calculada em função da TC para o ensaio de IT	70
Equação 11: Modelo relacionado à variável <i>E.I.</i> para o extrato aquoso de chá branco obtido no ensaio de PP	90
Equação 12: Modelo relacionado à variável I_{corr} para o extrato aquoso de chá branco obtido no ensaio de PP	90
Equação 13: Modelo relacionado à variável <i>E.I.</i> para o extrato alcoólico de chá verde obtido no ensaio de PP	92
Equação 14: Modelo relacionado à variável I_{corr} para o extrato alcoólico de chá verde obtido no ensaio de PP	93
Equação 15: Modelo relacionado à variável <i>E.I.</i> para o extrato alcoólico de chá branco obtido no ensaio de PP	96
Equação 16: Modelo relacionado à variável I_{corr} para o extrato alcoólico de chá branco obtido no ensaio de PP	98
Equação 17: Modelo relacionado à variável <i>E.I.</i> para o extrato aquoso de chá verde obtido no ensaio de EIE	102
Equação 18: Modelo relacionado à variável R_{tc} para o extrato aquoso de chá verde obtido no ensaio de EIE	102
Equação 19: Modelo relacionado à variável C_{dc} para o extrato aquoso de chá verde	

obtido no ensaio de EIE	104
Equação 20: Modelo relacionado à variável $E.I.$ para o extrato aquoso de chá branco obtido no ensaio de EIE	111
Equação 21: Modelo relacionado à variável R_{tc} para o extrato aquoso de chá branco obtido no ensaio de EIE	114
Equação 22: Modelo relacionado à variável C_{dc} para o extrato aquoso de chá branco obtido no ensaio de EIE	115
Equação 23: Modelo relacionado à variável $E.I.$ para o extrato alcoólico de chá verde obtido no ensaio de EIE	126
Equação 24: Modelo relacionado à variável R_{tc} para o extrato alcoólico de chá verde obtido no ensaio de EIE.	127
Equação 25: Modelo relacionado à variável C_{dc} para o extrato alcoólico de chá verde obtido no ensaio de EIE	129
Equação 26: Modelo relacionado à variável $E.I.$ para o extrato alcoólico de chá branco obtido no ensaio de EIE	137
Equação 27: Modelo relacionado à variável R_{tc} para o extrato alcoólico de chá branco obtido no ensaio de EIE	137
Equação 28: A equação da reta obtida para a curva analítica.....	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

C_{dc}	Capacitância da Dupla Camada
CG-MS	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas
<i>E.I.</i>	Eficiência de Inibição
E_a	Energia de ativação
E_{ca}	Potencial de Circuito Aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado.
EDX	Espectrometria de Raios X Por Energia Dispersiva (<i>X-ray Energy Dispersive Spectrometry</i>)
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
<i>I</i>	Densidade de Corrente
I_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão
IT	Imersão Total
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
OCP	Potencial de Circuito Aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)
PP	Polarização Potenciodinâmica
R_{tc}	Resistência de Transferência de Carga
<i>t</i>	tempo de extração
TC	Taxa de Corrosão
V	Volume de Extrato

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
OBJETIVOS	28
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
1.1 Chá de <i>Camellia sinensis</i>	29
1.1.1 Flavonoides	36
1.1.2 <u>Propriedades Antioxidantes</u>	38
1.1.3 <u>Determinação Analítica de fenóis e polifenóis</u>	40
1.2 Aço-Carbono.....	41
1.2.1 <u>Características e Aplicação</u>	43
1.3 Corrosão do aço-carbono em meio ácido	45
1.3.1 <u>Classificação dos Inibidores de Corrosão</u>	45
1.3.1.1 Quanto a composição química	45
1.3.1.1.1 Orgânicos.....	45
1.3.1.1.2 Inorgânicos.....	45
1.3.1.2 Quanto ao mecanismo de atuação.....	45
1.3.1.2.1 Anódicos	45
1.3.1.2.2 Catódicos	46
1.3.1.2.3 Mistos	47
1.3.1.2.4 Adsorção	47
1.3.2 <u>Inibidores de Corrosão naturais ou verdes</u>	48
1.3.2.1 Mecanismos de adsorção dos inibidores naturais ou verdes	49
1.3.2.2 Alguns estudos já realizados com inibidores naturais	51
1.4 Planejamento de experimentos e metodologias de superfície de resposta	59
1.5 Técnicas Eletroquímicas	59
1.5.1 <u>Polarização Potenciodinâmica (PP)</u>	60

1.5.2	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</u>	62
2	MATERIAIS E MÉTODOS	66
2.1	Preparação dos corpos de provas	66
2.2	Preparação dos extratos aquosos dos chás verde e branco	66
2.3	Preparação dos extratos alcoólicos dos chás verde e branco	67
2.4	Ensaio Eletroquímicos	68
2.5	Ensaio de Perda de Massa - Imersão Total (IT)	70
2.6	Análise de compostos fenólicos totais por espectrofotometria	71
2.7	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.1	Polarização Potenciodinâmica (PP)	73
3.1.1	<u>Ensaio Preliminares</u>	73
3.1.2	<u>Planejamento de Experimentos</u>	84
3.1.2.1	Extrato aquoso de chá verde.....	84
3.1.2.2	Extrato aquoso de chá branco.....	87
3.1.2.3	Extrato alcoólico de chá verde.....	92
3.1.2.4	Extrato alcoólico de chá branco.....	94
3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	99
3.2.1	<u>Extrato aquoso de chá verde</u>	100
3.2.2	<u>Extrato aquoso de chá branco</u>	111
3.2.3	<u>Extrato alcoólico de chá verde</u>	124
3.2.4	<u>Extrato alcoólico de chá branco</u>	134
3.3	Ensaio de Perda de Massa - Imersão Total (IT)	146
3.3.1	<u>Avaliação dos extratos aquosos de chás verde e branco</u>	147
3.3.1.1	Resultados do Planejamento de Experimentos - extrato aquoso de chá verde.....	149
3.3.1.2	Resultados do Planejamento de Experimentos - extrato aquoso de chá branco.....	150

3.3.2	<u>Avaliação dos extratos alcoólicos de chá verde e branco</u>	152
3.3.2.1	Resultados do Planejamento de Experimentos - extratos alcoólicos dos chás verde e branco.....	153
3.4	Comparação entre os extratos aquosos e alcoólicos de chás verde e branco	155
3.4.1	<u>Extratos de chás verde e branco aquosos</u>	156
3.4.2	<u>Extratos de chás verde e branco alcoólicos</u>	157
3.4.3	<u>Extratos de chá verde (aquoso e alcoólico) e chá branco (aquoso e alcoólico)</u>	158
3.5	Análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	159
3.6	Caracterização química dos extratos aquosos e alcoólicos dos chás verde e branco por análise de compostos fenólicos totais	162
	CONCLUSÕES	165
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
	REFERÊNCIAS	168

INTRODUÇÃO

O aço é considerado uma liga ferro-carbono, contendo geralmente 0,008% m/m até aproximadamente 2,11% m/m de carbono, além de outros elementos residuais ou adicionados, como fósforo, enxofre, silício e manganês, resultantes do processo de fabricação. É importante levar em consideração as impurezas presentes no aço carbono, pois podem influenciar na sua resistência à corrosão.

Apesar da imensa competição que vem sofrendo há várias décadas, o aço tem conseguido se manter como o material com o maior número de aplicações no mundo atual, em virtude de sua grande versatilidade. Adicionalmente, o extraordinário leque de propriedades exibido pelos diversos tipos de aço é conseguido por meio de simples variações da composição, ou por meio de mudanças nas formas de produção e nos processamentos térmico e/ou mecânico aos quais o material é submetido.

Apesar da grande faixa de propriedades e aplicações, muitos problemas surgem quando o aço carbono é empregado em meios agressivos, principalmente ácidos. Nesse caso, a utilização deste material fica comprometida pelo fenômeno da corrosão. A corrosão está associada a danos desastrosos para estruturas do aço, causando comprometimento econômico em termos de reparação, reposição de materiais, perdas de produtos, segurança e ainda poluição ambiental. Vários estudos vêm sendo realizados no sentido de conter ou reduzir o processo de deterioração da liga de aço-carbono por processos de dissolução anódica do metal em ambiente industrial e marinho, aumentando sua vida útil. Destaca-se o uso de inibidores de corrosão que são compostos químicos que, ao serem adicionados ao meio, em pequenas concentrações, causam redução na velocidade de corrosão.

Além dos aspectos químicos e estruturais, o emprego dos inibidores de corrosão deve também considerar seu custo e sua ação sobre o meio ambiente, uma vez que a preocupação ambiental tem aumentado devido à maior restrição ao uso de substâncias tóxicas imposta por leis ambientais cada vez mais severas. Por esse motivo, houve um crescimento em estudos com inibidores que pudessem ser tão eficientes quanto aqueles tradicionalmente usados, porém mais seguros para o ser humano e para o meio ambiente, e que também fossem, de certa forma, econômicos. Buscando preencher esses fatores, houve um aumento no interesse de pesquisadores em desenvolver produtos naturais que apresentassem características antioxidantes, os quais poderiam ser testados

como inibidores de corrosão, sendo assim chamados de “inibidores naturais” (SOUZA & SPINELLI, 2009; TORRES *et al.*, 2011; D’ELIA *et al.*, 2010).

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 e muitos foram testados como inibidores naturais de corrosão (SOUZA & SPINELLI, 2009; LEITE, BOEMEKE, CASTAGNO; 2012; TORRES *et al.*, 2011). Porém, o mecanismo de atuação desses inibidores ainda não é totalmente conhecido. Além disso, é muito difícil a escolha do inibidor adequado, pois a especificidade do inibidor e a variedade de sistemas (meio ácido, básico ou salino; material utilizado e ainda a composição da solução) são situações que dificultam, por exemplo, a convergência dos resultados de eficiência de inibição (SASTRI; 1998).

Entre os inibidores naturais estão os extratos dos chás de *Camellia sinensis*, que são amplamente conhecidos por sua capacidade antioxidante (RUSAK *et al.*, 2008). Em função do seu menor processamento, os chás verde e branco, principalmente, apresentam grandes quantidades de polifenóis, em especial, as catequinas, geralmente consideradas como responsáveis pelas ações antioxidantes, anticancerígenas e antifúngicas, presentes nestes chás (WANG & HELLIWELL, 2001; D’ELIA *et al.*, 2010; PERVA-UZUNALÍC, *et al.*, 2006).

O processo corrosivo do aço-carbono em presença de inibidores naturais é avaliado com o auxílio das técnicas eletroquímicas, destacando-se a polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Adicionalmente, ensaios de perda de massa (ou imersão total) também são realizados para esta finalidade. Alguns desses inibidores como os extratos de pimenta preta, betanina, folhas de bambu, cascas de alho, entre outros foram estudados em diferentes soluções ácidas e conferiram, de modo geral, uma eficiência de inibição superior a 90%.

O diferencial dessa dissertação está na utilização de mais de uma técnica eletroquímica para análise dos resultados, a variação de dois parâmetros relevantes são avaliados por vez e ainda, a avaliação estatística dos resultados através do diagrama de Pareto e da Superfície de Resposta.

Foram utilizados extratos aquosos e alcoólicos das folhas de chás verde e branco de *Camellia sinensis*, obtidos em diferentes tempos de extração, como inibidores de

corrosão do aço-carbono, em solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol/L. Os extratos foram adicionados ao meio ácido em volumes variados e sua capacidade de inibir a corrosão do aço-carbono neste meio foi avaliada por técnicas eletroquímicas (polarização potenciodiâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) e por ensaios de imersão total, empregando planejamento de experimentos. Os resultados, em termos de *E.I.*, permitiram selecionar condições satisfatórias para o uso dos extratos de cada chá como inibidor de corrosão.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a atuação de extratos (aquosos e alcoólicos) de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço carbono, em solução de ácido clorídrico 1 mol/L.

Objetivos Específicos

- Testar diferentes meios de extração, empregando solventes com polaridades distintas, objetivando a obtenção de diferentes componentes e melhores eficiências de inibição.
- Estudar os efeitos de diferentes volumes dos extratos e diferentes tempos de extração, para encontrar condições adequadas para o uso de tais extratos como inibidor de corrosão do aço no eletrólito citado, a fim de comprovar sua eficácia como inibidor.
- Contribuir para uma melhor compreensão do processo de inibição da corrosão aço carbono em meio ácido, usando inibidores naturais à base de *Camellia sinensis*.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O Chá de *Camellia sinensis*

O chá, derivado da *Camellia sinensis*, planta pertencente à família *Theaceae* (*Linnaeus*)(SOARES, 2002; TANAKA & KOUNO, 2003),é uma das bebidas mais consumidas no mundo, perdendo apenas para a água.A planta cresceu, primeiramente, em regiões de temperatura tropical da Ásia, nas quais se incluem principalmente, China, Índia, Sri Lanka e Japão. Também é cultivada em vários países da África e América do Sul.As folhas de *Camellia sinensis*utilizadas para a fabricação dos chás são oriundas de um pequeno arbusto (**Figura 1**) que pode se expandir para mais de 9 metros de altura, os quais são comumente podados a partir de 1 m para melhor cultivo das folhas. Estas folhas são verdes, simples e, de modo geral, serrilhadas nas bordas. As folhas mais jovens e os gomos, partes da planta utilizadas na produção do chá, são cobertos por um fino indumento branco e sedoso,conhecido como tricoma branco, que mais tarde vem a desaparecer na folha adulta(CHAN *et al*, 2011; VELAYUTHAN *et al*, 2008; PAGANINI-COSTA & SILVA, 2011).As flores são pequenas, brancas, geralmente com quatro ou cinco pétalas e o fruto é uma cápsula com dois ou três centímetros de diâmetro.

Figura 1: Imagens de arbustos de *Camellia sinensis* mostrando detalhes de folhas e brotos.¹



Folhas de *Camellia sinensis* de diferentes idades produzem chás dequalidades distintas, pois sua composição química será alterada.O chá obtido a partir da *Camellia sinensis* pode ser categorizado de cinco maneiras distintas: chá verde (japonês ou

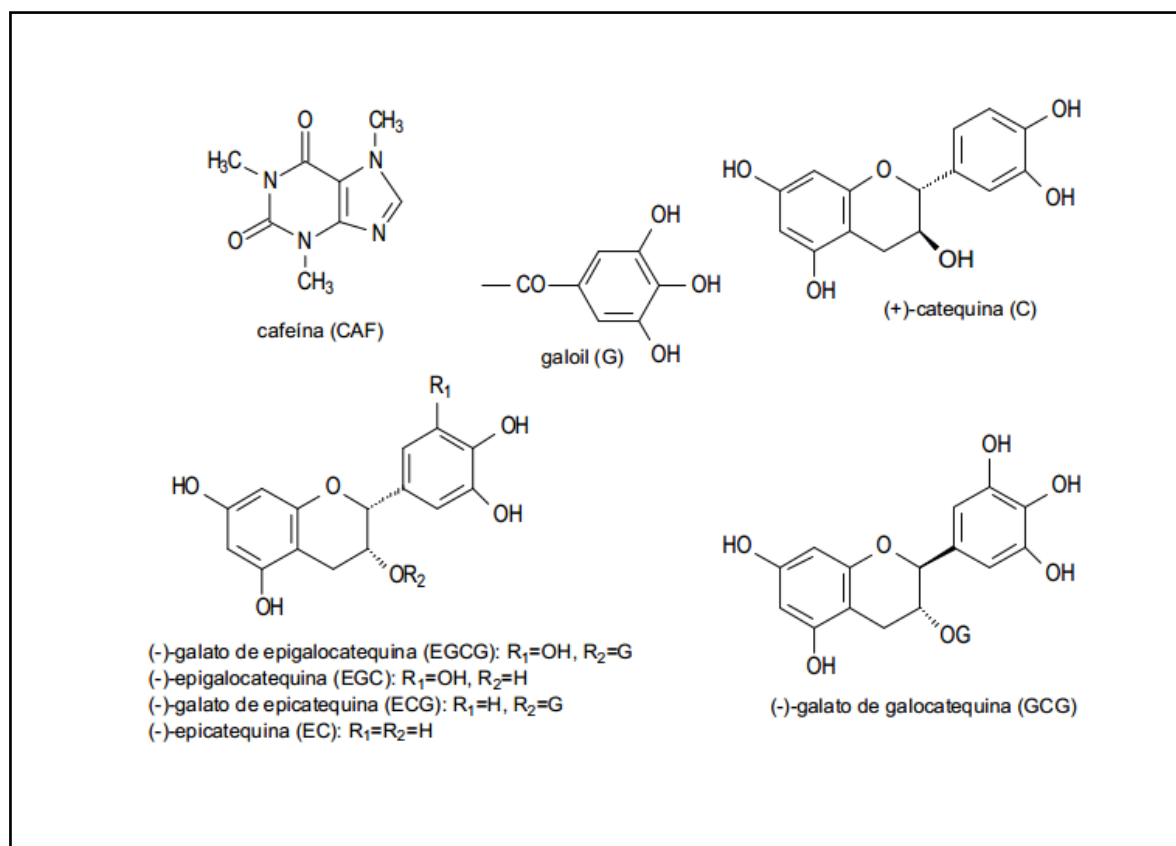
¹<http://arboretum.orh.msstate.edu/camsin.htm>. Acessado em: 14 de março de 2014.

chinês), *oolong* (preto chinês), vermelho (Pu-erh), preto (indiano) e o branco, dependendo de seu modo de processamento/ fermentação. Esses variados tipos de chás apresentam diferentes características que incluem aparência, cor, aroma e sabor (CHAN *et al.*, 2011; VELAYUTHAN *et al.*, 2008; PAGANINI-COSTA & SILVA, 2011). Enquanto o “Ban-chá” (japonês) é um chá verde constituído de folhas mais velhas e rasteiras da planta *C. sinensis*, o chá verde (chinês) propriamente dito, é constituído de folhas mais jovens e tenras. Já o chá branco, é feito de botões prateados (esbranquiçados) e pelas folhas apicais mais jovens (MATSUBARA e RODRIGUEZ-AMAYA, 2006, RUSAK *et al.* 2008). Tipicamente, os brotos e as duas ou três primeiras folhas da planta são colhidas para o processamento. Esse processo é geralmente repetido todos os dias por uma ou duas semanas (VELAYUTHAN *et al.*, 2008; CHAN *et al.*, 2011; PAGANINI-COSTA & SILVA, 2011).

O processo de manufatura do chá verde envolve o aquecimento das folhas frescas, a fim de promover a inativação das enzimas catalíticas, a desnaturação da enzima polifenol oxidase. A fermentação parcial ou total das folhas de *C. sinensis* resulta em dois outros tipos de chá, o *oolong* e o chá preto, respectivamente (SOARES, 2002; TANAKA & KOUNO, 2003). A diferença entre os chás verde e preto se dá, portanto, através da inativação das enzimas foliares.

Na fabricação dos chás verde e branco, as enzimas são inativadas imediatamente após a colheita das folhas. Portanto, a composição de polifenóis no chá verde, tende a ser semelhante a das folhas frescas. No chá preto, as catequinas são oxidadas enzimaticamente, gerando uma complexa mistura de polifenóis, onde destaca-se, teaflavinas, teasinensinas e tearubiginas (TANAKA E KOUNO, 2003; RUSAK *et al.* 2008). Já o chá vermelho é preparado pela fermentação completa, e por longo tempo as folhas são armazenadas em barris. O tempo de produção desse chá dura em média três anos e assim o mesmo adquire a sua cor característica. A composição química das folhas do chá de *Camellia sinensis* tem sido muito estudada na literatura, tendo como principais constituintes, apresentados na **Figura 2**, os polifenóis na forma de flavonoides (BALANTINE *et al.*, 1997).

Figura 2: Principais componentes presentes em *Camellia sinensis*(HIHAL & ENGELHARDT, 2007; LI *et al*, 2011).



Entre os flavonoides, destacam-se principalmente as catequinas, quercetinas, kaempferol, miricetina e outros glicosídeos. As folhas frescas contêm também metilxantinas, como cafeína (aproximadamente 3,5% m/m), teobromina (0,15-0,2% m/m), teofilina (0,02-0,04% m/m), além de ligninas (6,5% m/m), ácidos orgânicos (1,5% m/m), clorofila (0,5% m/m) e outros pigmentos, teaninas (4% m/m) e aminoácidos livres (1-5,5% m/m), além de inúmeros compostos que dão sabor ao extrato(GRAHAM, 1992). Componentes como carboidratos e alcaloides, além de minerais como o cálcio, magnésio, zinco, potássio e ferro, alguns micronutrientes como as vitaminas B, E e C, e enzimas, também fazem parte da composição do chá (CHATURVEDULA & PRAKASH, 2011).

A **Figura 3** mostra o processamento destes chás a partir das folhas de *Camellia sinensis*. Todas as variações de chás das folhas frescas de *C.sinensis* contêm uma quantidade significativa de cafeína (em média, 4% m/m), que dependendo da maneira de como ocorre esse processamento, não são drasticamente afetadas pelas condições

diferenciadas de obtenção dos chás.² Observando a **Figura 3**, nota-se que o chá preto sofre um intenso processamento para ser produzido, decorrente de uma longa fermentação, apresentando assim, maior quantidade de cafeína em sua composição. Inicialmente, as folhas de *Camellia sinensis* utilizadas para a obtenção do chá preto, não passam por cozimento a vapor. No momento em que elas são enroladas, ocorre a liberação da enzima polifenol oxidase que oxida os polifenóis, gerando uma mistura de teaflavinas, teasinensianas e tearubiginas (TANAKA & KOUNO, 2003; RUSAK *et al*, 2008). As folhas são fermentadas por aproximadamente 6 horas, com a consequente oxidação de quase todas as moléculas de catequinas (VINSON & DABBAGH, 1998). Isso faz com que o chá preto praticamente não apresente propriedades antioxidantes.

Em seguida, tem-se o *chá oolong*, com uma fermentação um pouco mais suave, conhecido como chá semifermentado, contendo uma mistura de polifenóis monoméricos e teaflavinas de alta massa molar (GRAHAM, 1992; ZAVERI, 2006; VELAYUTHAN *et al*, 2008; CHAN *et al*, 2011).

Na obtenção do chá verde, o cozimento a vapor das folhas em alta temperatura, no início do processamento, faz com que a enzima polifenol oxidase seja desnaturada com o calor, ou seja, ocorre a inativação da enzima, evitando o processo de fermentação e, prevenindo-se a oxidação enzimática das catequinas, o mais abundante flavonoide presente no extrato de chá verde, com conservação dos polifenóis na forma monomérica (VINSON & DABBAGH, 1998). O processo de cozimento utilizado na produção do chá verde também age contra a degradação enzimática das vitaminas. Através da separação, purificação, concentração e o processo de secagem, uma elevada concentração de catequinas no extrato de chá verde pode ser produzida, com baixa intensidade de sabor. As folhas são enroladas, secas e empacotadas (VELAYUTHAN *et al*, 2008; CHAN *et al*, 2011).

O chá branco, por ser o menos fermentado, é o que possui as propriedades antioxidantes menos alteradas. A maior quantidade de catequinas em relação aos outros tipos de chá (*Camellia sinensis*) é explicada pelo menor número de etapas durante sua obtenção. As folhas usadas para a produção do chá branco não sofrem quaisquer tratamentos prévios em seu processamento, sendo apenas secas após seleção e lavagem.³ Por ser o menos processado, o chá branco contém então, quantidade

²<http://www.ppmac.org/?q=content/ch%C3%A1-verde>. Acessado em: 20 de março de 2014.

³<http://www.whiteteaguide.com/>. Acessado em: 27 de janeiro de 2014.

significativa de compostos fenólicos, potencialmente ativos, proporcionando efeitos mais benéficos.

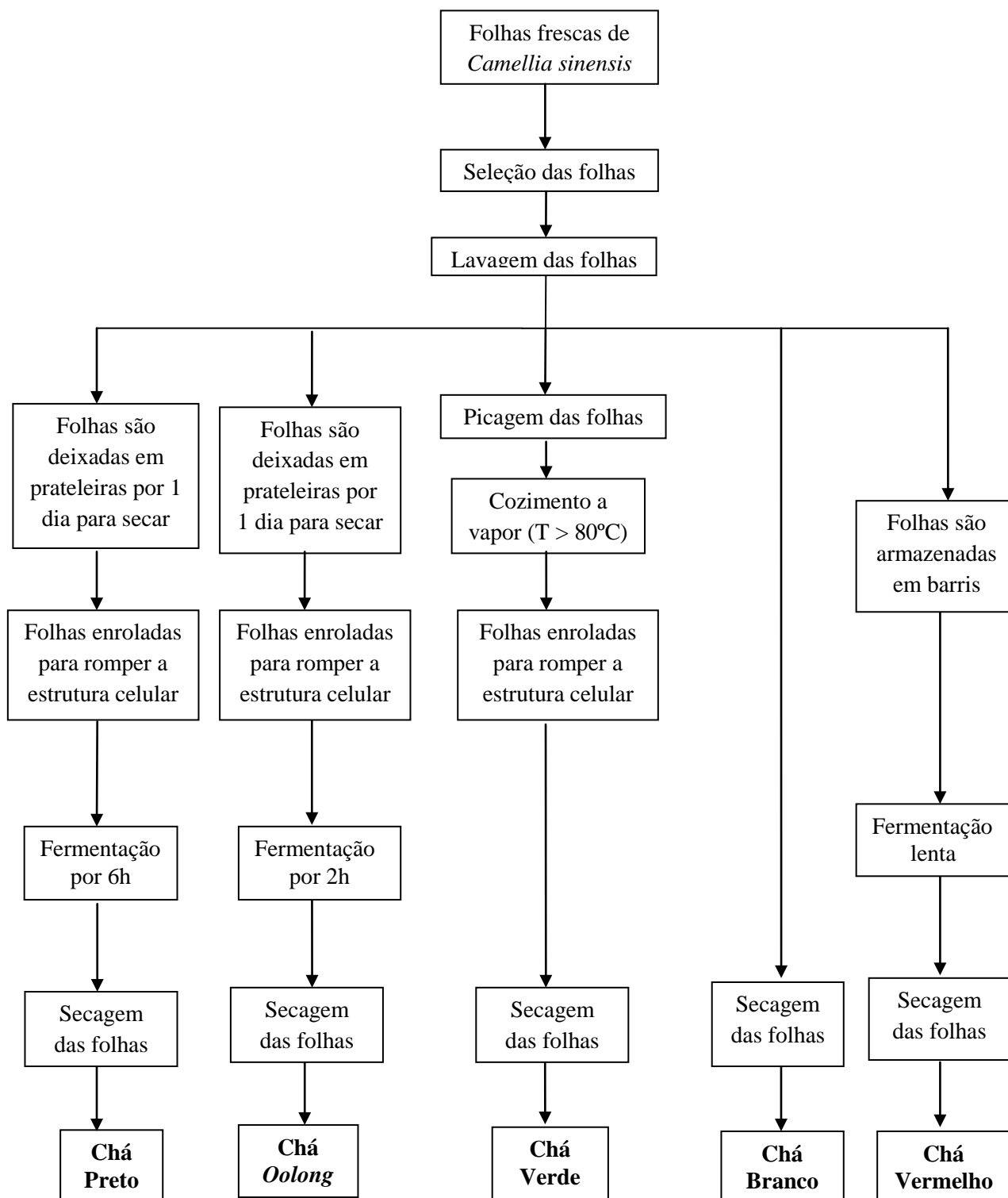
E com relação ao chá vermelho (semifermentado), seu processamento é mais lento, sendo armazenado em barris por longo tempo, cerca de dez anos ou mais, e adquire assim, a cor vermelha. Isso faz com que ele ainda apresente, mesmo que em pequenas quantidades, propriedades antioxidantes. Os principais antioxidantes, presentes na composição química do chá são os flavonoides e polifenóis que auxiliam no combate aos radicais livres, evitando o envelhecimento das células.⁴

Contudo, os diversos processos industriais utilizados empregados podem impedir ou permitir que os compostos polifenólicos sejam oxidados naturalmente pela enzima oxidase polifenol, presente nas folhas frescas.

Em função das formas de processamento mais simples, os chás verde e branco contêm uma quantidade significativa de polifenóis, quando comparado aos chás preto ou *oolong*, por exemplo. Este é um fato interessante, levando em conta que os benefícios oriundos do uso da *Camellia sinensis*, tais como efeito antioxidante, termogênico (efeito emagrecedor), anticarcinogênico, antifúngico e anti-inflamatório, são creditados aos polifenóis, predominantemente as catequinas, as quais estão presentes em quantidades superiores a 25-35% da massa seca das folhas do chá (BALANTINE *et al*, 1997; GRAHAM, 1992; ZAVERI, 2006) .

⁴<http://chavermelho.com.br/cha-oolong/>. Acessado em: 01 de janeiro 2014.

Figura 3: Etapas do processamento de alguns dos diferentes tipos de chá (*Camellia sinensis*)



(adaptado de Paganini-Costa e Carvalho da Silva, 2011).

No chá verde, as catequinas representam 90% do total dos flavonoides, sendo que 20-30% das catequinas podem estar na forma oxidada e 10% como

flavonóis(RIJKEN *et al.*, 1996; HIGDON & FREI, 2003).Dentre as catequinas, destacam-se galato de epigalocatequina (EGCG) de 1,2-18,8% m/m, epigalocatequina (EGC) de 0,1-5,5% m/m, epicatequina (EC) de 0,19-2% m/m e traços de catequina(<0,08% m/m), (PETERSON *et al.*, 2005).

A concentração de catequinas na bebida (chá), varia de acordo com seu processamento e com a preparação deste. Espera-se que, quanto menos processado, maior é o efeito benéfico do chá, pois ocorre a conservação das espécies constituintes, de forma geral, quando preparado em uma proporção de 1 g de folhas para 100 mL de água por 3 minutos de fervura (100°C), contém cerca de 35-45 mg/100mL de catequina na forma de galato epigalocatequina e 6 mg/100mL de cafeína, dentre outros constituintes. Essas quantidades podem ser alteradas dependendo do chá em questão(BALANTINE *et al.*, 1997).Como exemplo citado na literatura, uma xícara de 100 mL de chá verde contém aproximadamente 84mg de EGCG, o maior constituinte polifenólico deste chá (HASLER, 2002).

A estabilidade destes compostos polifenólicos, porém, depende do pH do meio e da temperatura e variações nestes parâmetros interferem na estabilidade dos chás de *Camellia sinensis* e na absorção destes compostos pelo organismo. Em soluções ácidas (pH<4), as catequinas do chá exibem uma excelente estabilidade; porém, em soluções alcalinas (pH>8), elas são extremamente instáveis, e decompõem-se em poucos minutos após o início do contato com o meio (ZHU *et al.*, 1997).

Por sua vez, quando expostas a altas temperaturas (T>80°C), as catequinas do chá também não são muito estáveis, pois o aquecimento pode transformá-las nos seus respectivos isômeros. Esse processo é chamado de epimerização, havendo a geração de diastereoisômeros que possuem configurações opostas e somente um carbono quiral, os quais são denominados epímeros. Além disso, tratamentos térmicos podem diminuir a atividade antioxidante das catequinas devido à oxidação, degradação térmica e polimerização das mesmas (ANANINGSIH *et al.*, 2013).

Como os flavonoides e as catequinas são os principais responsáveis pela ação antioxidante dos chás de *Camellia sinensis*, um maior detalhamento será dado a este tópico, a seguir.

1.1.1 Flavonoides

São compostos polifenólicos de baixa massa molar, muito difundidos no reino vegetal. São os responsáveis pelo aspecto colorido das folhas e flores, podendo estar presente em outras partes das plantas. Estes polifenóis são geralmente derivados da rota biossintética do ácido chiquímico, cuja estrutura química é mostrada na **Figura 4**. Eles apresentam um C₆-C₃-C₆ como núcleo geral, o qual é representado por três unidades: A, B e C, conforme mostra a **Figura 5**. As unidades A e B são, essencialmente, anéis aromáticos de natureza fenólica, enquanto C é um heterociclo contendo oxigênio e benzo- γ -pirona, cujo nível de oxidação, ou seja, a presença ou ausência de ligações duplas e grupos hidroxila, definem as subclasses existentes e as diferentes nomenclaturas(COOK& SAMMAN, 1996; TSAO, 2010).

Figura 4: Estrutura química do ácido chiquímico.

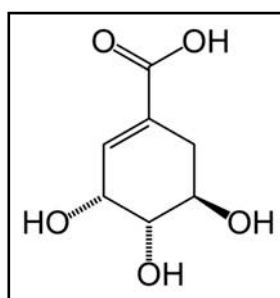
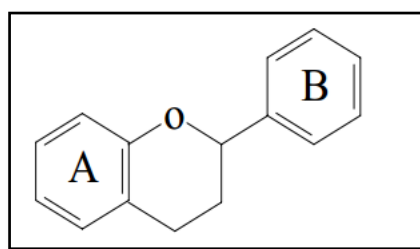


Figura 5: Estrutura básica dos flavonoides.



Fonte: Martínez-Flórez et al., 2002

De acordo com essas diferenças estruturais, os flavonoides se dividem em: flavanonas, flavonas, isoflavonas, flavonóis (catequinas) e antocianinas(ou antocianidinas). Os flavonoides são cruciais para a sobrevivência de plantas, pois desenvolvem funções fisiológicas importantes que incluem: proteção contra radiação ultra-violeta (UV), atividades antifúngicas e propriedades fitoalexinas, a qual impede o crescimento de fungos e bactérias nas plantas, quando a mesma é infectada.(HARBORNE & WILLIAMS, 2000; TAYLOR & GROTEWOLD, 2005;

LOTO *et al.*, 2011). Os quatro maiores grupos de flavonoides conjuntamente com suas fontes alimentares são mostrados na **Tabela 1**.

Os polifenóis são efetivos doadores de hidrogênio e essa capacidade antioxidante é dependente do número e da posição dos grupamentos hidroxilas e sua conjugação (KUSKOSKI *et al.*, 2004). Adicionalmente, foi comprovado que os flavonoides são essenciais também ao reino animal, embora devam ser obtidos pela ingestão vegetal. Além disso, a relevância biológica dos flavonoides tem impulsionado os hábitos nutricionais do ser humano, levando-o a consumir alimentos mais naturais (COOK & SAMMAN, 1996; RICE-EVANS *et al.*, 1996).

Tabela 1: Grupos de flavonoides, seus componentes individuais e fontes alimentares.

Grupos	Componentes	Fonte Alimentar
Flavonas	Apigenina Chrisina Kaempferol Luteolina Rutina Sibelina Quercetina	Cascas de maçãs Cerejas Brócolis Peles de frutas Cranberries Uvas Alfaces Oliva Alho
Flavanonas	Fisetina Hesperetina Narigina Naringenina Taxifolina	Frutas cítricas Peles de frutas cítricas
Catequinas	Catequina Epicatequina Epigallocatequina	Vinho tinto Chá
Antocianinas	Cianídina Delfinidina Malvidina Pelargonidina Peonidina Petunidina	Cerejas Uvas Raspberries Uvas vermelhas Morangos Chá Peles escuras com pigmentos escuros

Fonte: Nijveldt, 2001

Similarmente, algumas ações farmacológicas benéficas à saúde humana por ação dos flavonoides também podem ser ressaltadas, como: atividade antibacteriana e antiviral, ação anti-inflamatória, antialérgica, vasodilatadora e de proteção cardíaca, além de propriedades anticancerígenas (COOK & SAMMAN, 1996; RICE-EVANS *et al.*, 1996; HARBONE & WILLIAMS, 2000). Alguns estudos mostraram que cebola, alface,

maçãs e vinho tinto são fontes ricas em flavonoides, os quais provavelmente são os responsáveis pela atividade antimutagênica associada a essas comidas e bebidas.

É interessante notar que, independente do modo de atuação, os mecanismos de todas essas atividades biológicas, via de regra, recaem nas propriedades antioxidantes dos flavonoides, as quais são centradas nos grupos fenólicos presentes nestes compostos. (TAYLOR & GROTEWOLD, 2005; MULA ZIMOGLU *et al.*, 2011).

1.1.2 Determinação Analítica de fenóis e polifenóis

Conforme apresentado anteriormente, a capacidade antioxidante dos polifenóis trás inúmeros benefícios à saúde humana. Dessa forma, é fundamental o desenvolvimento de técnicas analíticas que possam ser empregadas para quantificar os polifenóis nas diversas fontes naturais, a fim de permitir melhor aproveitamento dos mesmos.

A metodologia mais utilizada para quantificar polifenóis emprega a técnica de espectrofotometria UV/Visível, usando o reagente de Folin-Ciocalteu e o ácido gálico como padrão (SLINKARD & SINGLETON, ZHENG & WANG, 2001). O reagente de Folin-Ciocalteu consiste em solução ácida amarela contendo íons poliméricos complexos formados de heteropoliácidos de molibdênio ou tungstênio. Esse reagente oxida os fenolatos, resultando na produção de complexo azul molibdênio-tungstênio que pode ser detectado espectrofotometricamente a 765 nm (SINGLETON, ORTHOFER E LAMUELA, 1999). A análise é realizada através da construção da curva analítica, com diferentes concentrações conhecidas de ácido gálico e o teor de fenóis totais é determinado por interpolação da absorvância da amostra (extrato) na curva.

Essa metodologia permitiu a quantificação de polifenóis em ervas comestíveis (cidreira, orégano e hortelã pimenta), derivadas de espécies da planta *Lamiaceae*, segundo CAPECKA, MARECZEK & LEJA, 2005. Nas três espécies analisadas, o total de compostos fenólicos solúveis foi bem alto e variou entre 1400 mg (folhas frescas de orégano) e 2600 mg (folhas secas de hortelã pimenta). Os autores verificaram ainda que o total de polifenóis, no caso do orégano e da hortelã pimenta, aumentaram consideravelmente nas folhas secas, enquanto que para a erva cidreira não houve diferença significativa entre a colheita das folhas frescas e o material seco.

Sousa *et al.*, 2007 estudaram a quantidade de fenóis totais de extrato etanólico de cinco plantas medicinais do semiárido piauiense (*Terminalia brasiliensis*, *Terminalia fagifolia*, *Cenostigma macrophyllumacuminata*, *Qualea graniflora* e *Copernicia prunifera*, utilizando o método descrito, com modificações (BONOLI *et al.*, 2004). Nesse caso, a absorvância das amostras foi medida em 750 nm, utilizando-se cubetas de vidro, tendo como branco o metanol e todos os reagentes do método, menos o extrato das plantas. Os resultados obtidos mostraram que todos os extratos avaliados apresentaram altos teores de compostos fenólicos, se comparados com os dados de outras espécies citadas na literatura. (VELIOGLU *et al.*, 1998, e KAHKONEM *et al.*, 1999). O menor teor de fenóis totais foi registrado no extrato etanólico de *C. prunifera* e o maior teor, no extrato etanólico da *T. brasiliensis*.

Potrickos *et al.*, (2013) fizeram a determinação de fenóis totais em infusões aquosas de sachês, de diferentes fabricantes, de chá verde (*Camellia sinensis*) e de erva-mate (*Ilex paraguarienses*), preparada na forma de chimarrão, também usando a metodologia descrita. Os resultados obtidos demonstraram que as concentrações de fenóis totais para as amostras de erva-mate variaram entre $25,3 \pm 6,3$ mg e $65,5 \pm 2,6/100\text{mL}$ de infusão aquosa, havendo diferença estatisticamente significativa entre as marcas analisadas. Com relação à infusão aquosa de chá verde, porém, não foi possível determinar a presença de compostos fenólicos usando a metodologia de Folin-Ciocalteu em nenhuma das marcas analisadas, devido ao limite de detecção da mesma. Assim, os autores puderam afirmar que as concentrações foram menores que $2\text{mg}/100\text{mL}$.

A quantidade total de polifenóis foi determinada usando o método de Folin-Ciocalteu em extrações aquosas de oito amostras de diferentes marcas de chá branco, obtidas a temperatura ambiente e em baixas temperaturas (DAMIANI *et al.*, 2014). Os resultados mostraram que a extração feita a temperatura ambiente forneceu maior quantidade de compostos fenólicos, cerca de $4,77 - 7,63$ mmol/L de equivalente de ácido gálico (GAE). A quantidade total de flavonoides também foi obtida neste trabalho, utilizando o método colorimétrico desenvolvido por Gursoy *et al.* (2009), com algumas modificações. O resultado obtido está de acordo com a tendência anteriormente obtida para os polifenóis, em que a extração a temperatura ambiente foi a melhor condição para se obter maiores quantidades de flavonoides (cerca de $441,5 - 1328,2$

$\mu\text{g/mL}$ de catequinas). Esses resultados mostraram que extrações aquosas, realizadas à temperatura ambiente, conduzem a infusões ricas em compostos polifenólicos.

1.1.3 Propriedades antioxidantes

De forma geral, denominam-se antioxidantes as substâncias que, presentes em concentrações baixas, retardam significativamente ou inibem a oxidação do substrato (ATOUI *et al.*, 2005; BARREIROS & DAVID, 2006). Os antioxidantes são capazes de estabilizar ou desativar os radicais livres antes que ataquem os alvos biológicos nas células (HASLAM, 1996).

Existem duas classes que são responsáveis pelo estresse oxidativo: os radicais livres (são instáveis e promovem transferências de elétrons rapidamente) e as espécies reativas de oxigênio (são instáveis e derivam do oxigênio molecular).

Espécies reativas de oxigênio, tais como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) e hidroperoxila ($\text{ROO}\cdot$), causam danos ao DNA ou podem oxidar lipídios e proteínas. Essas espécies atacam as cadeias de ácidos graxos poli-insaturados dos fosfolipídios e do colesterol, removendo um hidrogênio do grupo metileno *bis*-alílico, iniciando assim o processo de peroxidação lipídica nas membranas celulares. Por sua vez, os radicais formados podem reagir com oxigênio originando radicais peroxila, que podem atacar novas cadeias de ácidos graxos poli-insaturados, propagando a reação.

Os polifenóis do chá, principalmente flavonóides, são conhecidos pelas suas propriedades antioxidantes. Inúmeros estudos *in vitro* relatam que os polifenóis e as catequinas presentes no chá são doadores de elétrons e efetivamente sequestradores de espécies reativas de oxigênio fisiologicamente relevantes (GUO *et al.*, 1999; MICHALAK, 2006; NANJO *et al.*, 1993; VELAYUTHAM, BBAU, LIU, 2008).

A ação antioxidante dos flavonoides é concebida, muitas vezes, pela reação direta com os radicais livres. As catequinas, por exemplo, podem capturar as espécies reativas do oxigênio, como o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), considerados extremamente danosos aos lipídios, proteínas e DNA. Sua atuação básica consiste em transferir elétrons para as espécies reativas de oxigênio, estabilizando-as e formando com os radicais livres capturados, um radical flavínico, bem menos reativo (DE LUIS & ALLER; 2008). Possíveis mecanismos dos flavonoides para avaliar a capacidade antioxidante são apresentados a seguir, e envolve pelo menos em parte, a prevenção da formação de radicais livres.

- ✓ Sequestrador de radicais livres;

- ✓ Regulação descendente da produção de radicais;
- ✓ Eliminação de precursores dos radicais;
- ✓ Quelação de metais;
- ✓ Inibição da xantina oxidase,
- ✓ Elevação dos antioxidantes endógenos.

Os compostos polifenólicos possuem grupos hidroxila e carboxila, que estão disponíveis para se ligar ao ferro, este pode cataliticamente formar radicais livres reativos. Íons de metais de transição apresentam capacidade de desencadear as cadeias oxidativas, gerando radicais livres pela decomposição de hidroperóxidos lipídicos e a produção do radical lipídico alcóxil. Os compostos fenólicos, incluindo as catequinas, inibem a peroxidação lipídica, pois possuem propriedades de quelar os metais. Essa atividade depende da estrutura molecular, do número e da posição do grupo hidroxila nas moléculas (MILIÉ, DJILAS & CANADANOVIC-BRUNET; 1998).

1.2 Aço-carbono

As ligas do tipo ferro-carbono podem ser classificadas em quatro grupos, destacando-se:⁵

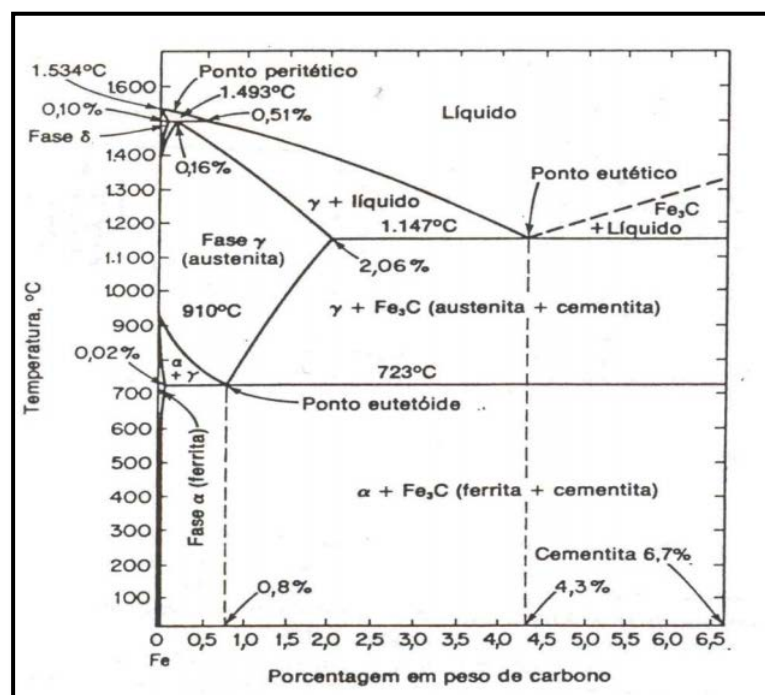
- o aço doce, ligas que contêm menos de 0,06 % m/m de carbono;
- aços ligas, com carbono na faixa de 0,06 %m/m e 2 %m/m. Estas se subdividem em: aços carbono, aços ligas e aços especiais ou aços finos;
- ferro fundido, liga com mais de 2 % m/m de carbono, em geral com reduzida ductibilidade e maleabilidade, utilizada na fabricação de peças moldadas e tubos;
- aços inoxidáveis, obtidos pela adição de no mínimo 12 % m/m em massa de cromo, com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão entre outras propriedades que os tornam mais nobres.

Assim, aço-carbono é uma liga contendo geralmente 0,008% m/m até aproximadamente 2,11% m/m de carbono, além de outros elementos residuais ou adicionados, resultantes do processo de fabricação. Os limites inferior e superior apresentados correspondem à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e a 1148 °C, respectivamente, conforme apresentado no diagrama de equilíbrio Fe-C, na **Figura 6** (METALSHANDBOOK).

⁵ <http://pt.scribd.com/doc/34613325/Acos-e-Ferros-Fundidos-Vicente-Chiaverini>. Acessado em: 31 de janeiro de 2014.

Os aços carbono comerciais não são, portanto, ligas binárias, pois neles estão presentes sempre elementos residuais, como fósforo, enxofre, silício e manganês. É importante levar em consideração as impurezas presentes no aço carbono, pois podem influenciar na sua resistência à corrosão. A presença de enxofre e fósforo no aço vão favorecer o processo corrosivo, principalmente em meio ácido, porque esses elementos formam compostos, tais como o sulfeto de ferro (FeS), que funcionam como catodos para a reação de desprendimento de hidrogênio. O silício também aumenta o ataque, porém de forma menos pronunciável que o enxofre ou fósforo. O manganês, por outro lado, forma com o enxofre o sulfeto de manganês (MnS) o que reduz a quantidade de enxofre para reagir com o ferro, diminuindo a corrosão do metal (CHIAVERINI, 1999).

Figura 6: Diagrama de fases Fe-C.⁶



Elementos de liga são elementos químicos adicionados a uma matriz visando à formação de ligas metálicas, que apresentam propriedades semelhantes às dos metais e que contém pelo menos um metal em sua composição. A introdução desses elementos ocorre quando é desejado produzir aços com propriedades específicas, tais como: maior dureza e resistência mecânica; menor peso; conferir resistência à corrosão; aumentar

⁶http://www.durferrit.com.br/downloads/13_Diagrama%20Ferro-Carbono.pdf. Acessado em: 09 de abril de 2014.

aresistência ao calor; aumentar a resistência ao desgaste; aumentar a capacidade de corte e melhorar as propriedades elétricas e magnéticas.⁷

Apesar da imensa competição que sofre há várias décadas, o aço tem conseguido se manter como o material com o maior número de aplicações no mundo atual, em virtude de sua grande versatilidade. Adicionalmente, o extraordinário leque de propriedades exibido pelos diversos tipos de aço é conseguido por meio de simples variações da composição, ou por meio de mudanças nas formas de produção e nos processamentos térmico e/ou mecânico aos quais o material é submetido (VAN VLACK, 1970). No Brasil, as empresas produtoras de aço alcançaram atualmente um padrão internacional de excelência, sendo capazes de produzir artigos mais elaborados, em função de maior capacitação e tecnologia mais avançada.⁸ Segundo o Instituto Aço Brasil, o impacto total do setor do aço na economia corresponde a 4% do PIB, ou seja, 146,8 milhões de reais, em 2011. O valor total de produção da indústria do aço equivale a 4,8% da produção total do Brasil.⁹ A produção de aço bruto atingiu 35,2 milhões de toneladas em 2011, 7,0% superior a 2010. Esta produção situa o Brasil como 9º maior produtor mundial, com participação de 2,4% na produção global e de 51,3% na produção latino-americana.

1.2.1 Características e Aplicação

A concentração de carbono define a classificação, as propriedades e as aplicações do aço carbono. Assim, a **Tabela 2** apresenta um resumo das aplicações e propriedades do aço carbono comercial, em função do seu teor de carbono.

⁷http://www.inda.org.br/aco_liga.php. Acessado em: 31 de janeiro de 2014.

⁸ http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Folder_Meio%20Ambiente%202011.pdf. Acessado em: 31 de janeiro de 2014.

⁹<http://www.acobrasil.org.br>. Acessado em: 01 de fevereiro de 2014.

Tabela 2: Resumo das aplicações e propriedades do aço carbono comercial, em função do seu teor de carbono.^{10,11}

Tipo de Aço	Composição (%) m/m de C	Propriedades	Aplicações
Baixo carbono	Até 0,3	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa resistência mecânica e baixa dureza; - Alta tenacidade e ductilidade; - É usinável e soldável; - Baixo custo de produção; - Geralmente não recebe tratamento térmico. 	<ul style="list-style-type: none"> - chapas automobilísticas; - perfis estruturais; - placas para produção de tubos; - construção civil; - pontes e latas de folhas de flandres.
Médio carbono	0,30 à 0,60	<ul style="list-style-type: none"> - Maior resistência mecânica e maior dureza se comparado ao anterior; - Menor tenacidade e ductilidade; - Recebe tratamento térmico de têmpera e revestimento. 	<ul style="list-style-type: none"> - rodas e equipamentos ferroviários; - engrenagens; - virabrequins.
Alto carbono	0,60 a 1,00	<ul style="list-style-type: none"> - Maior resistência mecânica e maior dureza; - Menor ductilidade entre todos os tipos de aço carbono; temperados ou revenidos; possuindo a propriedade de manterem sempre de um bom fio de corte. 	<ul style="list-style-type: none"> - produção de talhadeiras; - folhas de serrote; - martelos e facas.

Apesar da grande faixa de propriedades e aplicações, muitos problemas surgem quando o aço carbono é empregado em meios agressivos, principalmente ácidos. Nesse caso, a utilização deste material fica comprometida por um fenômeno comum conhecido por corrosão. Corrosão é um fenômeno natural definido como sendo a destruição da superfície metálica, causada por reações químicas ou eletroquímicas entre o metal e o meio. A corrosão está associada a danos desastrosos para estruturas metálicas em geral e por sua variedade de aplicação, mais especificamente para o aço, causando comprometimento econômico em termos de reparação, reposição de materiais, perdas de produtos, segurança e ainda poluição ambiental. Devido a essas consequências, a corrosão do aço é um fenômeno indesejável e deve ser prevenido.

¹⁰http://www.tenax.com.br/dados/produtos/tabelasprodutos/construcao_mecanica/produtos_Acocarbono.html. Acessado em: 06 de janeiro de 2014.

¹¹<http://www.metallica.com.br/o-que-e-aco-carbono>. Acessado em: 10 de janeiro de 2014.

1.3 Prevenção da corrosão do aço-carbono em meio ácido

Existem muitas maneiras de prevenir a corrosão ou diminuir a velocidade de propagação desta, aumentando a vida útil do metal ou de ligas. O uso de inibidores para controlar a corrosão de metais que estão em contato com o meio agressivo é uma das práticas comumente utilizadas para esta finalidade (BUCHWISHAIJA, 2009).

Inibidores de corrosão são compostos químicos que, quando adicionados ao meio, em pequenas concentrações, causam redução na velocidade de corrosão. Os compostos químicos utilizados como inibidores podem ser classificados, quanto à sua composição química, em orgânicos e inorgânicos; e, quanto ao mecanismo de atuação em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção.

1.3.1 Classificação dos inibidores de corrosão

1.3.1.1 Quanto à composição química

1.3.1.1.1 Orgânicos

Em geral, a maioria das substâncias orgânicas usadas como inibidores de corrosão são moléculas estruturalmente volumosas, apresentando duplas ligações e um centro ou grupo ativo. Estas se adsorvem na superfície do metal, formando um filme protetor. Geralmente apresentam em sua estrutura grupos de heteroátomos como O, S, N. Estes grupos contêm elétrons não compartilhados que são os responsáveis pela interação com a superfície metálica. São exemplos aldeídos, tiouréias e sais de amônio quaternário.

1.3.1.1.2 Inorgânicos

Um composto inorgânico deve ser capaz de oxidar o metal, formando uma camada passivante, protetora, na superfície metálica. São exemplos os boratos, fosfatos, nitritos, silicatos etc (GENTIL, 2011).

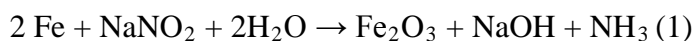
1.3.1.2 Quanto ao mecanismo de atuação

1.3.1.2.1 Anódicos

Inibidores anódicos interferem preferencialmente na reação anódica, deslocando o potencial do eletrodo para valores mais positivos. São substâncias solúveis no meio corrosivo, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um

filme adsorvido fisicamente ou quimissorvido, e extremamente insolúvel na superfície do metal.

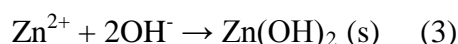
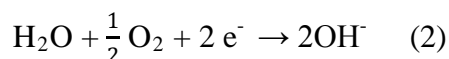
Quimicamente, estes inibidores são, em geral, compostos inorgânicos e são adicionados em meio neutro ou alcalino. Destacam-se entre eles, hidróxidos, cromatos, carbonatos, silicatos, nitritos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos (MAINIER, 2005; DRAZIC, 1989; GENTIL, 2011). Como exemplo do mecanismo de proteção anódica, apresenta-se a equação (1), onde se observa a ação do inibidor nitrito sobre o aço (representado como Fe). Seu mecanismo de proteção é similar aos demais inibidores citados. Verifica-se a formação de um filme passivo como produto de corrosão (Fe_2O_3) na superfície do metal, limitando assim o aumento da corrosão.



Deve-se ter o cuidado de usar uma concentração adequada deste tipo de inibidor para garantir a proteção, pois se todo sítio anódico não estiver bem protegido pelo inibidor, haverá pontos onde a superfície metálica ficará exposta, ocasionando corrosão localizada (GENTIL, 2011).

1.3.1.2.2 Catódicos

Os inibidores catódicos interferem diretamente na reação catódica, reduzindo a região disponível para essa reação e deslocando o potencial de corrosão para potenciais mais negativos. Essas substâncias são, em sua maioria, sais de íons metálicos (por exemplo, sais de Zn^{2+}) que reagem com a hidroxila formada durante a reação catódica (reação (2)) (em meio neutro ou alcalino), formando uma película insolúvel (reação (3)), embora não muito aderente à superfície do metal, mas que impede o desenvolvimento de reações catódicas (GENTIL, 2011; MAINIER, 2005).



Compostos orgânicos, como organo-fosfonatos e ésteres de fosfato, que contêm em sua estrutura átomos de N, O, S ou P, também podem agir como inibidores catódicos. Devido à presença dos heteroátomos, esses compostos apresentam alta

densidade eletrônica atuando como centro reacional e ajudam o composto a ser adsorvido na superfície do metal (PATEL & MAETHA, 2011).

1.3.1.2.3 Mistos

São substâncias que influenciam tanto a reação catódica quanto a anódica do processo de corrosão, deslocando o potencial de corrosão em ambas as direções. Em geral, são compostos orgânicos que se adsorvem na superfície do metal e suprimem tanto a dissolução do metal quanto a reação de redução. Essa atuação pode ter intensidades semelhantes ou não em ambas as semirreações. Se a influência do inibidor na reação catódica for superior àquela exercida na reação anódica, o inibidor pode ser classificado como inofensivo. Porém, se for o contrário, o inibidor será considerado como perigoso, pois haverá a necessidade de garantir que toda a superfície do metal seja recoberta pelo inibidor, por motivo semelhante àquele apresentado para os inibidores classificados apenas como anódicos.

Destacam-se como exemplos desse tipo de inibidor os aminoálcoois, polifosfatos e as aminas (GENTIL, 2011; SILVA, 2006).

1.3.1.2.4 Adsorção

Estes inibidores seriam, na verdade, um caso particular dos inibidores mistos, pois atuam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica das duas semirreações. Nesse grupo de inibidores, estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas protetoras, adsorvidas sobre a superfície do metal. Destacam-se coloides, ésteres de metais pesados, e substâncias orgânicas contendo heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre (ROSSI, 2007).

Além dos aspectos químicos e estruturais, o emprego dos inibidores de corrosão deve também considerar seu custo e sua ação sobre o meio ambiente. Muitos dos compostos inorgânicos amplamente utilizados em inúmeros processos industriais como inibidores, em função do baixo custo e de sua elevada capacidade oxidante, tais como sais de cromato (cromo hexavalente), ou compostos contendo nitrito, são extremamente tóxicos e vêm sendo gradualmente substituídos (EL-ETRE, 2007).

Por outro lado, vários compostos orgânicos sintéticos vêm sendo testados e já aplicados industrialmente visando inibir a corrosão do aço e de outros metais em meios

ácido e alcalino. São compostos sintéticos, que contêm em sua estrutura heteroátomos, como nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo, além de anéis aromáticos e ligações dupla e tripla (RIGGS, 1973; RAJA & SETHURAMAN, 2008). Tais compostos mostram um resultado positivo, no que diz respeito, à proteção metálica e uma eficiência de inibição (*E.I.*) satisfatória, obtendo percentuais de *E.I.* em torno de 90% para o aço em meio de HCl 1 mol/L (SCHAFTINGHEN, 2004; SOUZA & SPINELLI, 2009; ROCHA *et al*, 2010;HUSSIM & KASSIM, 2011; HJERESSEN, 2011;). Apesar de eficientes, esses compostos são, em sua maioria, não somente caros e não biodegradáveis, mas também tóxicos ao homem e poluentes ao meio ambiente, tanto durante o processo de síntese, como também na forma de efluentes, após sua aplicação no meio corrosivo em questão (RAJA & SETHURAMAN, 2008). É necessário, portanto, realizar estudos com inibidores que sejam tão eficientes quanto aqueles tradicionalmente usados, porém mais seguros para o ser humano e para o meio ambiente, e que também sejam, de certa forma, econômicos. Buscando preencher os fatores tecnológicos, toxicológicos e econômicos, tem havido um aumento nas pesquisas envolvendo produtos naturais com características antioxidantes, os quais poderiam ser utilizados como inibidores de corrosão. Estes passaram a ser denominados “inibidores ambientalmente amigáveis”, “inibidores naturais”, ou “inibidores verdes” (MORETTI *et al.*, 1996; YILDINM & CETIN, 2008; HASHIM *et al*, 2012).

1.3.2 Inibidores de corrosão naturais ou verdes

Produtos naturais, extraídos de plantas (folhas, brotos, cascas, sumos, raízes, etc.), têm sido exaustivamente estudados na atualidade, tanto em função de seus componentes químicos benéficos a saúde humana, como também por suas propriedades antioxidantes, antifúngicas, entre outras. Devido a estas propriedades e ao fato de serem oriundos de uma fonte renovável, além de ambientalmente amigáveis e mais seguros ao ser humano, têm feito aumentar também as pesquisas sobre sua aplicação como inibidores de corrosão. Muitos trabalhos apresentam resultados promissores, com eficiente proteção ao metal, principalmente em meios ácidos(D’ELIA *et al*, 2010; YARO *et al*, 2013; ROCHA *et al*, 2010; SALEH *et al*, 1982; SINGH *et al*, 2012; EL-ETRE, 2007; SOUZA & SPINELLI, 2009; EL-ETRE *et al*, 2005, LI *et al*, 2012).

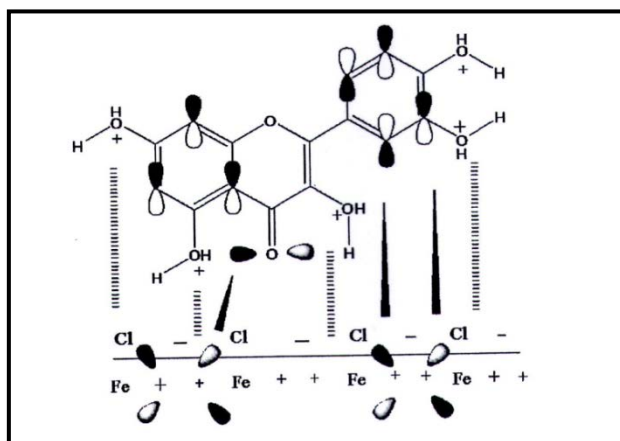
Como tais inibidores naturais são também constituídos por moléculas orgânicas contendo heteroátomos e/ou anel aromático, com ação de inibição por adsorção na superfície metálica, é importante entender um pouco mais desse processo.

1.3.2.1 Mecanismos de adsorção dos inibidores orgânicos/naturais

Em geral, a adsorção pode ocorrer por uma ou mais maneiras diferentes, como: interações eletrostáticas, interações com pares de elétrons não compartilhados da molécula do inibidor com a superfície metálica, interações dos elétrons π do inibidor com o metal, e ainda a combinação entre as interações eletrostática e por meio dos elétrons π do inibidor. A atuação desses inibidores é de extrema importância, como também é conhecer o tipo de adsorção que está ocorrendo na interface/inibidor/meio.

A **Figura 7** mostra um esquema de diferentes modos de adsorção, que podem ocorrer quando o aço carbono está meio de HCl 1 mol/L.

Figura 7: Esquema de diferentes modos de adsorção quando o aço carbono está meio de HCl 1 mol/L.



Fonte: HUSSIN *et al*, 2011

Nesse caso, quando o aço é imerso em solução de HCl 1 mol/L, íons cloreto, primeiramente, são adsorvidos na superfície metálica, diminuindo o grau de hidratação. Esses íons criam um excesso de cargas negativas para a solução e favorecem a adsorção de cátions, segundo TANG *et al*, 2006. Moléculas dos inibidores carregados positivamente são adsorvidos na superfície do metal via íons cloreto, os quais formam pontes que interligam os átomos do metal e o cátions orgânicos.

Os inibidores podem se adsorver sobre a superfície metálica por adsorção química ou física. Na adsorção física, a interação entre o inibidor e a superfície metálica é fraca e rápida, resultante apenas de interações de natureza eletrostática, através de forças de Van der Waals. Já no caso da adsorção química, a interação entre o inibidor e

a superfície metálica é forte como, por exemplo, na formação de ligações covalentes e também de complexos.

Quando a superfície metálica está em contato com a solução contendo determinada composição do inibidor, ocorre a adsorção. Após um tempo suficientemente longo, que pode variar de poucos minutos a várias horas, ocorre o equilíbrio entre a superfície metálica e as moléculas do inibidor, não havendo mais variações ao longo do tempo. Nesse caso, a relação entre a quantidade adsorvida, q , e a concentração do inibidor, C , em uma determinada temperatura, T , é chamada de isoterma de adsorção a esta temperatura. As isotermas de adsorção podem ser descritas de diversas formas matemáticas, muitas das quais são baseadas em modelos físicos simplificados de adsorção e dessorção (SUZUKI, 1990).

A energia livre em um processo de adsorção (ΔG°_{ads}) é calculada a partir destas isotermas de adsorção. Um valor negativo dessa variável confirma que um processo de adsorção espontâneo ocorre e uma camada estável é formada sobre a superfície metálica. Assim, valores mais negativos refletem interações mais fortes e valores menos negativos correspondem a interações mais fracas. Geralmente, valores de ΔG°_{ads} menos negativos que -20 KJ/mol indicam que a adsorção ocorre por interações eletrostáticas entre moléculas carregadas do inibidor e sítios carregados do metal, ou seja, por adsorção física. Por outro lado, valores de ΔG°_{ads} em torno de ou mais negativos que -40 KJ/mol caracteriza um processo de adsorção química, pois ocorre a formação de ligações ou o compartilhamento de elétrons não ligados da molécula do inibidor com o metal (EL-ETRE, 2007; SOUZA & SPINELLI, 2009; NAZZER *et al.*, 2013).

A atuação desses inibidores na superfície metálica, principalmente, quanto ao efeito de adsorção, leva em consideração:

- ✓ A influência do heteroátomo presente na cadeia carbônica;
- ✓ A densidade eletrônica em compostos aromáticos;
- ✓ Composição química e temperatura;
- ✓ Natureza da superfície metálica

1.3.2.2 Alguns estudos já realizados com inibidores naturais

Muitos são os estudos recentes envolvendo o uso de extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão, A seguir serão descritos alguns dos estudos realizados com aço carbono em meio ácido.

Nypa fruticans são folhas nativas da Ásia que contêm, principalmente, ácido succínico. O trabalho de Orubite e Oforika (2004) investigou a ação do extrato destas folhas como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido, utilizando diferentes concentrações de HCl (0,1; 0,5; 2,0; 2,5, 3 mol/L). Foram utilizadas 10 g da amostra em forma de pó, dissolvida em 500 mL de metanol. As propriedades de inibição exibidas por esta planta são oriundas da presença de compostos azotados (Ekpe, Ebenso e Ibok, 1994) ou taninos (Loto, 1998) presentes nas folhas, cascas de árvores e sementes. Os resultados dos ensaios de perda de massa mostraram que o aumento da concentração do inibidor elevou a *E.I.*, embora a temperatura não tenha contribuído para o aumento desta variável *E.I.*, atingindo um máximo de 75,11%. O mecanismo para a corrosão do aço carbono em meio ácido, deduzido através de parâmetros cinéticos, foi do tipo primeira ordem. A E_a , calculada segundo Arrhenius, foi de 49,87 KJ/mol, indica que a presença do extrato, inibe a reação de corrosão. Baseando nos dados experimentais, nota-se que o processo não é espontâneo, pois (ΔH_{ads}) tem valor positivo e os componentes ativos das folhas se adsorvem sobre a superfície metálica por fisissorção.

El-Etre (2007) estudou extratos de folhas de oliveira (*Olea europaea L.*) e obteve resultados que confirmaram a aplicação desse material como inibidor natural de corrosão para o aço carbono em meio ácido (HCl 2 mol/L), empregando ensaios de PPE de perda de massa. Embora atue como inibidor misto, os resultados de PP mostraram que houve um deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos com o aumento da concentração do inibidor e diminuição no valor da densidade de corrente. A *E.I.* aumenta com a concentração do extrato, e forneceu valores que vão de 71-93%. Os ensaios de perda de massa revelaram, que a taxa de corrosão diminuiu ao adicionar o inibidor na solução ácida, o que corrobora o papel do extrato como inibidor de corrosão. Para esses ensaios, os valores de *E.I.* obtidos ficaram em torno de 57-91%. A ação inibidora desse extrato é atribuída à presença de componentes com potencial antioxidante, que se adsorvem sobre a superfície metálica, aumentando a vida útil do aço. Os dois componentes responsáveis por essa adsorção são oleuropein e

hidroxitirosol. O valor de (ΔH°_{ads}) para essa adsorção foi de -28,74 KJ/mol. O sinal negativo indicou que a adsorção desses componentes sobre a superfície é um processo espontâneo e esse valor sugere que ocorre adsorção física (DONAHUE & NOBE, 1965).

Extratos aquosos de pimenta preta, nas concentrações de 0,030, 0,060 e 0,120g/L, foram testados como inibidores de corrosão do aço carbono por Quraishi *et al.* (2009) em solução de HCl 1 mol/L, também empregando técnicas eletroquímicas (PP e EIE) e ensaios de IT. Os resultados de PP mostraram um decréscimo no valor da densidade de corrente, com relação ao branco (HCl 1mol/L), sem causar alterações significativas no potencial de corrosão, sugerindo que o extrato é um inibidor do tipo misto. Valores de *E.I.* variando de 83-93% foram obtidos. Já os diagramas de Nyquist revelaram um semicírculo simples, controlado pelo processo de transferência de carga, que ocorreu durante a dissolução do aço carbono, sendo afetado pela presença do extrato. A adição do extrato ao meio aumentou o valor da resistência de transferência de carga, devido à formação de um filme protetor na interface metal/solução, favorecendo o aumento da *E.I.*, que variou entre 92-97%. Bentiss *et al.*, 2000 além de reduzir o valor da capacitância da dupla camada elétrica, pois aumentou a espessura da dupla camada (HOSSEINI, 2007). Os ensaios de perda de massa, realizados em temperatura de 35°C com 3h de imersão dos corpos de prova de aço carbono na solução, apontaram um máximo de *E.I.* de 98,11% em 0,120 g/L do inibidor. Esse excelente valor de *E.I.* foi atribuído à formação de um filme de moléculas do inibidor adsorvidas à superfície do metal através de interações entre elétrons π presentes na molécula do inibidor e vacância do orbital-d dos átomos da superfície metálica (XU, *et al*, 2008). O modelo de adsorção observado seguiu a isoterma de Langmuir, sendo o processo espontâneo e típico de adsorção química, pois a energia livre de adsorção (ΔH_{ads}) foi -39,33 KJ/mol, estando em torno de -40 KJ/mol, como predito para este tipo de adsorção (BOUKLAH *et al*, 2006).

Ashassi-Sorkhabi & E'shaghi (2009) investigaram a atuação da betanina (substância presente no extrato aquoso da beterraba vermelha) como inibidor verdenas concentrações de ($6,25 \times 10^{-4}$, $1,25 \times 10^{-3}$, $2,50 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$ e 1×10^{-2}) mol/L, na corrosão do aço carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol/L. Os resultados de PP mostraram uma eficiência de inibição significativa (cerca de 97 %), ao se usar soluções

mais concentradas do inibidor. As alterações observadas nos parâmetros de Tafel catódico (β_c) e anódico (β_a) indicaram que o inibidor atuou em ambos os processos, sendo considerado um inibidor do tipo misto (LAGRENEE *et al.*, 2002). A presença do inibidor na solução ácida causou um aumento no valor de resistência a transferência de carga e um decréscimo na capacitância da dupla camada, como observado nos resultados de EIE e forneceu valores de *E.I.* que variaram em uma faixa de 66-97%. Esse resultado indica que moléculas do inibidor se adsorvem na superfície. A energia de ativação (E_a) do processo corrosivo, foi calculada segundo Arrhenius. O valor obtido de E_a , na ausência e presença do inibidor em solução de HCl 1 mol/L foi 39,4 e 57,6 KJ/mol, respectivamente. Foi notado, que a barreira energética aumentou com o aumento da concentração do inibidor. Esse fenômeno geralmente é interpretado como adsorção física, formando um filme sobre a superfície de caráter eletroestático. (BOUKLAH *et al.*, 2006; POPOVA *et al.*, 2003). Após 6h de imersão em temperatura de 25°C, os ensaios de perda de massa apontaram um valor de *E.I.* de 98% para concentração do inibidor de 0,01 mol/L.

Souza e Spinelli (2009) verificaram o efeito inibidor do ácido cafeico em concentrações de 1; 3; 5 e 10 mmol/L, na corrosão do aço carbono, em solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L, empregando ensaios de polarização potenciodinâmica, e espectroscopia de impedância eletroquímica e de perda de massa. O deslocamento do potencial de circuito aberto (E_{ca}) e do potencial de corrosão (E_{corr}), observados nos ensaios de PP, para valores mais negativos com a adição do inibidor ao meio foi menor que 85 mV, sugerindo que o ácido cafeico atuou retardando tanto as reações anódicas quanto às catódicas, embora tenha agido preferencialmente em sítios catódicos. O aumento da concentração do inibidor causou uma diminuição no valor da densidade de corrente catódica, indicando que a evolução de hidrogênio diminuiu, exclusivamente, por efeitos de bloqueio de superfície. Observou-se que a *E.I.* variou de 27-84% conforme aumentou a concentração do inibidor. Já os diagramas de Nyquist mostraram que, tanto na presença quanto na ausência do inibidor, o processo corrosivo era controlado, principalmente, por transferência de carga e que maiores valores de *E.I.* (42-72%) foram obtidos com o aumento do volume do inibidor na solução. Adicionalmente, os resultados de EIE indicaram que a presença do ácido cafeico diminuiu a capacitância da dupla camada, provavelmente pela formação de um filme, aumentando a resistência a transferência de carga. Os ensaios de perda de massa foram realizados ao longo de 4h de

imersão e mostraram que a adição de concentrações maiores de extrato, favorecem maiores valores de *E.I.* (26-96%) e estes foram um pouco maiores em relação àqueles obtidos pelas técnicas eletroquímicas, sugerindo que a adsorção do ácido cafeico não foi fortemente dependente do potencial. Por outro lado, o longo tempo de duração dos experimentos (4h), pode ter favorecido a adsorção do inibidor sobre a superfície. Em relação às isothermas estudadas, o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido para a isoterma de Langmuir, onde o valor da energia de ativação (E_a), calculado pela equação de Arrhenius, mostra que o ácido cafeico age como inibidor de corrosão, e que a adsorção sobre superfície metálica ocorre através de adsorção química.

Rocha *et al.* (2010) utilizaram extratos de cascas de manga, laranja, maracujá e caju e avaliaram a resistência à corrosão do aço carbono, na presença e ausência destes extratos, em meio de HCl 1mol/L, empregando técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica – PP, e espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE), além de ensaios de perda de massa. Os resultados de PP mostraram que, independente do extrato, o inibidor atuou como inibidor misto devido à adsorção de compostos orgânicos presentes nos extratos em sítios ativos da superfície, retardando tanto a evolução de hidrogênio quanto a dissolução do metal, efeito que aumentava com a concentração do inibidor. Por outro lado, foi observado, nos ensaios de EIE, um aumento significativo no valor da resistência a transferência de carga e um decréscimo da capacitância da dupla camada, conforme a concentração do inibidor natural no meio, fornecendo valores de *E.I.* variando entre 56-95%. Esses resultados revelaram que a presença dos extratos das cascas de frutas na solução ácida modificou a estrutura da dupla camada elétrica, sugerindo que a ação do inibidor ocorreu por adsorção de suas moléculas na superfície do metal. Nos ensaios de IT, utilizando concentração constante de cada extrato (400 mg/L), imerso em solução ácida a 25°C, por diferentes períodos de tempo (1, 4 e 24 h), os autores verificaram que a melhor *E.I.* (86%) foi obtida para o extrato de casca de laranja após 1h de imersão, corroborando o resultado de PP. Estudos posteriores de adsorção mostraram que o processo era físico e seguia a isoterma de Langmuir.

D'Elia e colaboradores (2010) estudaram o efeito de inibição dos extratos aquosos de mate verde e carqueja em concentrações de 1,0; 2,5; 5,0, 10,0 g/L, na corrosão do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol/L. Duas formas de extração foram testadas: infusão aquosa e sonicação ácida. Técnicas eletroquímicas (PP e EIE) foram usadas para a avaliação do poder de inibição dos extratos. Os resultados de PP

para os extratos de mate verde mostraram resultados similares para ambos os métodos de extração, havendo um deslocamento menor que 85 mV do E_{corr} para valores mais negativos com adição dos extratos, caracterizando esse extrato como um inibidor misto. A presença do extrato aquoso de mate verde na solução de HCl 1 mol/L inibiu a dissolução do metal e praticamente não influenciou o valor de densidade de corrente anódica. Por outro lado, uma diminuição no valor de densidade de corrente foi observado para as curvas de polarização catódica, o que caracterizou um processo de adsorção de componentes presentes nos extratos da erva mate. As $E.I.$ obtidas para o extrato de mate verde variaram de 95-99%. Resultados semelhantes foram verificados para os extratos de carqueja, tanto em relação ao E_{corr} como no comportamento das curvas anódicas e catódicas, como favorecimento da adsorção de substâncias presentes nesse extrato sobre a superfície metálica. As $E.I.$ obtidas para o extrato de carqueja variaram de 94-98%. Logo, o efeito dos extratos de mate verde e carqueja é mais pronunciado no processo catódico. Os resultados de PP indicaram que esses extratos agem como inibidores de adsorção, como consequência desse processo, os autores avaliaram o mecanismo de adsorção e entre as isotermas de adsorção testadas, a que apresentou melhor ajuste com os resultados experimentais foi a isoterma de Langmuir. Além disso, comprovaram que a ação inibidora dos extratos é função do filme formado pela adsorção das moléculas presentes nos mesmos.

O mesmo grupo de pesquisa - D'Elia e colaboradores (2010a) estudaram o efeito do extrato aquoso de chá verde, posteriormente liofilizado, como inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de HCl 1mol/L. O extrato foi obtido a partir de diferentes técnicas de extração e solventes: infusão aquosa e ácida, ultrassom e extração por soxhlet. As mesmas técnicas eletroquímicas anteriormente citadas (PP e EIE) foram utilizadas para avaliar essa inibição e os resultados obtidos pelos diferentes métodos mostraram que o extrato de chá verde apresenta um bom efeito inibidor na corrosão do aço-carbono, principalmente utilizando a extração por soxhlet, onde um valor de $E.I.$ superior a 90,0% foi obtido, em presença de 500mg/L do extrato. As curvas de PP mostraram inibição tanto no ramo catódico quanto no anódico e os diagramas de EIE mostraram valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) maiores que 50,0 ohm x cm², muito superiores ao valor obtido pelo ensaio em branco (R_{tc} de 9,09 ohm x cm²), indicando que as moléculas presentes no extrato são adsorvidas na superfície metálica. O melhor ajuste ($R^2 = 0,9998$) foi obtido para a isoterma de Langmuir, que justificou o

pouco deslocamento do potencial de corrosão e a inibição da polarização anódica e catódica.

O extrato aquoso de grãos de café (100-400 mg/L) foi estudado por Torres *et al.*, 2011 como inibidor verde na corrosão do aço carbono em solução de HCl 1 mol/L por ensaios de PP, EIE e de perda de massa. As curvas de PP mostraram uma diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica devido à adsorção de substâncias presentes no extrato em sítios ativos da superfície, retardando a dissolução do metal e a evolução de hidrogênio, sendo classificado como inibidor misto, embora com predominância no ramo catódico. O extrato de grãos de café obtidos por cozimento apresentou *E.I.* de 78-83%, enquanto que o extrato obtido por infusão forneceu valores de *E.I.* entre 78-88%. Com base no diagrama de Nyquist, o processo corrosivo foi controlado por transferência de carga, e o valor da capacitância da dupla camada diminuiu devido à adsorção de componentes presentes no extrato, principalmente os ácidos clorogênicos. O extrato de grãos de café, obtidos por cozimento e por infusão, apresentaram, respectivamente valores de *E.I.* entre 85-93% e entre 88-95%. Os autores observaram ainda que, para todos os tempos analisados nos ensaios de perda de massa (24, 48 e 72h), e mesma concentração do inibidor (0,4 g/L), a presença do extrato na solução ácida diminuiu a taxa de corrosão, embora *E.I.* tenha diminuído com o tempo (97% após 24h e 80% após 72h). Segundo os autores, este efeito, provavelmente, deveu-se à deterioração da camada protetora formada na presença do extrato. É importante ressaltar que o tempo de imersão, geralmente usado na literatura (ASHASSÍ-SORKHABI, E'SHAGHI, 2009; YARO *et al.*; ROCHA *et al.*; 2010; (QURAIISHI *etal.*, 2009) são bem menores que aqueles usados nesse trabalho, o qual mostrou que elevados valores de *E.I.* também podem ser obtidos em longos períodos de imersão. O aumento da temperatura de 25 para 55 °C, para um tempo de imersão de 2h e concentração do inibidor de 0,4 g/L, constatou que a taxa de corrosão aumentou e a *E.I.* diminuiu com o aumento da temperatura. O processo de adsorção seguiu a isoterma de Langmuir.

Leite e colaboradores (2012) mostraram o efeito inibidor de extratos de maçã seca e *in natura* nas concentrações de 0,5, 1 e 2 mg/L na corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácidos HCl 1 mol/L e H₂SO₄ 1 mol/L empregando ensaios de polarização potenciodinâmica. A avaliação do desempenho dos inibidores foi realizada a partir de medidas de potencial de corrosão (E_{corr}). Diferentemente de outros extratos naturais,

estes resultados de PP indicaram que os extratos de maçã seca e *in natura* atuaram minimizando apenas as reações anódicas, onde foi obtido um deslocamento positivo para os valores de E_{corr} . O melhor desempenho foi alcançado pela concentração de 2mg/L, quando soluções de H_2SO_4 1 mol/L foram utilizadas. A presença dos extratos inibiu também as reações catódicas, quando a solução de HCl 1 mol/L foi utilizada, sendo obtidos valores mais negativos de E_{corr} e melhor desempenho em concentração de 2 mg/L. Também foi notado que o desempenho dos extratos é dependente da concentração.

Extratos de folhas de bambu, utilizando concentrações de 10, 50, 100 e 200 mg/L, foram estudados como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio de HCl 1 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L por Li e colaboradores (2012), empregando técnicas eletroquímicas como PP e EIE, além de ensaios de IT. As curvas de polarização do aço sem a presença do inibidor mostraram que um alto valor de densidade corrente foi observado no ramo anódico na solução de H_2SO_4 ; o mesmo não foi observado no ramo catódico. Esse efeito foi atribuído à dissolução anódica do metal neste meio. A densidade de corrente diminuiu com a presença do inibidor, nas duas soluções ácidas utilizadas. Menores valores de densidade de corrente foram obtidos com o aumento da concentração do inibidor, sendo este efeito de inibição associado ao bloqueio geométrico da superfície por parte do filme do inibidor. A *E.I.* obtida em meio de HCl, variou de 60-90%, já em meio de H_2SO_4 , foi 50-80% (CAO, 1996). O diagrama de Nyquist para solução de H_2SO_4 , mostrou dois semicírculos: um capacitivo, em altas frequências, associado ao processo de transferência de carga no processo corrosivo e ao comportamento da dupla camada; e um menor indutivo, em baixas frequências, atribuído ao processo de relaxação, obtido pela adsorção de espécies como $FeSO_4$ ou espécies inibidoras na superfície do eletrodo. Para a solução de HCl, a *E.I.* variou de 50-90%, e para a solução de H_2SO_4 , 50-80% (LAGRENÉE, *et al.*, 2002; SINGH & QURASHI, 2010).

Segundo Li *et al.*, 2012, as catequinas presentes no chá, são susceptíveis à degradação por efeito da temperatura (25-60°C). Os autores observaram que quanto menor temperatura, maior tendência em manter a estabilidade das catequinas. A degradação das catequinas é reportada na literatura (SANG, *et al.*, 2005; WANG, *et al.*, 2006) seguindo uma cinética de primeira ordem, em soluções aquosas. A temperatura não somente afeta a velocidade da reação, como também muda o tipo de reação quando

várias reações ocorrem simultaneamente. Nos experimentos realizados, notaram que a degradação das catequinas diminuem quando ocorre uma redução na temperatura. Amostras estocadas em temperatura de 25°C mantiveram mais que 95% das catequinas nas amostras, por outro lado, na temperatura de 60°C, indicou um percentual baixo de catequina.

Yaro *et al.* (2013) estudaram o suco de damasco como inibidor verde na corrosão do aço carbono em solução de ácido fosfórico 1 mol/L, empregando ensaios de perda de massa. Os corpos de prova ficaram imersos no meio ácido contendo variadas concentrações do inibidor (10, 20, 30 e 40 g/L) e em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C) por 2 h. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, causando um aumento na eficiência de inibição (*E.I.*), atingindo um valor máximo de cerca de 71 % para 30 g/L do inibidor. Adicionalmente, a taxa de corrosão do aço carbono aumentou com a elevação da temperatura, duplicando de valor a cada 10 °C, obedecendo à Equação de Arrhenius (UHLIG, 1971). Estudos sobre o modo de adsorção do inibidor na superfície do metal também foram realizados e indicaram que o mesmo se adsorve seguindo uma isoterma de Langmuir, sendo o valor da energia livre de adsorção (ΔH°_{ads}) igual a -14,93 KJ/mol. Esse resultado indica que o mecanismo é espontâneo e ocorre por adsorção física (POPOVA *et al.*, 2003; BOUKLAH *et al.*, 2006).

Alcaloides, como aqueles presentes em extratos de cascas e folhas de *Neolamarckia cadamba*, uma espécie pertencente à família *Rubiaceace*, oriunda da Malásia, foram estudados como inibidores verdes em concentrações de 1 a 5 mg/L, na corrosão do aço carbono em meio de HCl 1mol/L, por Raja *et al.*, 2013. Para obtenção dos resultados, realizaram ensaios de PP e EIE e estes mostraram que o inibidor, independente do tipo de extrato, atua como inibidor misto. Nas curvas de Tafel, os ramos catódico e anódico não apresentaram o comportamento esperado, exibiram uma curvatura sobre a linha do potencial aplicado, fato esse atribuído à mudança na natureza da superfície metálica, como a formação de produtos de corrosão ou impurezas do aço (como Fe₃C), formando uma camada não passivante na superfície (BRANDY, 1976; FLITT & SCHWEINSBERG, 2005). Os diagramas de Nyquist, com e sem a presença do inibidor, produziram um semicírculo capacitivo e a adição do inibidor à solução ácida aumentou o valor da resistência à transferência de carga, diminuindo o valor do elemento de fase constante, o qual indicou redução na velocidade de corrosão. O valor

de *E.I.* para os extratos de cascas e folhas do inibidor, variou de 60-80%. A adsorção foi caracterizada pelo K_{ads} calculado através das isotermas de Langmuir. O valor do K_{ads} para o extrato das folhas foi 2500 g/L para EIE e para PP e para as cascas das folhas foi de 2500 g/L para EIE e 5000 g/L para PP. Os altos valores da constante mostram que a adsorção ocorre fortemente sobre a superfície metálica.

1.4 Planejamento de experimentos e metodologia de superfície de resposta

É possível verificar que todos os trabalhos apresentados no item anterior utilizaram métodos univariados para realizar seus estudos, onde apenas um dos parâmetros relevantes para a obtenção dos resultados é variado por vez. Na prática, isso significa que os melhores valores são geralmente empíricos e podem não representar, efetivamente, o uso das melhores condições para a obtenção das propriedades desejadas.

Um modo de obter uma melhor aproximação das condições mais otimizadas é o uso de planejamento de experimentos e da metodologia de superfície de resposta, onde todos os parâmetros são variados simultaneamente, mostrando as respostas de suas interações sinérgicas e antagônicas (Senna e Luna 2012). Essas metodologias, ao mesmo tempo, reduzem drasticamente o número de experimentos necessários para a otimização do processo, decrescendo também o custo e o volume de efluente gerado, e dão inferência estatística às condições necessárias para um melhor rendimento do processo (Derringer e Suich, 1980; Rabirot *et al.*, 1998). Ainda assim, tais ferramentas não são extensivamente usadas para avaliar o desempenho de inibidores de corrosão ambientalmente não agressivos e os dados da literatura são resumidos a poucos grupos de pesquisa (Lago *et al.*, 2013).

1.5 Técnicas Eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas, como polarização potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), entre outras, são comumente utilizadas para caracterizar materiais metálicos sólidos quanto ao seu comportamento frente a um meio corrosivo na ausência e presença de inibidores de corrosão. Essas técnicas são largamente aceitas no meio científico, apresentam relativa simplicidade de aplicação, metodologias amplamente conhecidas e bem consolidadas, além de fornecerem uma resposta imediata. (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2003).

Estas técnicas serão aplicadas na presente dissertação e seus princípios serão brevemente descritos a seguir.

1.5.1 Polarização Potenciodinâmica (PP)

Quando um eletrodo metálico (aço carbono, por exemplo) é imerso em um meio condutor, há condições suficientes para que ocorram reações eletroquímicas (anódicas ou catódicas) na interface metal/solução. A intensidade destas reações depende da diferença de potencial a que a superfície está submetida.

O estudo das reações eletroquímicas pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada a partir destas. Uma curva de polarização potenciodinâmica é obtida através de uma varredura, com velocidade constante, do potencial aplicado, havendo o registro da variação de corrente correspondente. Esta varredura pode ser iniciada a partir do potencial de circuito aberto (potencial em que não há passagem de corrente), indo em direção catódica e/ou anódica, ou ainda, de potenciais onde predominam reações catódicas, os quais são variados em direção a potenciais onde as reações anódicas prevalecem.

À medida que a polarização avança, ocorre o fenômeno de sobretensão (η), um afastamento das condições de equilíbrio. Os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e, se apresentados de forma logarítmica, conforme, proposto por Tafel (**Equação (1)**) aproximam-se de retas (as retas de Tafel). (Gentil, 2003; Wolyneec, 2003).

$$\eta = a \pm b \times \log i \quad (1)$$

As **Equações 2 e 3** mostram que, para o ramo anódico, as constantes de Tafel (a e b) são descritos como:

$$a_a = \frac{2.3 \times R \times T}{\beta \times \mu \times F} \log i_{\text{corr}} \quad (2) \quad \text{e} \quad b_a = \frac{2.3 \times R \times T}{\beta \times \mu \times F} \quad (3)$$

Enquanto que, para o ramo catódico, os mesmos parâmetros são representados pelas **Equações 4 e 5**:

$$a_c = \frac{2.3 \times R \times T}{(1 - \beta) \times \mu \times F} \log i_{\text{corr}} \quad (4) \quad \text{e} \quad b_c = \frac{2.3 \times R \times T}{(1 - \beta) \times \mu \times F} \quad (5)$$

onde:

R = constante dos gases.

T = temperatura.

η = sobretensão em relação ao potencial de corrosão.

β = coeficiente de transferência.

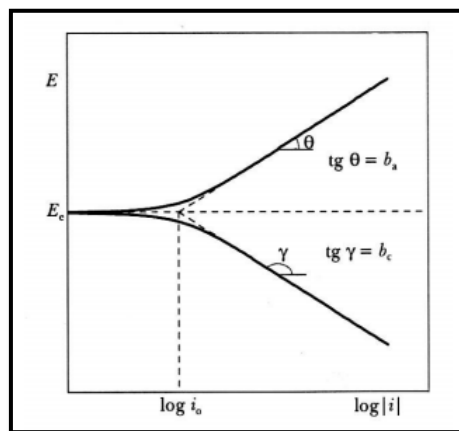
F = constante de Faraday.

i = intensidade de corrente média.

i_{corr} = corrente de corrosão.

A extrapolação dessas retas, conforme ilustra a **Figura 8**, possibilita a obtenção de informações importantes sobre o comportamento do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr} ou i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). A intensidade de dissolução do metal depende do pH da solução eletrolítica, da composição química do eletrodo e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico (GENTIL, 2003; WOLYNEC, 2003).

Figura 8: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente (WOLYNEC, 2003).



Fonseca (1988 *apud* CASCUDO, 1997) e Dexter *et al.* (1989 *apud* CASCUDO, 1997) dizem que a técnica da curva de polarização é extremamente eficaz na caracterização, e, algumas vezes, na previsão do comportamento da corrosão em sistemas em que há formação de película passivante, como é o caso do aço em meio de extratos naturais. Com muita rapidez, podem-se identificar desejáveis combinações materiais/meios, a partir de como cada material se comporta em relação a um determinado meio, uma vez que a técnica indica a capacidade do aço, nesse caso, se proteger contra um ataque de agentes agressivos do eletrólito.

1.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, aplicada aos estudos dos fenômenos de corrosão, evolução de camadas protetoras, baterias, eletrodeposição e semicondutores a partir da extensão do conceito elétrico de impedância.¹²

A técnica de EIE tem como base a aplicação de um potencial ou corrente, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. Compara-se, então, a perturbação inicial aplicada com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão e pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência respectivamente. A perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE) do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (Δi) também senoidal, porém com uma diferença de fase em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância (Z) mede a relação ΔE e Δi .

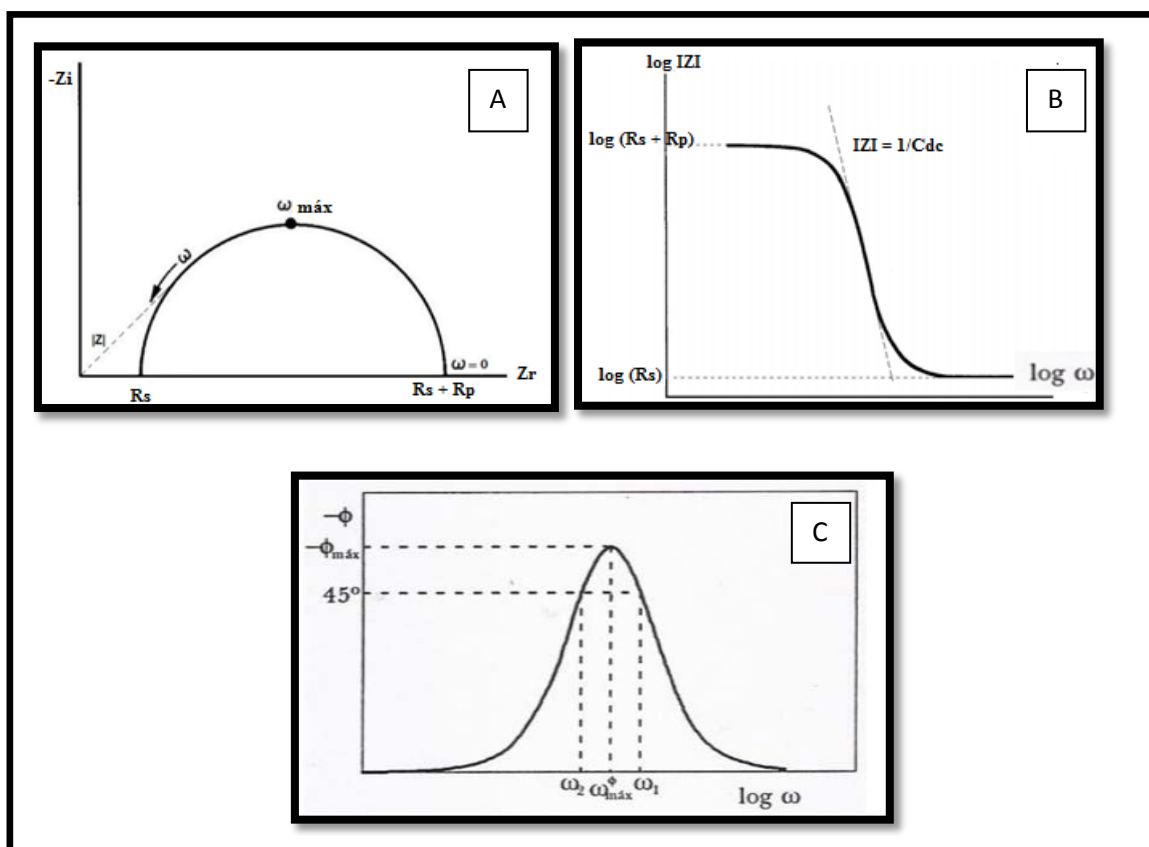
Dois tipos de diagramas são comumente empregados na representação gráfica dos resultados obtidos por EIE, conforme representado na **Figura 9**. O primeiro, conhecido como diagrama de impedância ou diagrama de Nyquist (**Figura 9A**), é traçado num sistema de coordenadas cartesianas no plano complexo, plotando os valores de impedância real (Z') na abscissa e a impedância imaginária ($-Z''$) na ordenada. O outro é o diagrama de Bode/fase, no qual são geralmente apresentados em conjunto os dados do módulo de impedância ($|Z|$), representado em escala logarítmica, e os dados de variação de fase (em dois eixos verticais distintos), em função do logaritmo da frequência.

É importante ressaltar que os diagramas de Bode e de fase podem também ser apresentados separadamente. Os diagramas de Nyquist e de Bode/fase exibem informações complementares, já que cada um mostra informações particulares. O

¹²<http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes>). Acessado em: 21 de fevereiro de 2014.

diagrama de Nyquist exibe curvas ou retas que têm um significado físico correlato ao processo, embora oculte os resultados em altas frequências. Uma das características principais deste diagrama é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência no sistema (WOLYNEC, 2003). Através da extrapolação do semicírculo até o eixo real (horizontal), o valor da resistência à transferência de carga e da resistência da solução podem ser obtidas. Desse modo, é possível analisar o quão protetor é o filme formado na superfície do eletrodo.

Figura 9: Diagramas de impedância segundo a representação de Nyquist (A), Bode $|Z|$ (B) e Bode fase (C).



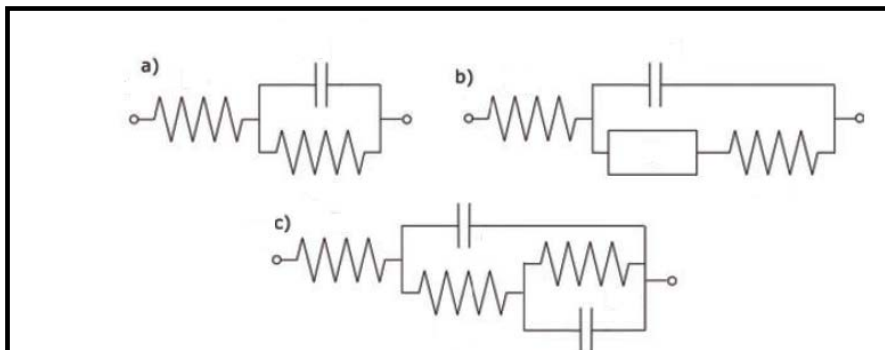
Fonte: Wolyne, 2003

Já o(s) diagrama(s) de Bode/fase (ou Bode e fase, separadamente) oferece(m) uma visão completa dos resultados em toda a faixa de frequência estudada, mas revela menos informação sobre os fenômenos característicos (JORCIN, 2007; PAYARES, 2012). Uma das vantagens dos diagramas de Bode em relação aos de Nyquist, está no fato de a frequência ser uma variável explícita no gráfico, no eixo das abscissas, o que torna mais fácil observar a dependência da impedância com a frequência, principalmente quando o sistema é capacitivo (JOUKOSKI, 2003). Uma segunda

vantagemé pelo fato de o diagrama de Bode, para o módulo da impedância, $|Z|$, representar a magnitude de $|Z|$ em escala logarítmica, podendo ser representado em uma vasta faixa de limites de impedância em um eixo. Pode-se extrair de um diagrama de Bode, $(|Z| \times f)$, alguns parâmetros importantes como resistência ôhmica R_{Ω} , que pode ser determinado pela extrapolação do patamar horizontal inferior da curva em relação ao eixo y (JOUKOSKI, 2003). E em baixas frequências, a impedância é governada pela soma de R_p e R_{Ω} . O comportamento do diagrama de Bode $(|Z| \times f)$, é exibido na **Figura 9B**. Esses diagramas juntamente com o de Nyquist são os mais utilizados para avaliar o comportamento de proteção à corrosão de camadas passivas e filmes.

Por analogia elétrica/eletroquímica, os resultados de impedância eletroquímica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, que deve ser associado a um fenômeno físico correspondente ao diagrama. Na **Figura 10**, são apresentados alguns tipos de circuito geralmente utilizados, assim como cada um dos componentes do circuito, conectados em série ou paralelo, representando um fenômeno físico particular.

Figura 10: Tipos de circuitos equivalentes comumente encontrados: a) eletrodo com reação faradaica sem controle difusional, b) modelo de Randles, c) modelo de um filme de pintura.



Fonte: Adaptado de Jorcín, (2007).

Conseqüentemente, cada circuito descreve um sistema específico. É possível simular os resultados obtidos com o auxílio de *softwares*, testando a aderência de um circuito equivalente adequado para representar o processo eletroquímico obtido experimentalmente, e assim obter dados para uma melhor interpretação do fenômeno físico que está ocorrendo (JORCIN, 2007; MANSFELD, 2003 GABRIELLI, 1997). Adicionalmente, ainda é possível o cálculo de parâmetros importantes do ponto de vista eletroquímico, tais como resistência de transferência de carga (R_{tc}) ou capacitância (C), por exemplo. O valor de R_{tc} é obtido, nos diagramas de Nyquist, pela interseção do arco

capacitivo com o eixo real, correspondendo ao limite da impedância faradaica quando a frequência de perturbação tende a zero ($\lim Z_f = R_{tc}, \omega \rightarrow 0$). R_{tc} representa o valor medido da transferência de carga através da superfície do metal, sendo inversamente proporcional à taxa de corrosão.

A técnica de EIE apresenta algumas vantagens, tais como a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de determinar, em uma única medida, a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada, assim como a utilização de eletrólitos com baixa condutividade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos corpos de provas

Os corpos de provas utilizados neste trabalho foram placas de aço carbono ASTM 1020, cuja composição é mostrada na **Tabela 3**.

Tabela 3: Composição química do aço carbono¹³.

Aço carbono	C	Mn	P	S	Fe
% em massa	0,18	0,30	0,04	0,05	Balanço

O aço carbono usado nos ensaios eletroquímicos (polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica) foi previamente cortado, em tamanhos de aproximadamente 2cm x 2 cm. Estes corpos de prova foram acoplados a um fio de cobre condutor através da soldagem, sendo em seguida, embutidos em resina. Após o embutimento, restando uma área final de superfície exposta de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm, esses eletrodos foram lixados em lixas d'água com granulometria de 100 a 600 mesh, e por fim, polidos em alumina nº2. Para finalizar a preparação, estes corpos de provas foram lavados com água deionizada e álcool, secos com ar aquecido e deixados em dessecador.

Para a realização dos ensaios de perda de massa, foram preparados corpos de prova retangulares, com dimensões de aproximadamente 2,5 cm de comprimento x 1,5 cm de largura x 0,3 cm de espessura. Esses corpos de prova foram lixados em todas as faces da superfície, com lixas d'água com granulometria de 100 a 600 mesh, e posteriormente, lavados com água deionizada e álcool, secos com ar quente e mantidos em dessecador.

2.2 Preparação dos extratos aquosos dos chás verde e branco

Chás verde e branco na forma de folhas e talos de *Camellia sinensis*, chá verde (Mãe terra – Ban-chá orgânico) e chá branco (Aroma de chá - Comércio de ervas e especiarias), foram utilizadas para a preparação dos extratos aquosos dos chás. Foram pesados

¹³<http://www.qualinox.com.br/aco-carbono>. Acessado em: 18 de fevereiro de 2014.

5,0000 g de cada chá em béqueres separados e adicionaram-se 150 mL de água em cada um, submetendo-os a banho-maria em temperatura constante de 100°C, durante 30 minutos. O mesmo procedimento foi repetido, para cada tipo de chá, variando os tempos de extração (60, 90 e 120 minutos). Em seguida, cada solução foi filtrada a vácuo com papel filtro quantitativo, sendo cada um dos filtrados armazenado em recipiente de vidro âmbar e acondicionado em geladeira.

Os extratos aquosos de chá verde foram codificados, neste trabalho, da seguinte forma, em função do tempo de extração:

- ✓ V_{aq}-30 - Extrato aquoso de chá verde obtido em 30 minutos de extração;
- ✓ V_{aq}-60 - Extrato aquoso de chá verde obtido em 60 minutos de extração;
- ✓ V_{aq}-90 - Extrato aquoso de chá verde obtido em 90 minutos de extração;
- ✓ V_{aq}-120 - Extrato aquoso de chá verde obtido em 120 minutos de extração.

E os extratos aquosos do chá branco foram codificados, neste trabalho, da seguinte forma, em função do tempo de extração:

- ✓ B_{aq} - 30 - Extrato aquoso de chá branco obtido em 30 minutos de extração;
- ✓ B_{aq} - 60 - Extrato aquoso de chá branco obtido em 60 minutos de extração;
- ✓ B_{aq} - 90 - Extrato aquoso de chá branco obtido em 90 minutos de extração;
- ✓ B_{aq} -120- Extrato aquoso de chá branco obtido em 120 minutos de extração.

2.3 Preparação dos extratos alcoólicos dos chás verde e branco

Para obtenção do extrato alcoólico dos chás verde e branco, foram pesados 5,0000 g de cada chá em béqueres separados e adicionaram-se 150 mL de solução água-etanol (40%, V/V) em cada um, submetendo-os à extração em banho-maria em temperatura constante de 60°C durante 30, 60, 90 e 120 minutos. Em seguida, cada solução foi filtrada a vácuo com papel de filtro quantitativo, sendo cada um dos filtrados armazenado em recipiente de vidro âmbar e acondicionado em geladeira. O volume final de filtrado variou entre 100 e 110 mL dependendo do tempo de extração.

Os extratos alcoólicos de chá verde foram codificados da seguinte forma neste trabalho, em função do tempo de extração:

- ✓ V_{et}-30 - Extrato alcoólico de chá verde obtido em 30 minutos de extração;
- ✓ V_{et}-60 - Extrato alcoólico de chá verde obtido em 60 minutos de extração;
- ✓ V_{et}-90 - Extrato alcoólico de chá verde obtido em 90 minutos de extração;

- ✓ V_{et}-120- Extrato alcoólico de chá verde obtido em 120 minutos de extração

E os extratos alcoólicos do chá branco foram codificados, neste trabalho, da seguinte forma, em função do tempo de extração:

- ✓ B_{et}-30 - Extrato alcoólico de chá branco obtido em 30 minutos de extração;
- ✓ B_{et}- 60- Extrato alcoólico de chá branco obtido em 60 minutos de extração;
- ✓ B_{et}- 90- Extrato alcoólico de chá branco obtido em 90 minutos de extração;
- ✓ B_{et}-120- Extrato alcoólico de chá branco obtido em 120 minutos de extração.

2.4 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era o cupon de aço-carbono 1020 (área exposta de 1,5 cm x 1,5 cm), o contra eletrodo era uma espiral de platina e o eletrodo de referência era de calomelano saturado (ECS). Em todos os experimentos, os eletrodos foram imersos em 100 mL de uma solução de HCl 1 mol/L, contendo diferentes volumes de extratos (aquosos ou alcoólicos) dos chás, verde ou branco, além da realização do ensaio em branco (ausência do inibidor). Os ensaios foram realizados a 25 °C ± 3°C, usando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 302N).

➤ Polarização Potenciodinâmica (PP)

Os ensaios de polarização potenciodinâmica (PP) do aço foram realizados na célula anteriormente mencionada, empregando velocidade de varredura de 1 mV/s e variação de potencial de -2 a 2 V_{ECS}. Inicialmente, volumes de extrato de 1, 5, 10, 25, 30 ou 40 mL foram adicionados ao meio corrosivo. A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos pela extrapolação das retas de Tafel (NEGM *et al.*, 2012). A eficiência de inibição ($E.I.$) foi calculada segundo a **Equação 6** (ASTM G3-89, 1994; El-EGAMY, 2008).

$$EI(\%) = \frac{I_{corr}(\text{branco}) - I_{corr}(\text{ensaio})}{I_{corr}(\text{branco})} \times 100 \quad (6)$$

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

Com base nos resultados iniciais de PP, foram selecionadas condições experimentais de volume de extrato (V) e tempo de extração (t), para os dois tipos de chás (verde e branco), a fim de realizar novos ensaios de PP, empregando-se agora um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. O objetivo destes ensaios foi analisar estatisticamente os efeitos dos parâmetros variados nas variáveis de resposta analisadas ($E.I.$ e I_{corr}). A **Tabela 4** mostra a matriz desse planejamento, contendo os valores codificados e os valores reais dos parâmetros variados. Os volumes de extrato eram adicionados a 100 mL da solução de HCl 1 mol/L.

Tabela 4- Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Experimento	Valores Codificados		Valores Reais		
	X ₁ (volume de chá)	X ₂ (tempo de extração)	Volume de extrato adicionado (mL)	Concentração real do extrato (v/v%)	Tempo de extração (min)
1	-1	1	10	9	90
2	1	1	40	29	90
3	-1	-1	10	9	30
4	1	-1	40	29	30
5	0	0	25	19	60
6	0	0	25	19	60
7	0	0	25	19	60

➤ Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados na mesma célula eletroquímica anteriormente descrita para os ensaios de PP. Os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto (em média 2 horas e 30 min de estabilização), utilizando uma faixa de frequência (f) entre 100 KHz a 1 MHz com amplitude de perturbação de 10 mV. As condições de ensaio utilizadas, em termos de volume e tempo, seguiram a mesma matriz de planejamento descrita na **Tabela 4**.

A resistência à transferência de carga (R_{tc}) foi obtida experimentalmente para o ponto que $-Z'' = 0$ (f = 10,3mHz) (GREEF *et al.*; 1985). A eficiência de inibição ($E.I.$) foi calculada, como mostra a **Equação 7** em função da R_{tc} experimentalmente obtida a

condição sem o extrato (branco) e para cada ensaio com os extratos (aquosos ou alcoólicos) apresentados na **Tabela 4**.

$$EI(\%) = \frac{R_{tc}(\text{ensaio}) - R_{tc}(\text{branco})}{R_{tc}(\text{ensaio})} \times 100 \quad (7)$$

A capacitância da dupla camada (C_{dc}) foi calculada segundo a **Equação 8**

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R_{tc}} \quad (8)$$

Onde: $f_{m\acute{a}x}$ = frequência máxima.

2.5 Ensaio de Perda de Massa - Imersão Total (IT)

Os ensaios de imersão total (IT) foram realizados seguindo as condições da matriz de planejamento fatorial 2^2 com ponto central apresentadas na **Tabela 4**, para cada um dos extratos (aquosos ou alcoólicos) dos chás estudados.

Os cupons de aço utilizados para o ensaio de IT tiveram suas áreas calculadas antes da realização de cada ensaio. Em seguida, estes foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e imersos por 4 ou 24h nas respectivas soluções para a realização dos ensaios. Após os ensaios, os cupons foram retirados das soluções, lavados com água deionizada e álcool, secos com ar quente e pesados novamente na mesma balança, para obtenção da massa final. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$) e os testes foram conduzidos em duplicata.

A velocidade do processo corrosivo foi determinada a partir do cálculo da taxa de corrosão expressa em mm/ano, conforme apresentado na **Equação 9**:

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = \frac{(m_i - m_f) \times 87600}{A \times \rho \times t} \quad (9)$$

onde: m_i = massa do cupon antes da imersão, em g

m_f = massa do cupon após a imersão, em g

A = área superficial do cupon em, cm^2

ρ = densidade do aço-carbono, em g/cm^3

t = tempo de imersão, em h

constante de conversão para mm/ano = 87600

Com base nos valores das taxas de corrosão dos ensaios sem (branco) e com os extratos (ensaio), a eficiência de inibição (*E.I.*) foi obtida, utilizando a **Equação 10**.

$$EI(\%) = \frac{\text{taxa de corrosão (branco)} - \text{taxa de corrosão (ensaio)}}{\text{taxa de corrosão (branco)}} \times 100 \quad (10)$$

2.6 Análise de compostos fenólicos totais por espectrofotometria

A análise de compostos fenólicos totais presentes nos extratos foi realizada em triplicata de acordo com o método descrito por Singleton *et al.* (1999). Alíquotas de 200 µL dos extratos aquosos e alcoólicos, obtidos com 30 minutos de extração, foram transferidas para tubos de ensaio, seguido da adição de 1400 µL de água Milli-Q. Após homogeneização, foram adicionados 100 µL do reagente de Folin-Ciocalteu, com espera de 30 segundos e não mais que 8 minutos para adição de solução do Na₂CO₃ 20% m/v. A mistura foi, então, levada ao banho-maria por 30 minutos à temperatura de 40°C. A leitura das absorvâncias a 765nm foi realizada em leitor de microplacas Wallac 1420 Multilabel Counter (Perkin Elmer), mostrado na **Figura 11**. Análises apenas do solvente, nas mesmas condições (ensaio em branco), também foram realizadas. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG) por 100g de amostra.

Figura 11: Espectrofotômetro Wallac 1420 Multilabel Counter (Perkin Elmer)



A solução padrão de ácido gálico foi produzida pela pesagem de 0,01 g de ácido gálico e adição de 1,00 mL de etanol. A mistura foi avolumada com água mili-Q em balão de 10,00mL. A análise foi realizada por meio de construção da curva padrão com seis concentrações conhecidas de ácido gálico (50,100,150,250,500 e 650 µL, avolumadas a 10,00 mL com água mili-Q).

2.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de caracterizar morfológicamente o filme adsorvido na superfície do metal e sua homogeneidade, os corpos de prova que foram submetidos à imersão por 24h nas soluções ácidas contendo diferentes volumes dos extratos aquosos e alcoólicos dos chás verde e branco, foram observados superficialmente utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Adicionalmente, o cupon imerso na solução do branco (HCl 1 mol/L) pelo mesmo período, além do aço nu submetido apenas ao tratamento de superfície, também foram analisados para comparação. As medidas foram realizadas no microscópio Quanta 250 e voltagem de 15KV, pertencente ao Instituto de Física da UERJ.

Após a finalização da análise de IT, os corpos de prova foram lavados com água deionizada e álcool e secos com ar quente. Foram então fixados em um suporte metálico com fita autoadesiva de carbono e inseridos no microscópio, em condição de alto vácuo. A observação do filme adsorvido na superfície do aço carbono foi realizada apenas em modo de elétrons secundários (SE), com aumento de 100X e 2000X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Polarização Potenciodinâmica (PP)

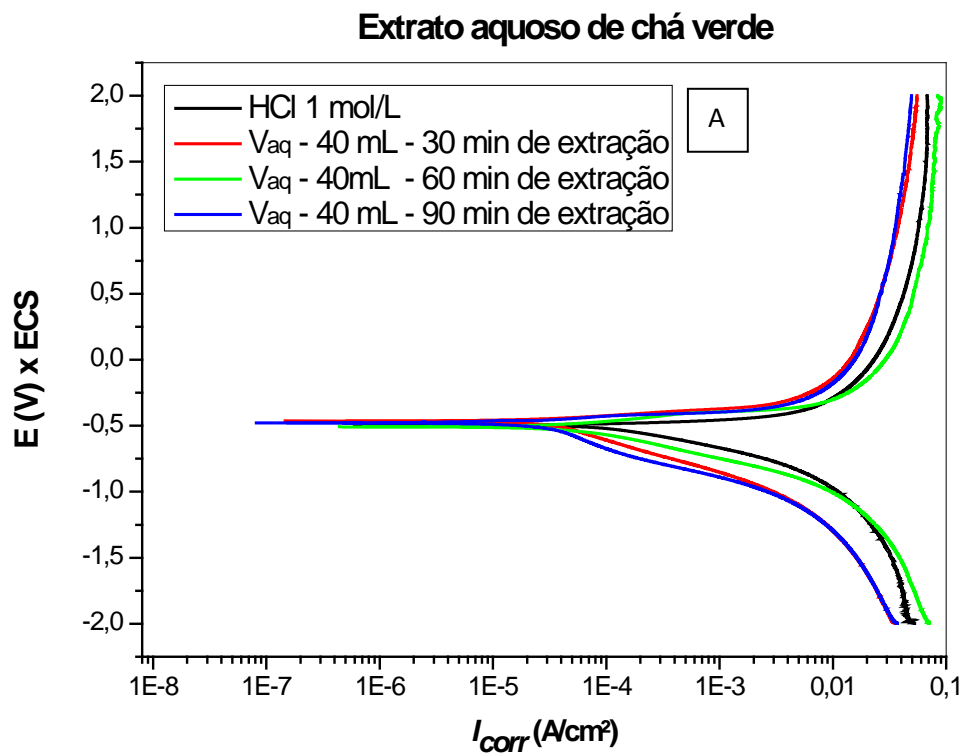
3.1.1 Ensaio Preliminares

Inicialmente, estudaram-se várias condições de tempo de extração (30, 60, 90 e 120) min para a obtenção de extratos aquosos e alcoólicos dos chás verde e branco. Em cada condição de extração, diferentes volumes de cada tipo de extrato foram adicionados à solução de HCl 1 mol/L e verificado seu efeito sobre o processo de corrosão do aço carbono neste meio, pela técnica de polarização potenciodinâmica (PP).

A **Figura 12** mostra algumas das curvas de PP, catódica e anódica, na solução de HCl 1 mol/L, na presença e ausência de extratos aquosos de chás verde e branco. As curvas de PP mostradas na **Figura 12** são representativas de todos os experimentos mostrados na **Tabela 4**. Todos os parâmetros obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, tais como potencial de corrosão (E_{corr}), constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c respectivamente) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), além dos valores de eficiência de inibição ($E.I.$), calculados pela **Equação 6**, para cada experimento, são apresentados nas **Tabelas 5 e 6**.

Observa-se através das curvas de PP do aço carbono da **Figura 12**, que não foram verificadas grandes diferenças nos perfis destas curvas na presença e na ausência dos extratos aquosos. Os resultados das **Tabelas 5 e 6** mostram que, independente do tipo de extrato aquoso de chá utilizado, há um decréscimo da I_{corr} quando os experimentos foram realizados na presença dos extratos aquosos, confirmando que estes atuam como inibidores de corrosão do aço em meio de HCl 1 mol/L.

Figura 12: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e na presença do inibidor extrato aquoso de chá verde (A) e chá branco (B). Velocidade de varredura = 1 mV/s.



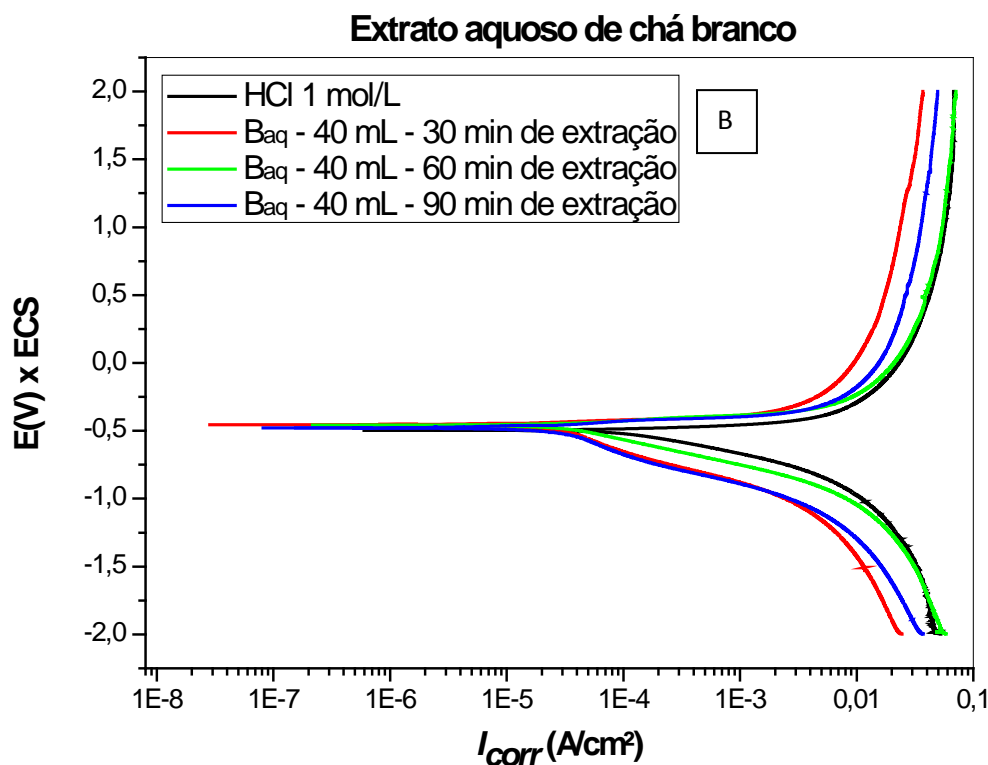


Tabela 5: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e na presença do extrato aquoso de chá verde, e *E.I.*

Experimento*	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	<i>E.I.</i> (%)
HCl 1mol/L	69,68	-496,71	129,82	32,62	-----
V _{aq} - 30 -1	14,91	-492,03	119,42	49,83	78,60
V _{aq} - 30 -5	19,80	-486,77	155,98	55,21	71,59
V _{aq} - 30 -10	7,85	-504,24	32,91	53,28	88,73
V _{aq} - 30 -30	9,016	-511,21	53,37	64,02	87,06
V _{aq} - 30 -40	6,49	-490,14	77,49	57,72	90,69
V _{aq} - 60 -1	15,47	-514,41	154,49	58,32	77,79
V _{aq} - 60 -5	14,07	-481,34	180,03	59,78	79,80
V _{aq} - 60 -10	11,12	-494,45	154,75	66,85	84,04
V _{aq} - 60 -30	8,84	-514,15	116,50	92,71	87,32
V _{aq} - 60 -40	13,27	-525,41	91,59	64,78	80,96
V _{aq} - 90 -1	31,06	-469,19	121,36	57,35	55,43
V _{aq} - 90 -5	15,84	-475,46	120,22	40,47	77,26
V _{aq} - 90 -10	9,28	-478,36	86,12	40,61	86,68
V _{aq} - 90 -30	15,01	-480,72	147,74	64,50	78,46
V _{aq} - 90 -40	7,22	-480,18	37,50	42,63	89,63
V _{aq} - 120 -1	14,32	-474,43	62,81	48,02	79,45
V _{aq} - 120 -5	15,72	-467,92	92,50	48,55	77,44
V _{aq} -120-10	15,86	-473,44	175,82	56,13	77,24
V _{aq} - 120 -30	32,22	-453,59	256,18	43,22	53,76

V _{aq} - 120 -40	29,79	-462,46	200,15	48,43	57,24
---------------------------	-------	---------	--------	-------	-------

*Legenda:

V_{aq}-Extrato aquoso de chá verde;

30, 60, 90 e 120 - correspondem ao tempo de extração do chá (em min),

1, 5, 10, 30 e 40 - correspondem aos volumes do extrato de chá (em mL).

As Tabelas 5 e 6 também mostram que, de uma maneira geral, o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos, com a adição do inibidor, se comparado ao potencial de corrosão do branco (HCl 1 mol/L). Contudo, não foram verificadas grandes diferenças nos E_{corr} na presença dos extratos aquoso quando comparado com o E_{corr} do ensaio em branco. Nota-se que a maior diferença entre os potenciais de corrosão do aço no HCl 1 mol/L (ensaio em branco) e do meio contendo o extrato aquoso de chá verde, na condição de 60 min de extração e 40 mL, foi próximo de -29 mV, enquanto que essa diferença para o extrato aquoso de chá branco na condição de 30 min de extração e 10 mL, foi próximo de -30 mV. Não há, portanto, uma variação maior que ± 85 mV do E_{corr} do aço na presença ou ausência dos extratos na solução ácida, o que indica a ação de ambos os extratos como inibidores mistos (MORAD *et al.*, 2006).

Tabela 6: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato aquoso de chá branco e *E.I.*

Experimento *	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	<i>E.I.</i> (%)
HCl 1 mol/L	69,68	-496,71	129,82	32,62	-----
B _{aq} - 30 -1	19,47	-450,15	114,44	43,59	72,06
B _{aq} - 30 -5	17,46	-512,86	158,46	81,73	74,94
B _{aq} - 30 -10	17,76	-525,83	129,59	87,61	74,51
B _{aq} - 30 -30	14,27	-482,18	168,66	86,75	79,52
B _{aq} - 30 -40	5,31	-467,39	69,81	39,68	92,37
B _{aq} - 60 -1	24,72	-503,20	76,50	52,29	64,52
B _{aq} - 60 -5	7,47	-489,05	42,72	42,10	89,28
B _{aq} - 60 -10	18,74	-458,72	128,53	43,89	73,10
B _{aq} - 60 -30	1,43	-523,21	79,99	77,05	97,94
B _{aq} - 60 -40	6,89	-463,06	60,47	39,90	90,11
B _{aq} - 90 -1	14,23	-478,09	48,60	49,17	79,55
B _{aq} - 90 -5	25,46	-479,77	136,46	56,23	63,46
B _{aq} - 90 -10	24,55	-490,54	94,89	62,73	64,77
B _{aq} - 90 -30	26,03	-477,47	164,93	51,47	62,65
B _{aq} - 90 -40	5,43	-458,11	28,82	32,49	92,21
B _{aq} - 120 -1	17,41	-466,74	58,69	54,98	75,01
B _{aq} - 120 -5	11,25	-511,13	101,29	75,19	83,85
B _{aq} - 120 -10	26,50	-463,28	166,62	64,66	61,97
B _{aq} - 120 -30	28,47	-449,95	181,76	41,59	59,15
B _{aq} - 120 -40	34,65	-459,90	153,37	42,10	50,27

*Legenda:

B_{aq} - Extrato aquoso de chá branco;

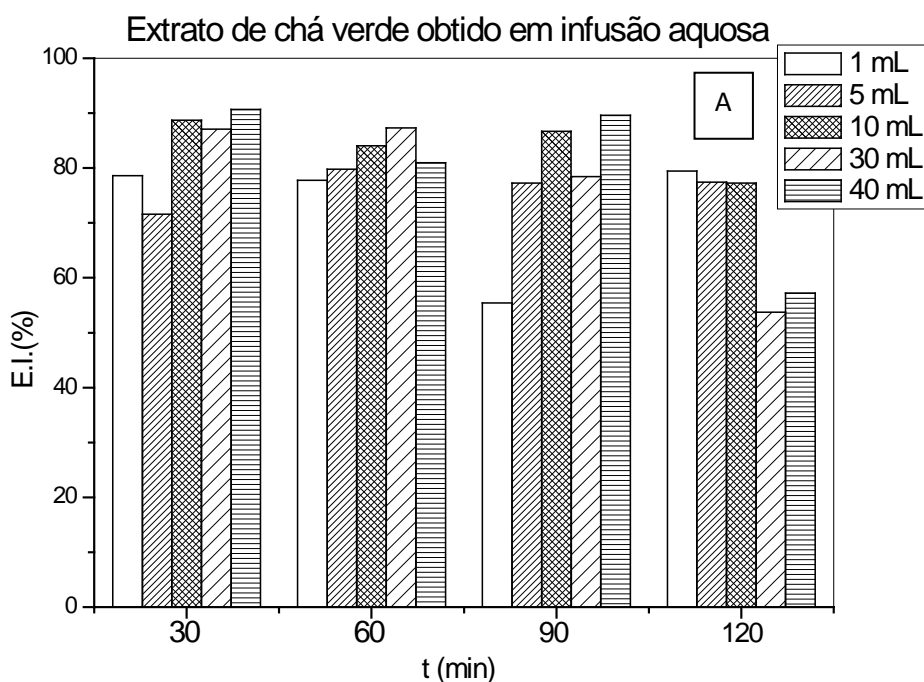
30, 60, 90 e 120 - correspondem ao tempo de extração do chá (em min),

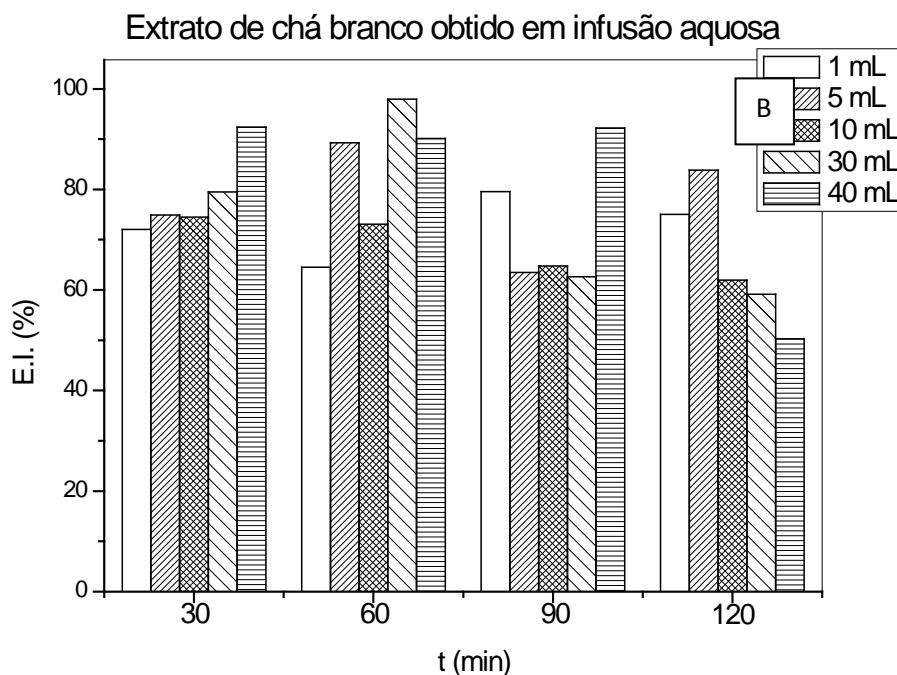
1, 5, 10, 30 e 40 - correspondem aos volumes do extrato de chá (em mL).

Analisando as curvas de PP para o aço nos meios contendo os extratos aquosos de chá verde e chá branco (**Figura 12**), nota-se que menores valores de densidade de corrente são obtidos quando comparado com o do branco, principalmente nos tempos de 30 min e 90 min. Sabe-se que os compostos fenólicos presentes no chá se adsorvem na superfície metálica através de pares de elétrons isolados dos átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, presentes na estrutura química, formando um filme aderente (EL-ETRE, 2007). Contudo, não foi verificada nesta dissertação uma variação direta dos respectivos parâmetros de Tafel nas Tabelas correspondentes, que pudesse comprovar esse processo.

Observa-se ainda uma tendência, não linear, de aumento da *E.I.* com o volume de extrato adicionado ao meio, para cada tempo de extração, exceto para 120 minutos. Esse comportamento pode ser verificado nas **Figuras 13A e 13B**, que apresentam os resultados de *E.I.* para os diferentes volumes de extratos aquosos dos chás verde e branco, respectivamente, para cada tempo de extração.

Figura 13: Eficiência de inibição (*E.I.*), a partir dos ensaios de PP do aço em HCl 1 mol/L, em diferentes volumes de extrato aquoso de chás verde (A) e branco (B), obtidos em diferentes tempos de extração.





Analisando a **Figura 13A**, tem-se uma tendência de aumento nos valores de *E.I.* em função do volume de extrato adicionado para cada tempo de extração, exceto em tempos longos de extração (120 min). Em relação à **Figura 13B**, nenhuma tendência poderá ser afirmada, pois um comportamento bem irregular para o extrato aquoso de chá branco foi obtido. Os melhores resultados, mostrados nas **Tabelas 5** e **6**, foram de 90,69% (30 min de extração e 40 mL de extrato) e 97,94% (60 min de extração e 30 mL) para os extratos de chá verde e chá branco, respectivamente.

Zimeri *et al.*, 1999 observaram em seus estudos, que o pH alcalino aumenta a oxidação das catequinas, fazendo com que estas se degradem. Além disso, a produção de compostos que podem sofrer degradação durante condições simples de processamento, como peróxido de hidrogênio, favorece as condições alcalinas, consequentemente alteram o pH.

Ortiz *et al.*, 2008 mantiveram em seus ensaios, umidade relativa abaixo de 43%. Essa degradação é associada a uma geração de atributos sensoriais negativos, como, cor, limitação das aplicações dos chás verde e branco, calor, entre outros.

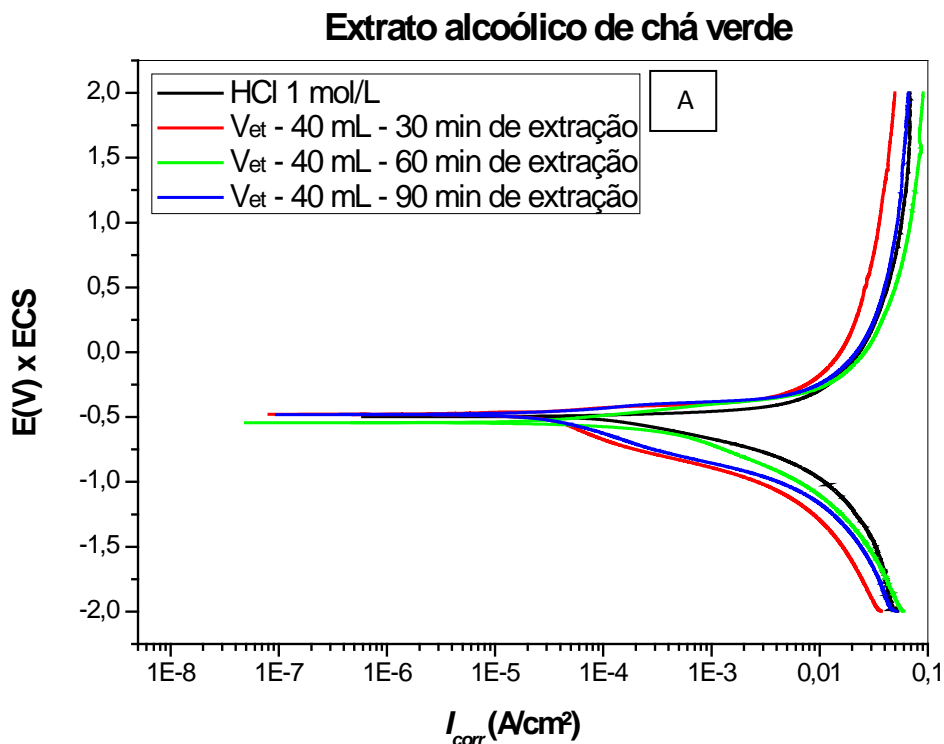
Estudos realizados por Cheong *et al.*, 2005 mostraram ainda que tempos longos de extração, geralmente a partir de 90 min, favoreceriam, especialmente no caso do chá branco, o aumento da eficiência da extração das catequinas.

No presente estudo o pH da solução não foi um fator relevante, nas medidas realizadas antes e após cada ensaio, pois não houve variação significativa. A média dos

valores de pH medidos antes da realização dos ensaios ficou, em torno de 2,10 e a média dos valores de pH medidos logo após o término dos ensaios, ficou, em torno 2,60. Por outro lado, como a temperatura de extração foi a mesma em todos os experimentos (100°C) em meio aquoso, um decréscimo mais acentuado da *E.I.* para 120 minutos de extração sugere que o aumento na eficiência de extração não correspondeu a uma melhoria na capacidade de inibição dos extratos aquosos, provavelmente porque esses dois parâmetros em conjunto (tempo e temperatura) podem ter contribuído para uma degradação das catequinas do chá.

A **Figura 14** mostra algumas das curvas de PP, catódica e anódica, na solução de HCl 1mol/L, na ausência e na presença de extratos alcoólicos de chás verde e branco, enquanto que os resultados obtidos a partir da extrapolação de Tafel são mostrados nas **Tabelas 7 e 8**.

Figura 14: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e na presença do inibidor extrato alcoólico de chás verde (A) e branco (B). Velocidade de varredura = 1 mV/s.



Extrato alcoólico de chá branco

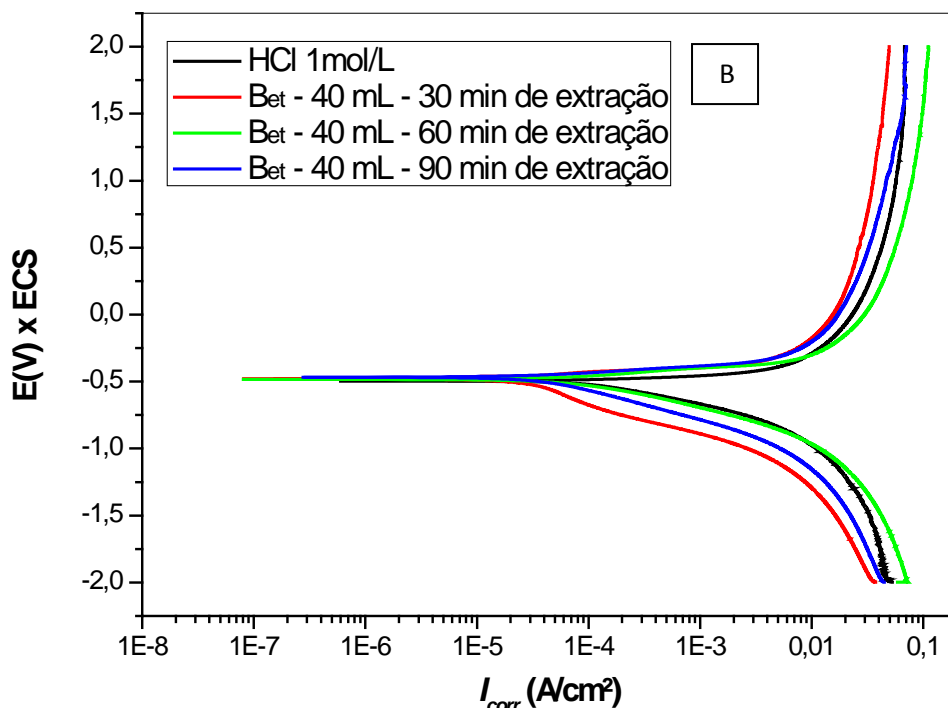


Tabela 7: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença do extrato alcoólico de chá verde e *E.I.*

Experimento *	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	<i>E.I.</i> (%)
HCl 1mol/L	69,68	-496,71	129,82	32,62	-----
V_{et} - 30 -1	18,54	-509,31	123,81	61,07	73,39
V_{et} - 30 -5	16,06	-498,47	126,16	59,71	76,94
V_{et} - 30 -10	12,30	-476,37	120,50	46,46	82,35
V_{et} - 30 -30	7,00	-496,29	134,36	74,06	89,94
V_{et} - 30 -40	7,15	-464,01	93,27	50,26	89,74
V_{et} - 60 -1	16,44	-471,81	46,96	35,88	76,41
V_{et} - 60 -5	22,22	-470,09	169,07	40,52	68,11
V_{et} - 60 -10	15,15	-465,54	140,42	47,45	78,25
V_{et} - 60 -30	12,19	-462,08	71,21	52,20	82,50
V_{et} - 60 -40	13,43	-458,03	185,14	58,01	80,73
V_{et} - 90 -1	23,53	-475,88	47,16	42,43	66,24
V_{et} - 90 -5	18,90	-474,99	77,25	47,07	72,88
V_{et} - 90 -10	13,56	-464,79	14,40	46,34	80,54
V_{et} - 90 -30	19,32	-461,36	110,57	44,57	72,27
V_{et} - 90 -40	8,78	-460,97	66,81	29,73	87,39
V_{et} - 120 -1	33,51	-458,57	60,55	32,99	51,90
V_{et} - 120 -5	18,58	-494,25	87,00	52,53	73,34
V_{et} - 120 -10	15,68	-462,27	77,50	44,35	77,49
V_{et} - 120 -30	17,96	-464,43	199,30	57,32	74,22

$V_{et} - 120 - 40$	17,54	-454,11	172,80	60,51	74,83
---------------------	-------	---------	--------	-------	-------

*Legenda:

V_{et} - Extrato alcoólico de chá verde;

30, 60, 90 e 120 - correspondem ao tempo de extração do chá (em min),

1, 5, 10, 30 e 40 - correspondem aos volumes do extrato de chá (em mL).

Analisando a **Figura14**, não são verificadas variações nos perfis das curvas de PP do aço carbono imerso em solução de HCl 1 mol/L, na ausência e na presença do inibidor extrato alcoólico de chás verde e branco. Similarmente aos extratos aquosos, isso indica que a presença dos extratos não alterou o mecanismo de corrosão do aço em HCl 1mol/L. Ainda assim, um deslocamento das curvas de PP para menores valores de densidade de corrente de corrosão pode ser observado, independente do extrato de chá utilizado. Os resultados de I_{corr} apresentados nas **Tabelas 7 e 8** corroboram estes resultados, pois mostram que há um decréscimo no valor desta variável, confirmando que os extratos alcoólicos testados atuam como inibidores de corrosão do aço neste meio.

Não é possível verificar diferenças significativas nos E_{corr} das curvas de PP da **Figura14**, com e sem a presença dos extratos alcoólicos, como também é mostrado nos valores dessa variável nas **Tabelas 7 e 8**. A maior diferença entre os valores de E_{corr} do aço imerso em HCl 1 mol/L (ensaio em branco) e o extrato alcoólico de chá verde foi próximo de +13 mV e entre o ensaio em branco e o extrato alcoólico de chá branco foi próximo de +56 mV. Essa diferença indica que esses extratos também agem como inibidores mistos, pois não houve uma diferença superior a ± 85 mV, conforme sugerido na literatura para a caracterização de inibidores catódicos ou anódicos (MORAD & DEAN, 2006)

Tabela 8: Resultados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel para os ensaios de PP do aço carbono realizados na ausência e presença dos extratos alcoólicos de chá branco e *E.I.*

Experimento *	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	<i>E.I.</i> (%)
HCl 1mol/L	69,68	-496,71	129,82	32,62	-----
$B_{et} - 30 - 1$	30,16	-495,09	77,20	53,68	56,72
$B_{et} - 30 - 5$	19,13	-551,98	45,93	51,97	72,54
$B_{et} - 30 - 10$	17,71	-455,94	24,07	40,41	74,58
$B_{et} - 30 - 30$	17,58	-472,26	125,18	47,96	74,77
$B_{et} - 30 - 40$	8,08	-463,37	41,91	33,14	88,40
$B_{et} - 60 - 1$	26,47	-508,46	98,32	73,96	62,01
$B_{et} - 60 - 5$	18,98	-483,70	144,23	58,19	72,76
$B_{et} - 60 - 10$	13,59	-482,58	74,88	51,10	80,49

B _{et} - 60 -30	21,47	-479,07	70,59	49,06	69,19
B _{et} - 60 -40	22,35	-542,80	68,73	84,50	67,92
B _{et} - 90 -1	30,20	-491,62	51,85	35,27	56,66
B _{et} - 90 -5	19,48	-486,52	59,90	36,77	72,04
B _{et} - 90 -10	21,88	-510,75	75,53	48,05	68,60
B _{et} - 90 -30	23,40	-467,89	155,67	57,29	66,42
B _{et} - 90 -40	13,17	-483,69	61,14	47,32	81,09
B _{et} - 120 -1	30,54	-512,56	72,65	49,24	56,18
B _{et} - 120 -5	28,43	-460,87	79,15	42,75	59,20
B _{et} - 120 -10	27,96	-465,75	106,53	39,87	59,87
B _{et} - 120 -30	11,67	-453,60	68,31	50,42	83,52
B _{et} - 120 -40	12,68	-455,87	83,32	43,14	81,80

*Legenda:

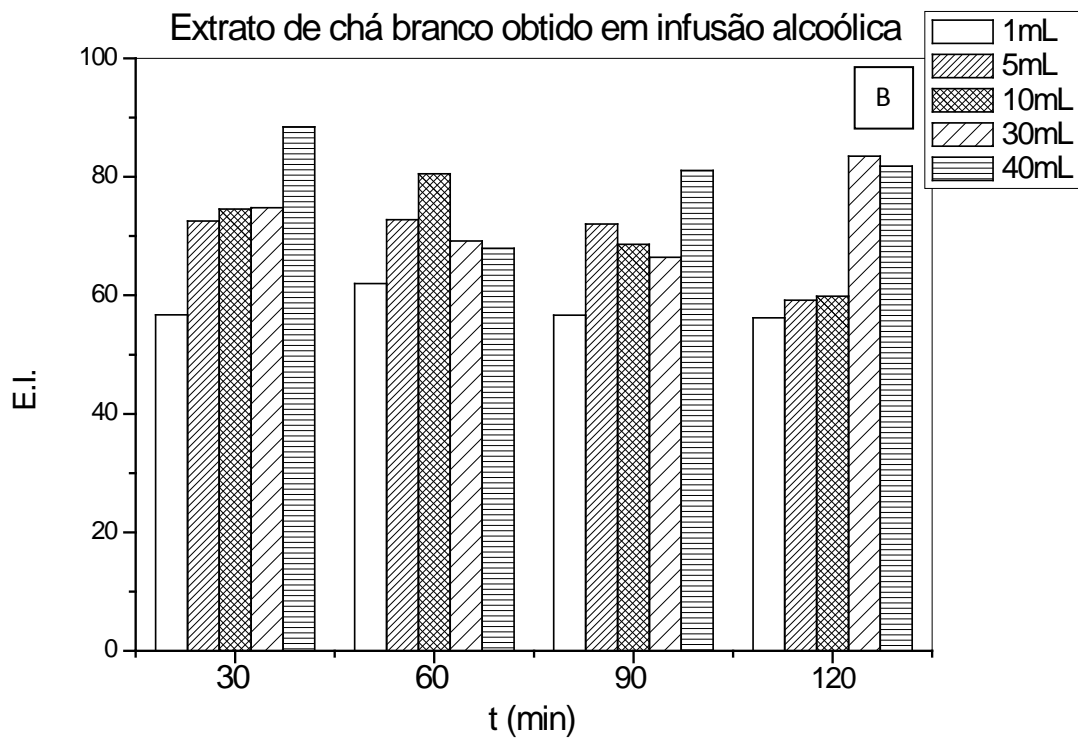
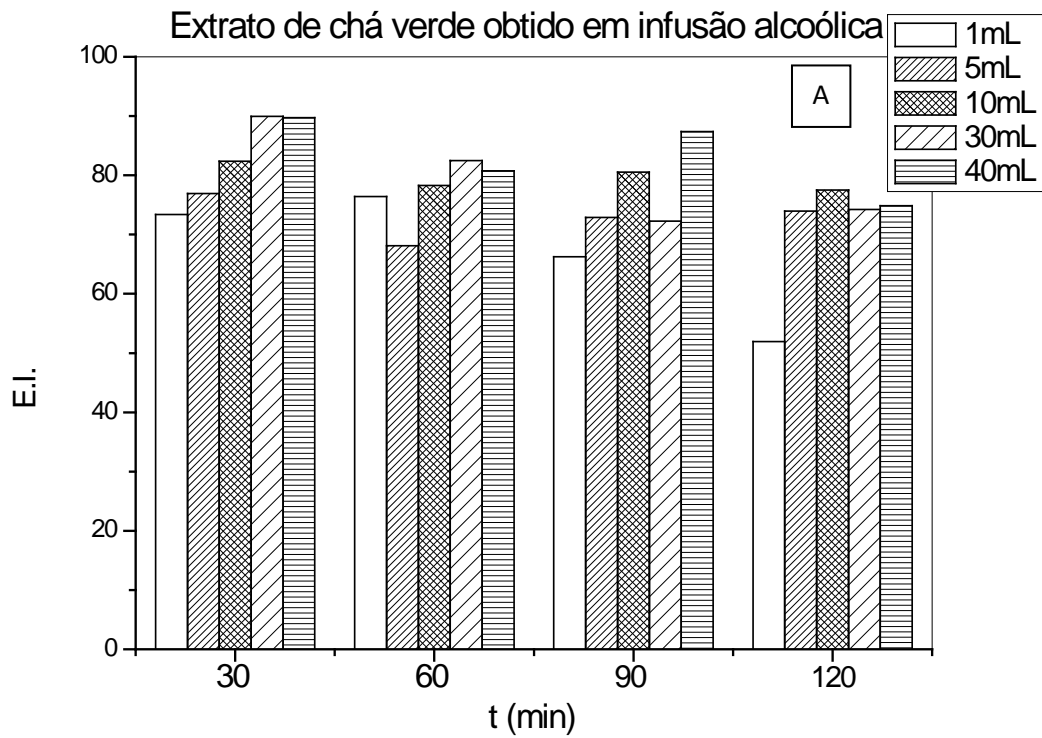
B_{et} - Extrato alcoólico de chá branco;

30, 60, 90 e 120 - correspondem ao tempo de extração do chá (em min),

1, 5, 10, 30 e 40 - correspondem aos volumes do extrato de chá (em mL).

Os dados de *E.I.* apresentados nas **Tabelas 7 e 8** são mais bem visualizados nas **Figuras 15A e 15B**, que mostram como os diversos volumes de extratos alcoólicos de chás verde e branco, respectivamente, obtidos para diferentes tempos de extração, adicionados à solução de HCl 1mol/L, influenciam a eficiência de inibição. Observa-se, na **Figura 15A**, que as condições de 30 mL e 40 mL de extrato alcoólico de chá verde no tempo de extração de 30 min, forneceram maiores valores de *E.I.*, sendo 89,94% e 89,74%, respectivamente. Por outro lado, os efeitos dos diferentes volumes dos extratos alcoólicos de chá branco nos valores de *E.I.* são bem semelhantes àqueles verificados para os extratos aquosos desse chá, isto é, uma tendência de aumento da variável estudada para maiores volumes de extratos, com exceção do tempo de 120 minutos. Essa tendência também é observada para os extratos aquosos e alcoólicos de chá verde. O maior valor de *E.I.* alcançado para o extrato alcoólico de chá branco foi obtido na condição de 30 minutos de extração, com adição de 40 mL de extrato à solução de HCl 1mol/L, sendo 88,40%.

Figura 15: Eficiência de inibição (*E.I.*), a partir dos ensaios de PP do aço em HCl 1 mol/L, em diferentes volumes de extrato alcoólico de chás verde (A) e branco (B), obtidos em diferentes tempos de extração.



Nota-se ainda que, ao comparar o tipo de chá (verde e branco), maiores valores de *E.I.* foram obtidos em meio aquoso, onde para o chá branco aquoso, na condição de 60 min de extração e 30 mL de extrato, obteve-se um valor de *E.I.* de 97,94% e para o

chá verde aquoso, na condição de 30 min de extração e 40 mL de extrato, obteve-se um valor de *E.I.* de 90,69%. Ao comparar o meio de extração (aquoso e alcoólico), observa-se que maiores valores de *E.I.* são obtidos para o chá verde. Em relação ao meio aquoso, o extrato de chá verde, na condição de 30 min de extração e 40 mL, o maior valor de *E.I.* foi de 90,69%. Já para o meio alcoólico, na mesma condição do meio aquoso, o valor de *E.I.* foi de 89,74%.

Avaliando o efeito do tempo de extração, de uma maneira geral, é possível observar nas **Tabelas 5 a 8**, que a *E.I.* é dependente do tempo de extração, ou seja, tempos menores de extração (nesse caso, 30 min), fornecem maiores valores de *E.I.*

Em relação ao volume adicionado em cada condição, nota-se uma irregularidade em alguns ensaios, ou seja, o aumento do volume faz oscilar os valores de *E.I.*. Destacam-se os valores de maior *E.I.* nas seguintes condições: 30 min de extração para o extrato verde aquoso, 60 min de extração para o extrato branco aquoso, 30 min de extração para o extrato verde alcoólico e 30 min de extração para o extrato branco alcoólico.

Os resultados iniciais de PP não forneceram nenhuma tendência significativa quanto à obtenção de maiores valores de *E.I.* e menores valores de I_{corr} . Devido a esse fato, empregou-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central para avaliar se os parâmetros (volume e tempo) poderiam ter efeitos significativos sobre as variáveis estudadas (*E.I.* e I_{corr}). Assim, os resultados deste planejamento, para cada tipo de chá e para cada solvente de extração utilizado, são apresentados e discutidos a seguir.

3.1.2 Planejamento de Experimentos

A **Tabela 9** apresenta os resultados da matriz de planejamento anteriormente mostrada no capítulo 5 (Materiais e Métodos) desta dissertação, para os extratos aquosos de chás verde e branco.

Tabela 9: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de I_{corr} e *E.I.*, para os extratos aquosos de chás verde e branco.

Experimento	Valores codificados		Valores Reais		I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>E.I.</i> (%)
	V	t	V (mL)	t (min)		
-----					-----	-----

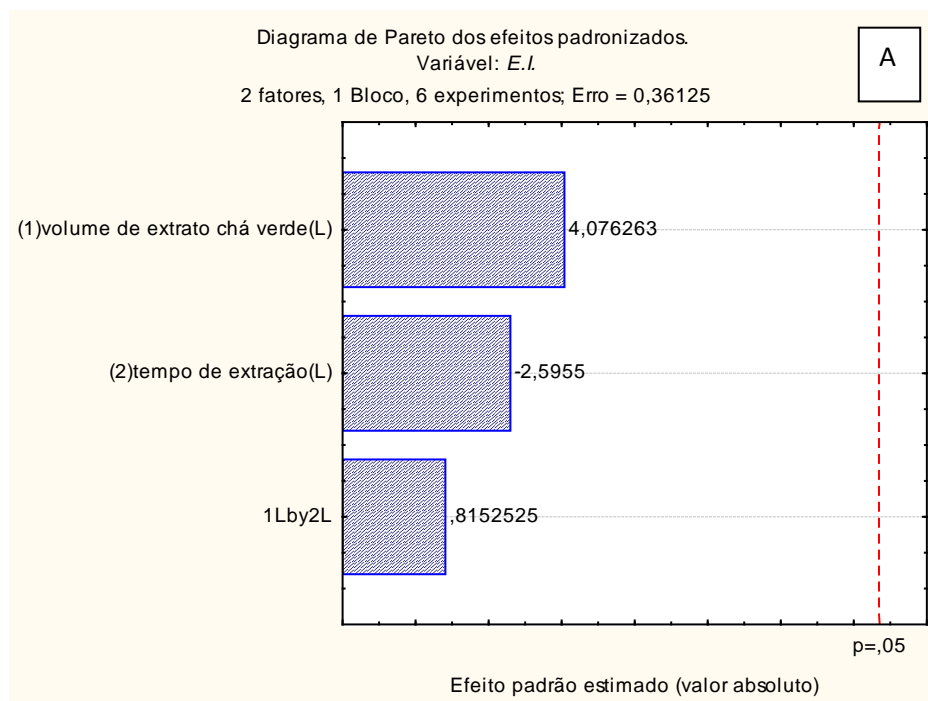
Chá verde aquoso

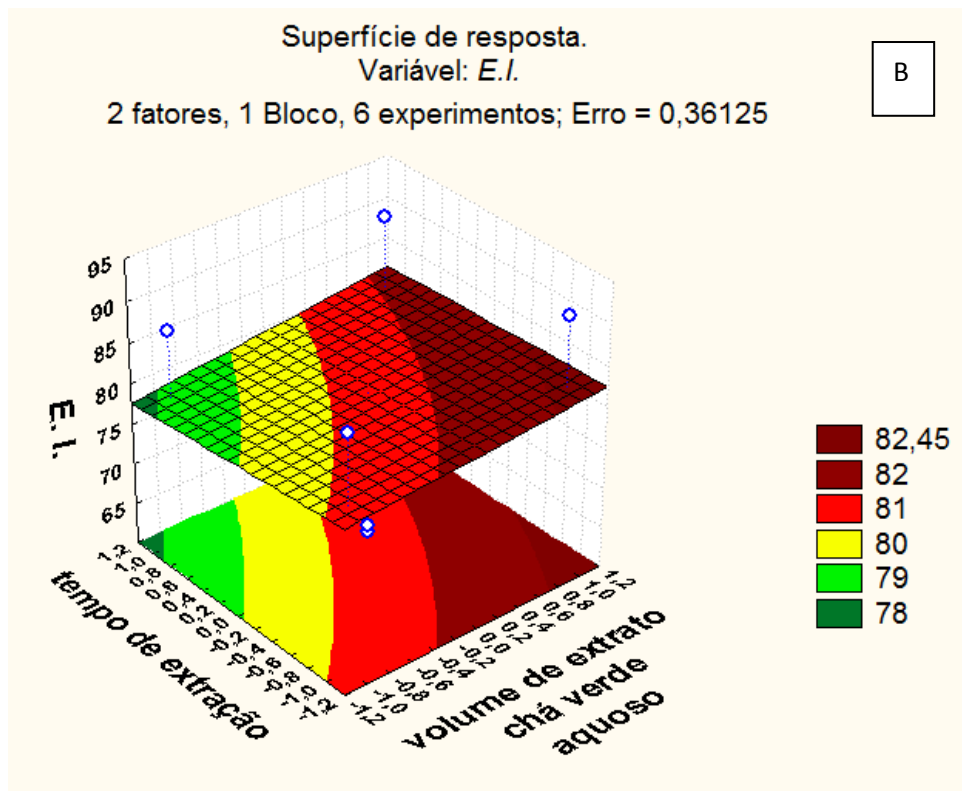
1	-1	1	10	90	9,28	86,68
2	1	1	40	90	7,22	89,62
3	-1	-1	10	30	7,85	88,73
4	1	-1	40	30	6,49	90,69
5	0	0	25	60	25,83	62,93
6	0	0	25	60	25,24	63,78
7	0	0	25	60	24,02	65,53
Chá branco aquoso						
1	-1	1	10	90	24,55	64,77
2	1	1	40	90	5,43	92,20
3	-1	-1	10	30	17,76	74,51
4	1	-1	40	30	5,31	92,37
5	0	0	25	60	19,16	72,49
6	0	0	25	60	19,08	72,66
7	0	0	25	60	18,07	74,07

3.1.2.1 Extrato aquoso de chá verde

Adicionalmente, as **Figuras 16 e 17** mostram os diagramas de Pareto e as superfícies de resposta referentes aos efeitos dos parâmetros V e t para, respectivamente, os extratos aquosos de chás verde e branco nas variáveis $E.I.$ e eI_{corr} .

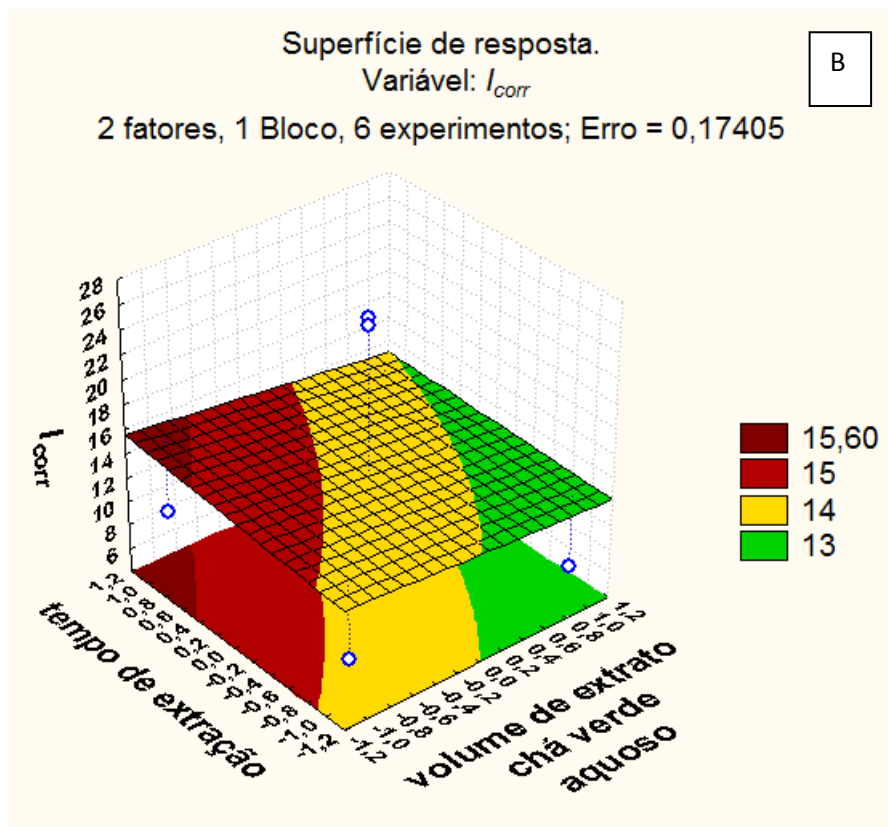
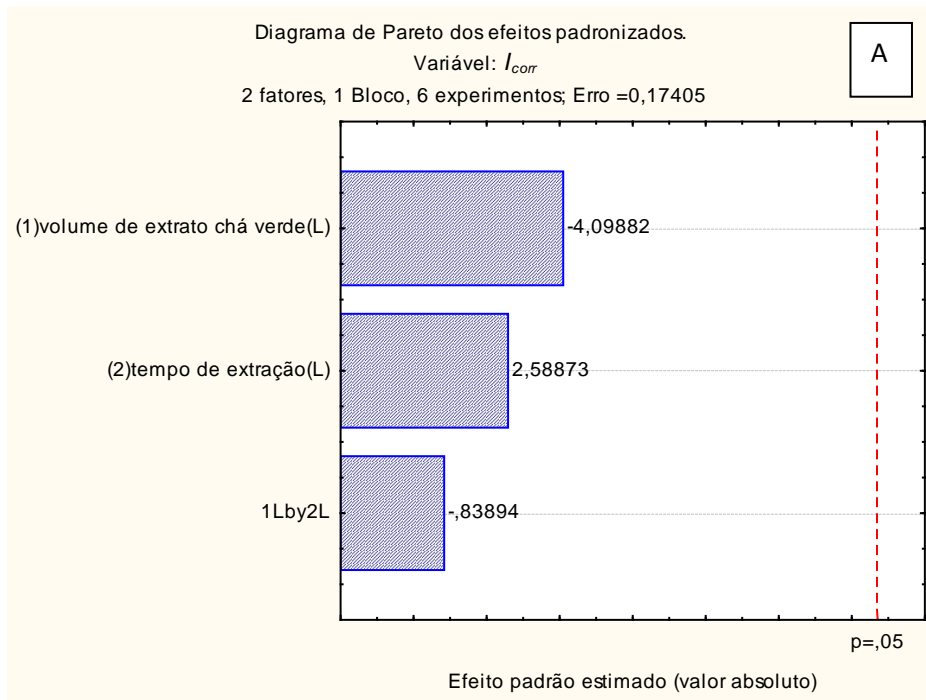
Figura 16: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: $E.I.$





Analisando o diagrama de Pareto da **Figura 16A**, nota-se que com 95% de confiança, nenhum dos parâmetros avaliados foi estatisticamente significativo na variável estudada *E.I.* A superfície de resposta da **Figura 16B** comprova este comportamento. Comportamento semelhante foi verificado para a variável I_{corr} , não havendo influência significativamente estatística dos parâmetros *V* e *t* nesta variável, conforme mostra o diagrama de Pareto da **Figura 17A**. Uma tendência não significativa de menores I_{corr} é observada para menores valores de *t* e maiores valores de *V*, indicando que estas condições contribuiriam para um decréscimo na corrosão do aço (**Figura 17B**).

Figura 17: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: I_{corr}



A Tabela 9 mostra que ao comparar um mesmo t (90 min ou 30 min), e aumentar o volume de extrato (10 mL para 40 mL), ou manter um mesmo volume e diminuir o t , obtém-se um ligeiro aumento de $E.I.$ e o decréscimo de I_{corr} . É interessante notar ainda

que os piores resultados, ou seja, menores valores de $E.I.$ e maiores valores de I_{corr} foram obtidos no ponto central.

Embora os parâmetros estudados (V e t) não apresentem influência estatística sobre $E.I.$ e I_{corr} para os extratos aquosos de chá verde, é interessante notar que os maiores valores de $E.I.$ (90,70% e 89,93%) foram obtidos para 30 min de extração e 40 mL de extrato; 90 min de extração e 40 mL de extrato, respectivamente.

Em função de os resultados não serem significativos, é necessário que um novo planejamento de experimentos seja estabelecido, a fim de encontrar condições que confirmem as tendências aqui indicadas.

3.1.2.2 Extrato aquoso de chá branco

Os resultados dos efeitos de V e t sobre $E.I.$ e I_{corr} , para o extrato aquoso de chá branco, são apresentados, respectivamente, nas **Figuras 18** e **19**. Ao contrário do que foi verificado para o extrato aquoso de chá verde, os diagramas de Pareto (**Figuras 18A** e **19A**) mostram, com 95% de confiança, que as variáveis analisadas foram influenciadas pelos parâmetros investigados, V e t , bem como pela interação entre eles (Vt).

Enquanto os efeitos de V e da interação entre V e t são positivos para $E.I.$, estes parâmetros atuam de forma negativa para I_{corr} . Logo, espera-se que valores maiores de $E.I.$ sejam alcançados com o aumento de V e o aumento da interação entre os parâmetros V e t , conseqüentemente estes parâmetros irão atuar diminuindo o valor de I_{corr} . O inverso é observado para o parâmetro t , que atua negativamente para $E.I.$, ou seja, maiores valores de $E.I.$ são obtidos em menores tempos de extração, e de forma positiva para I_{corr} , onde menores tempos de extração, fornecem menores resultados de I_{corr} . Esse comportamento inverso era esperado, pois maiores valores de $E.I.$ são obtidos para menores valores de I_{corr} .

A maior influência foi verificada para o parâmetro V , tanto para $E.I.$ ($p < 0,0032$) quanto para I_{corr} ($p < 0,0023$), conforme também é possível evidenciar pelas respectivas superfícies de resposta (**Figuras 18B** e **19B**) e pelas equações dos modelos relacionados a cada variável (**Equações 11** e **12**). Observa-se que, de modo geral, que as superfícies de respostas indicam que maiores valores de $E.I.$ e menores valores de I_{corr} são obtidos quando maiores volumes de extrato são adicionados à solução ácida e menores tempos de extração são utilizados.

Figura 18: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: $E.I.$

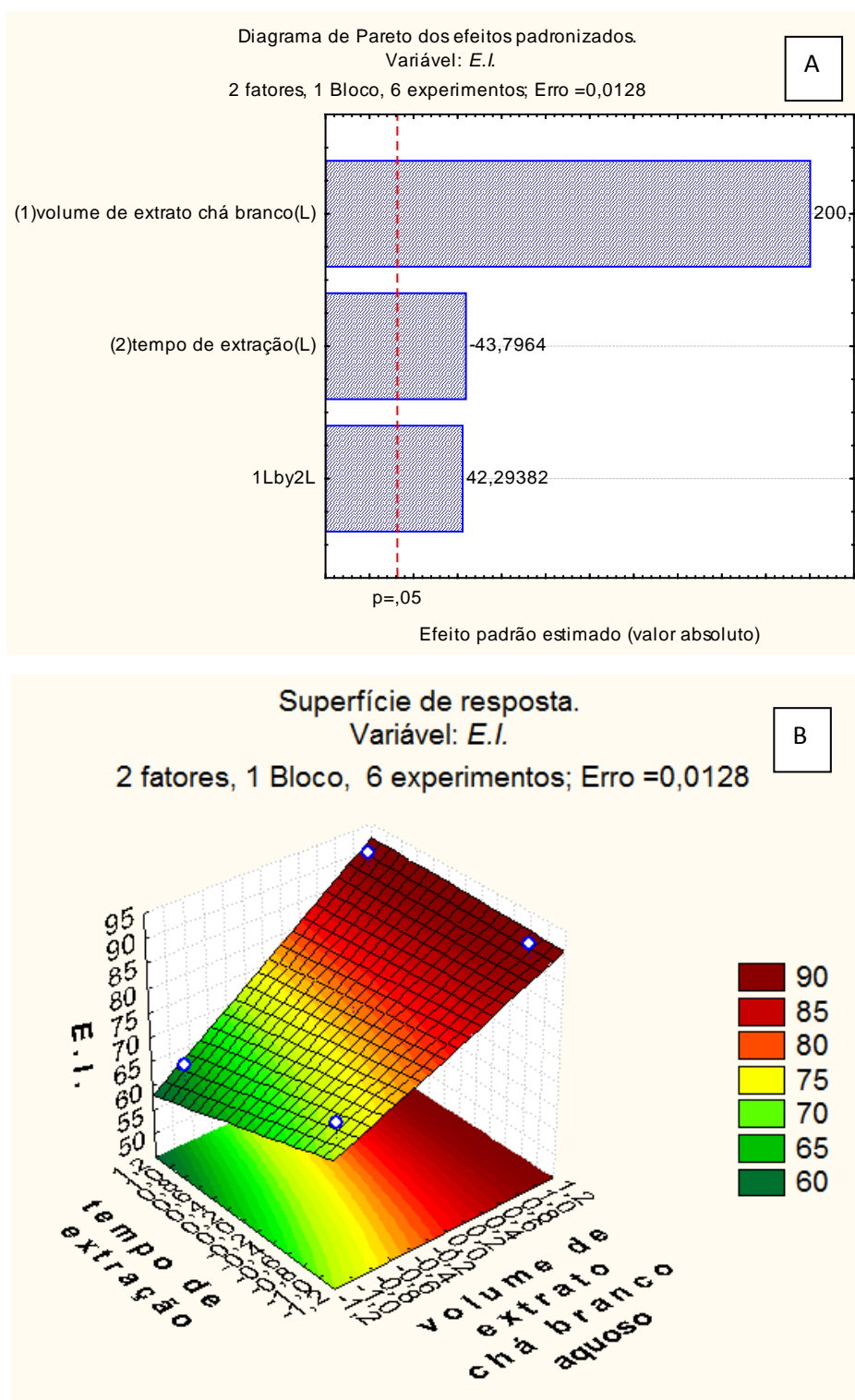
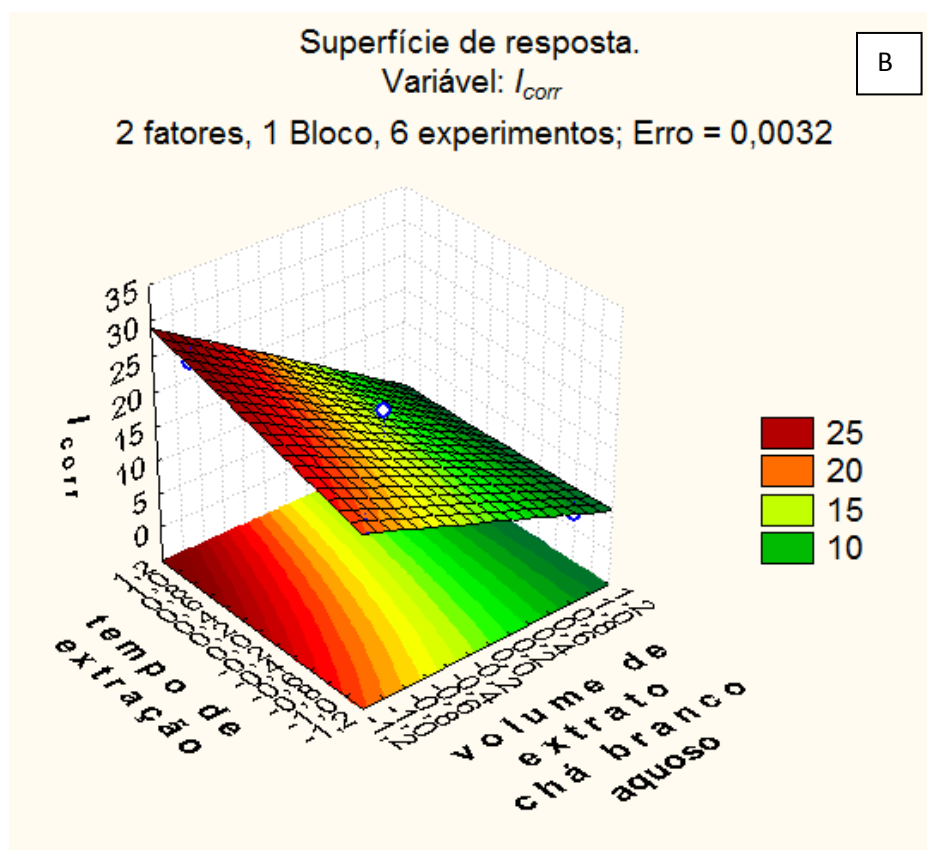
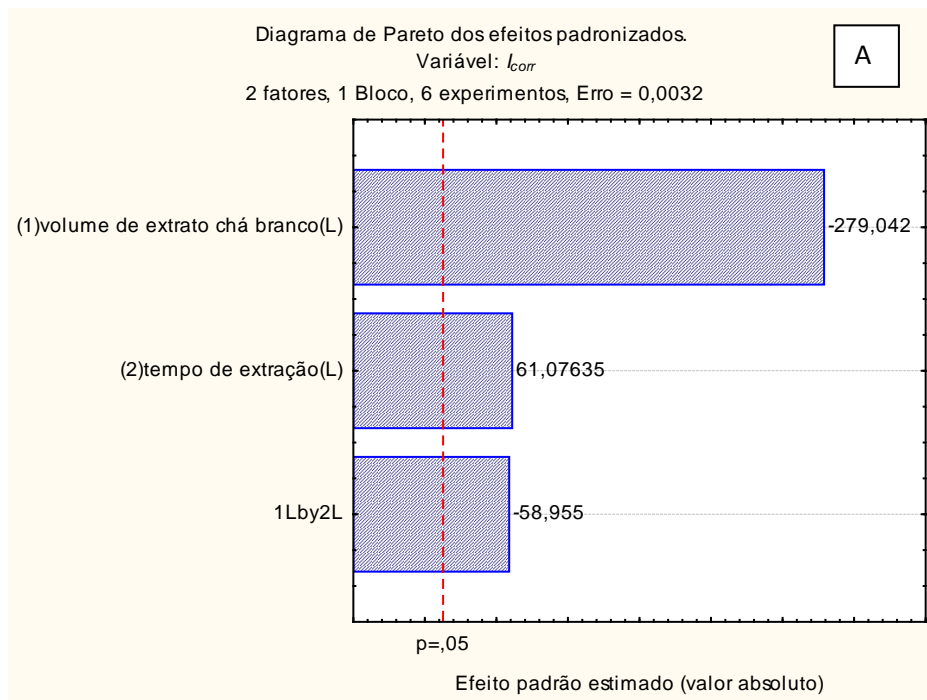


Figura 19: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: I_{corr}



$$E.I. = 78,17 + 11,32 V - 2,48 t + 2,39 Vt \quad (11)$$

$$I_{corr} = 15,21 - 7,89V + 1,73 t - 1,67 Vt \quad (12)$$

É interessante notar que o comportamento observado para as variáveis estudadas quando o extrato de chá branco está presente no meio ácido é similar àquele que foi verificado, embora não significativamente, para o mesmo meio contendo extrato de chá verde. Assim, como mostrado na **Tabela 9**, um aumento no volume de extrato adicionado (de 10 mL para 30 mL), para um mesmo valor de tempo de extração, seja de 90 min ou 30 min, causa um aumento de $E.I.$ e um decréscimo de I_{corr} . Resultados similares podem ser notados para um mesmo valor de V e um decréscimo em t . Desse modo, segundo os ensaios de PP, é possível sugerir que, para os extratos aquosos dos chás verde e branco de *Camellia sinensis* atuarem como eficientes inibidores de corrosão do aço carbono em meio de HCl 1 mol/L é necessário que o tempo de extração seja pequeno e o volume de extrato adicionado ao meio ácido seja relativamente grande, neste caso, 40 mL. Contudo, não há diferenças significativas entre os resultados apresentados para os chás verde e branco aquosos, indicando que ambos poderiam ser igualmente usados como inibidores de corrosão do aço no meio em questão.

A **Tabela 10** apresenta os resultados da matriz de planejamento anteriormente mostrada no capítulo 5 (Materiais e Métodos) desta dissertação, para os extratos alcoólicos de chás verde e branco. Os diagramas de Pareto e as superfícies de resposta, de chás verde e branco nas variáveis $E.I.$ e I_{corr} são apresentados nas **Figuras 20 à 23**. Os resultados comparativos das matrizes de planejamento (**Tabelas 9 e 10**) mostram que não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os extratos aquosos e alcoólicos para nenhum dos dois chás estudados. Esperava-se que, para o meio alcoólico, melhores resultados (maiores valores de $E.I.$) fossem obtidos para o chá branco, pois conforme já sugerido, o chá branco é menos processado e devido a esse fator, menor é a degradação das catequinas. Além disso, há também o fato do extrato ter sido obtido em uma temperatura relativamente baixa, 60°C, enquanto para os extratos aquosos a temperatura utilizada foi de 100°C, o que poderia também causar menor degradação nas catequinas. Segundo WANG *et al.*, 2008; ZIMERI & TONG, 1999; KOMATSU *et al.*, 1992; WANG *et al.*, 2006, a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, seguindo uma relação de Arrhenius, que é típico de degradação de catequinas.

Tabela 10: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de I_{corr} e $E.I.$ para os extratos alcoólicos de chás verde e branco.

Experimento	Valores codificados		Valores Reais		I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E.I.$ (%)
	V	t	V (mL)	T (min)		
Chá verde alcoólico						
1	-1	1	10	90	13,56	80,54
2	1	1	40	90	8,78	87,39
3	-1	-1	10	30	12,30	82,35
4	1	-1	40	30	7,15	89,74
5	0	0	25	60	17,54	74,82
6	0	0	25	60	16,15	76,82
7	0	0	25	60	15,63	77,55
Chá branco alcoólico						
1	-1	1	10	90	21,88	68,59
2	1	1	40	90	13,17	81,09
3	-1	-1	10	30	17,17	74,58
4	1	-1	40	30	8,08	88,39
5	0	0	25	60	16,48	76,33
6	0	0	25	60	19,68	71,75
7	0	0	25	60	16,64	76,10

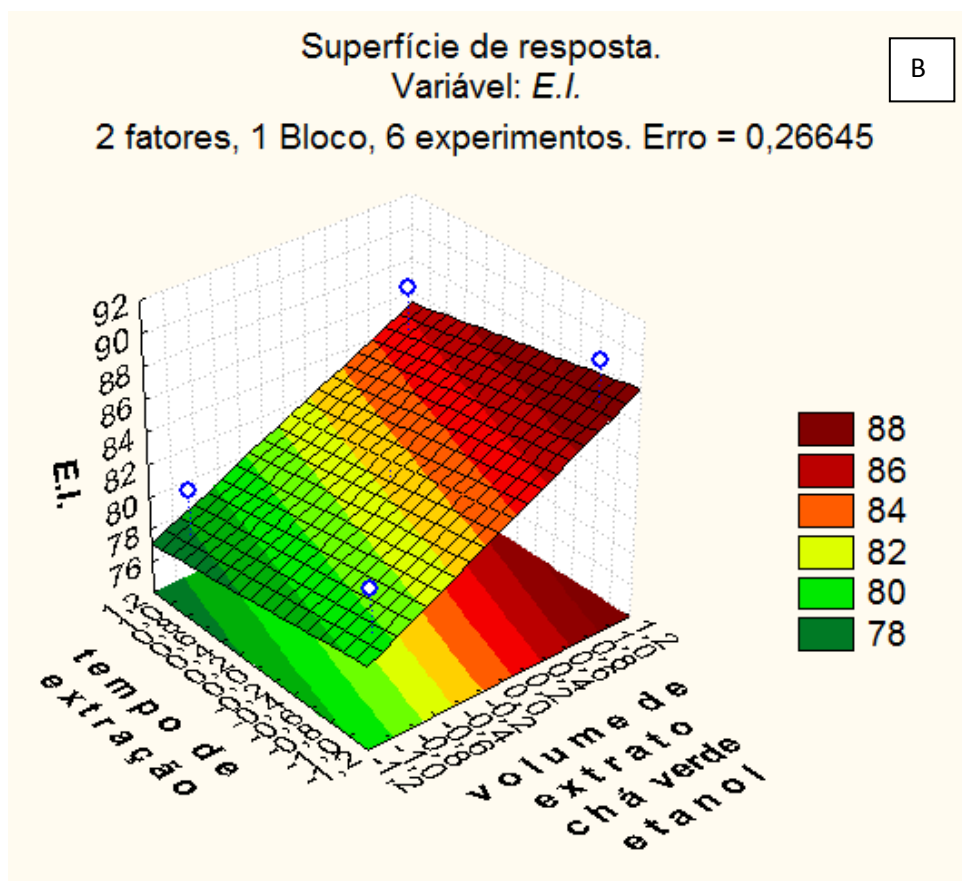
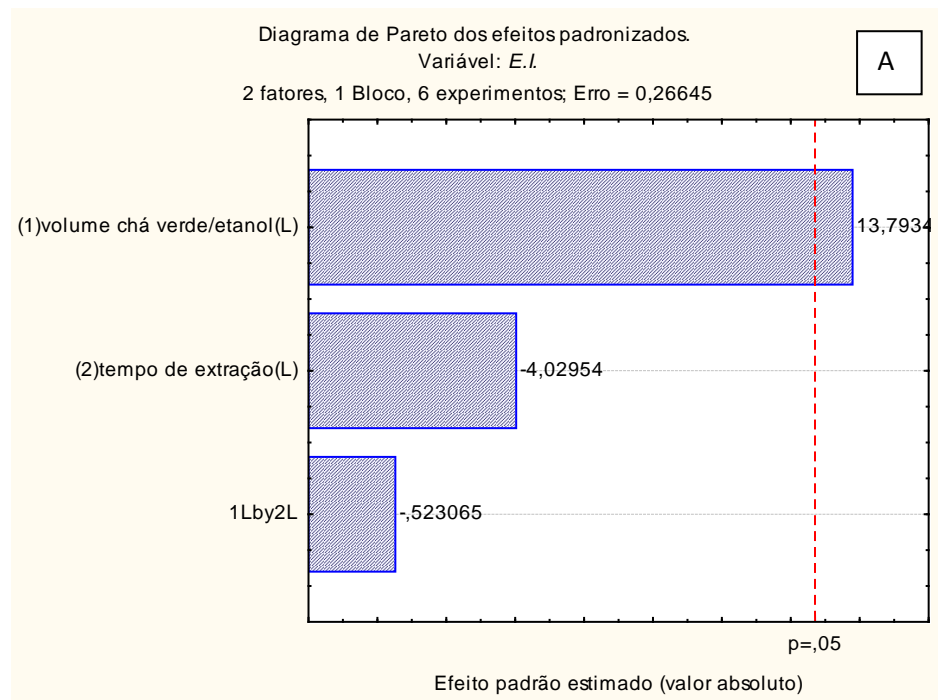
3.1.2.3 Extrato alcoólico de chá verde

O diagrama de Pareto da **Figura 20A** mostra, com 95% de confiança, que somente o parâmetro V influencia de forma significativa ($p < 0,046$) positiva a $E.I.$ Essa influência pode ser claramente notada na superfície de resposta da **Figura 20B**, bem como na **Equação 13**, indicando que um aumento deste parâmetro causaria elevação da variável estudada. O decréscimo de t, também poderia afetar o valor final de $E.I.$, embora essa tendência não seja significativa.

$$E.I. = 82,40 + 3,56 V(13)$$

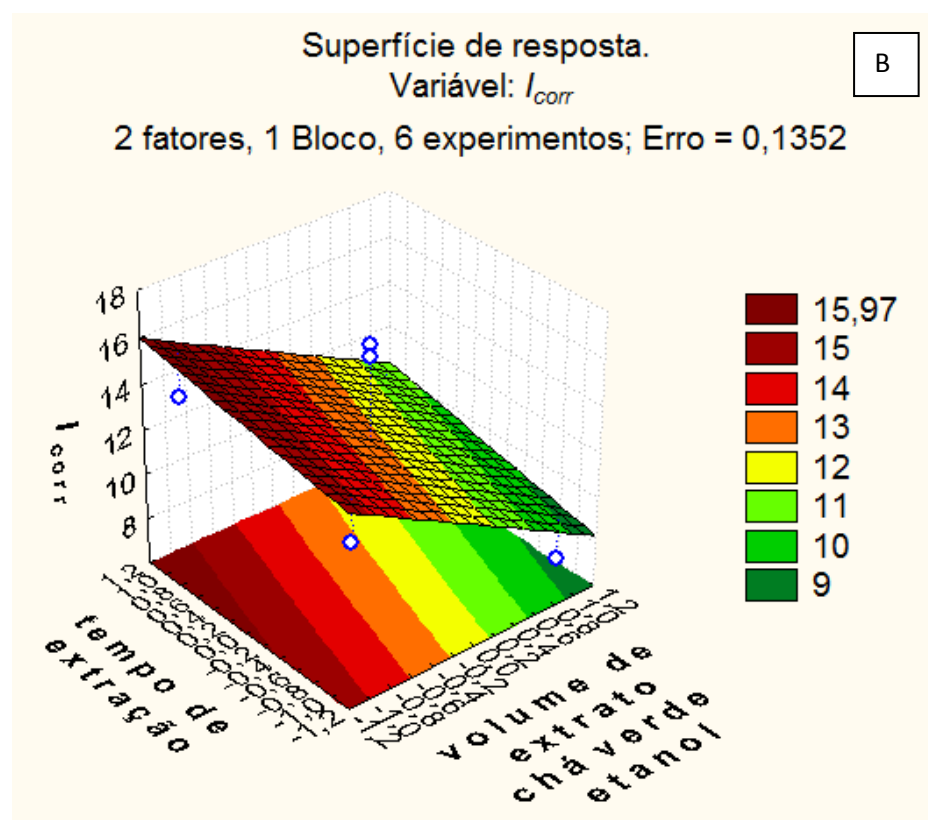
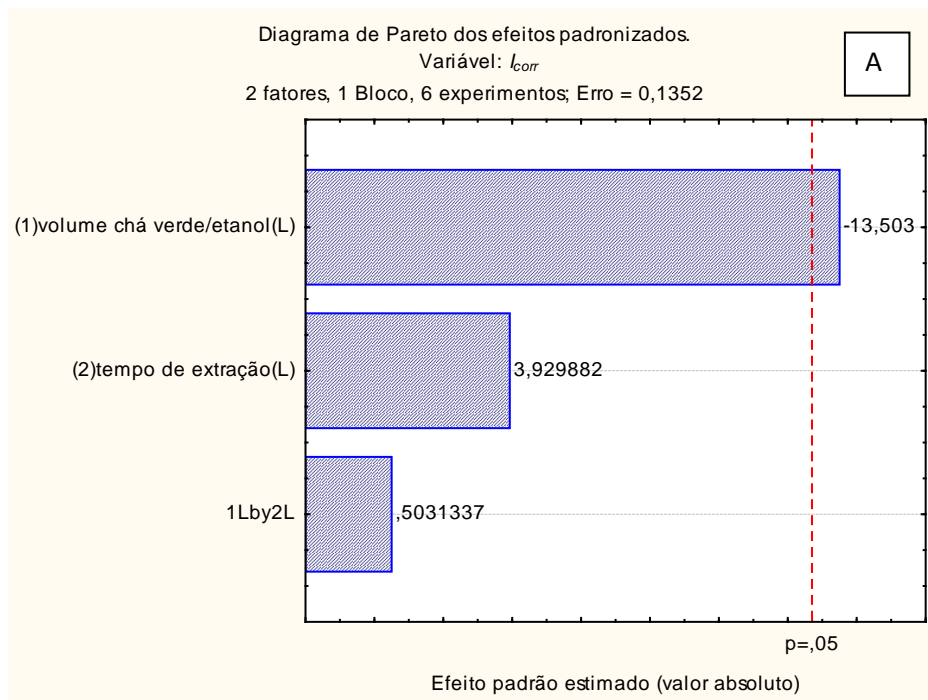
Na **Figura 21A**, observa-se que a influência significativa do parâmetro V ($p < 0,047$) ocorre de forma negativa, indicando que menores valores de I_{corr} e, conseqüentemente, um decréscimo na corrosão do aço serão obtidos quando maiores volumes desse extrato forem empregados. A **Equação 14** e a superfície de resposta da **Figura 21B** também mostram esse resultado. Essa figura também mostra a tendência não significativa de decréscimo em I_{corr} em menores tempos de extração.

Figura 20: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: $E.I.$



$$I_{corr} = 12,26 - 2,48 V \quad (14)$$

Figura 21: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: I_{corr} .

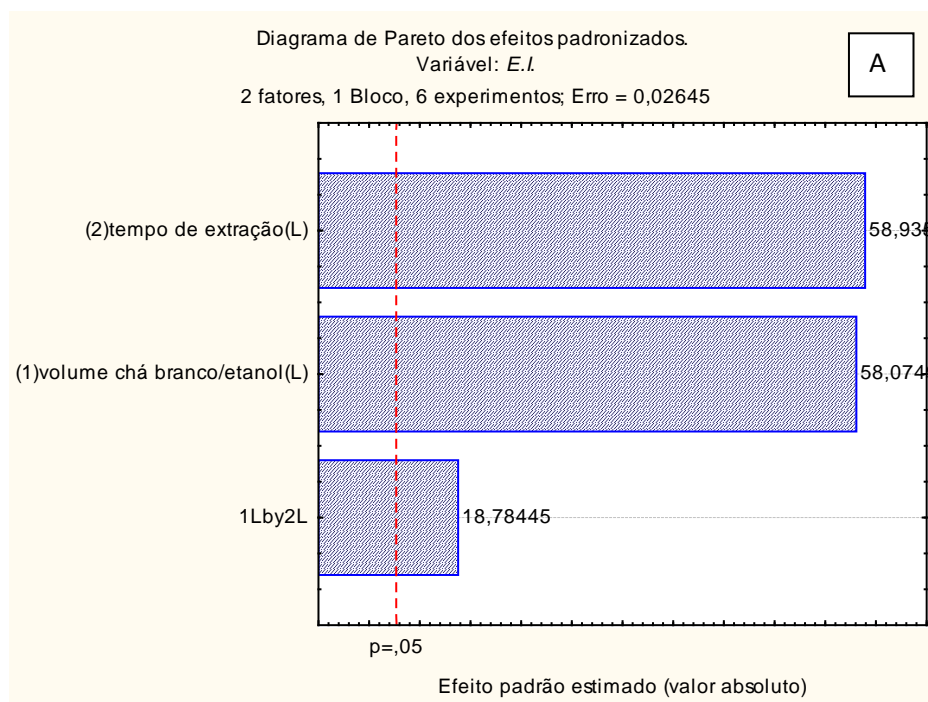


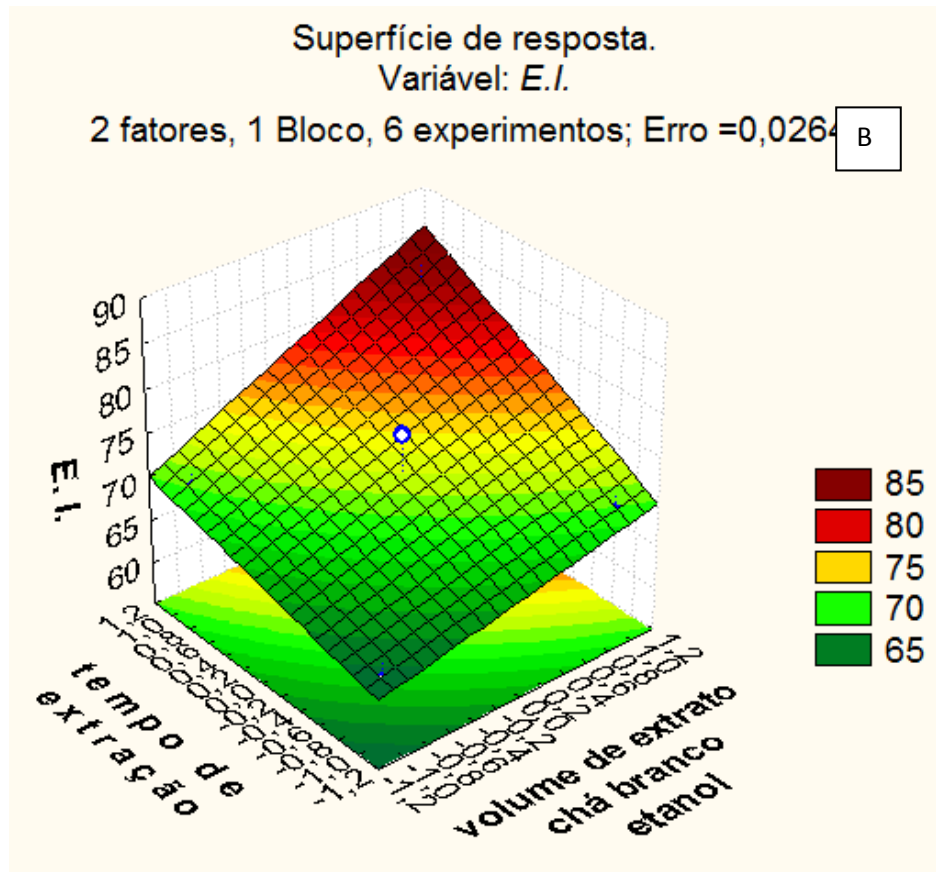
3.1.2.4 Extrato alcoólico de chá branco

Os resultados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para o extrato alcoólico de chá branco mostram que a interferência dos parâmetros investigados (V e t) nas variáveis $E.I.$ e I_{corr} (**Figuras 22 e 23**, respectivamente) nestas condições é similar

àquela verificada para o extrato aquoso de chá branco, havendo influência significativa de todos os parâmetros estudados, assim como a interação entre eles ($p < 0,011$, $p < 0,011$ e $p < 0,033$, respectivamente para V, t e Vt).

Figura 22: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: *E.I.*

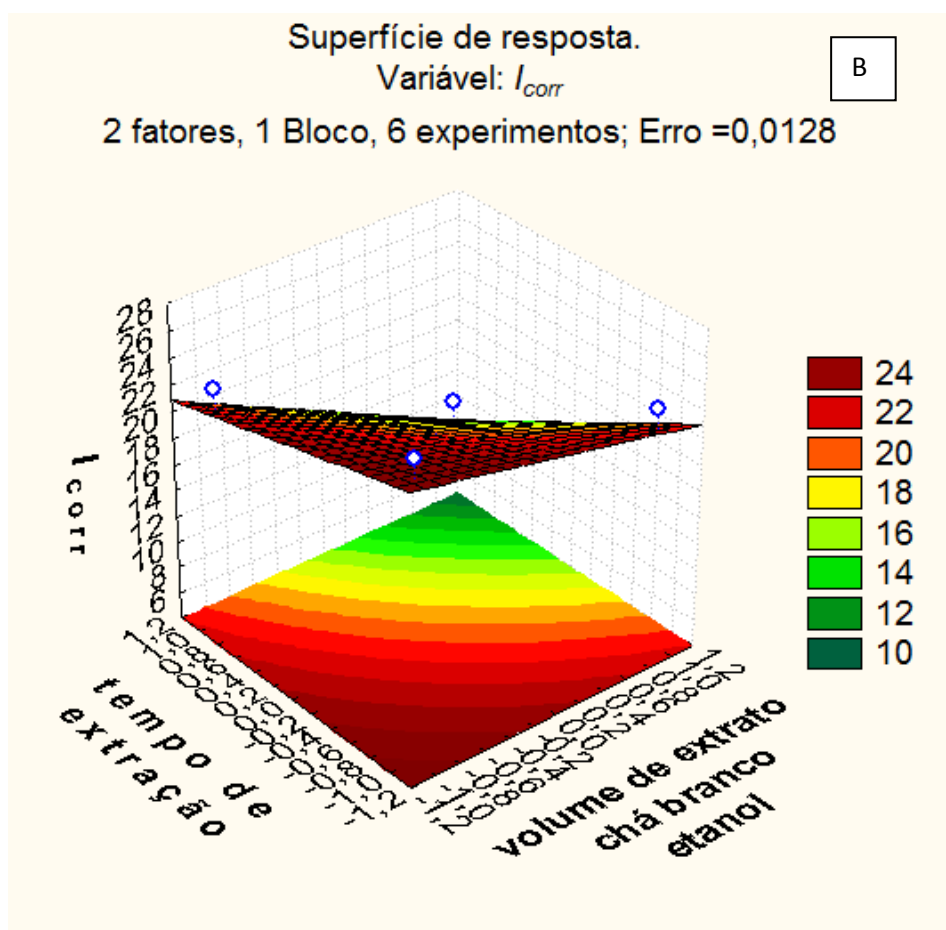
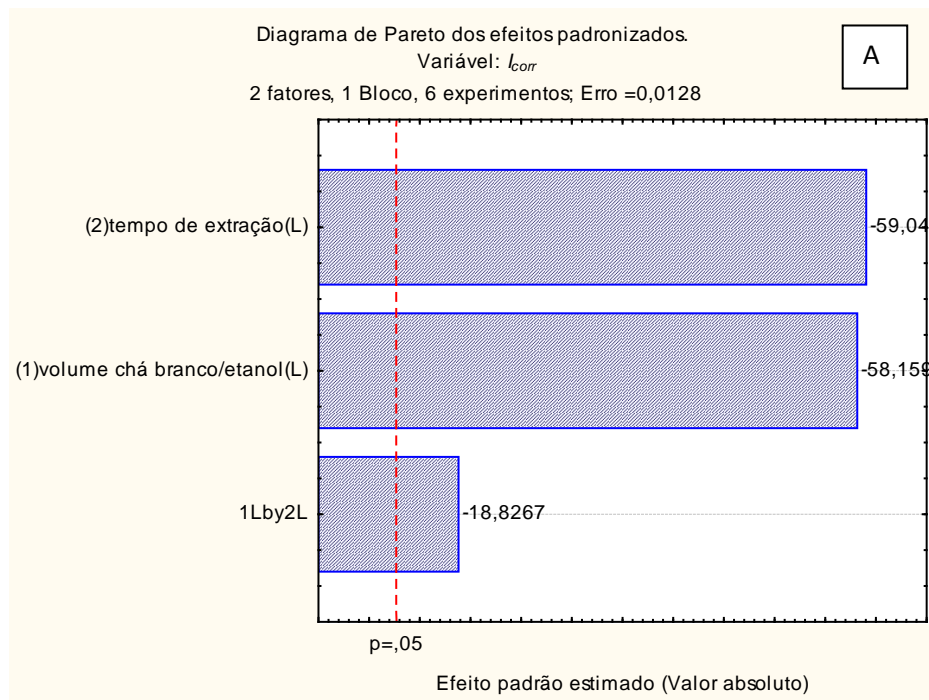




Analisando o diagrama de Pareto para a variável *E.I.* (**Figura 22A**), é possível notar que ambos os parâmetros, bem como a interação entre eles, contribuem agora de forma positiva para a obtenção de maiores *E.I.* Assim, a superfície de resposta da **Figura 22B**, os resultados da **Tabela 10** e a **Equação 15** mostram que para maiores tempos de extração e maiores volumes de extrato adicionado à solução, maior valor de *E.I.* será obtido. Na **Equação 15**, observa-se pelos coeficientes de *V* e *t*, 4,72 e 4,79, respectivamente, que estas variáveis exercem praticamente em mesma intensidade influência sobre *E.I.*, diferentemente do que foi observado para o extrato aquoso de chá branco, onde segundo a **Equação 11**, *V* exerce uma influência muito maior que *t* sobre *E.I.* Esse resultado difere de todos os outros casos estudados até aqui, inclusive do chá branco em meio aquoso, pois o tempo de extração atua favorecendo a extração das catequinas e ação anticorrosiva do extrato.

$$E.I. = 72,10 + 4,72 V + 4,79 t + 1,53 Vt \quad (15)$$

Figura 23: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: I_{corr}



Um comportamento em sentido inverso, é observado no diagrama de Pareto para a variável I_{corr} (Figura 23A). Nota-se que todos os parâmetros estudados e a interação entre eles afetam estatisticamente a variável estudada ($p < 0,011$, $p < 0,011$ e $p < 0,033$,

respectivamente para V, t e Vt). Analisando a variável I_{corr} , observa-se que tanto o V quanto a interação entre (V e t) influenciam de forma negativa esta variável. Isso significa que, para se obter menores valores de I_{corr} , será necessária a adição de maiores volumes de extratos (tanto aquoso, quanto alcoólico) e também maior interação entre os parâmetros investigados. A influência do parâmetro tempo de extração ocorreu de forma negativa para esta variável no extrato alcoólico, indicando que para se obter menores valores de I_{corr} faz-se necessário o uso de maiores tempos de extração, diferindo dos resultados obtidos para esta variável e de maneira oposta para o extrato aquoso, onde menores tempos de extração favorecem a diminuição desta variável, resultados estes, que condizem com os dados obtidos anteriormente. A superfície de resposta da **Figura 23B**, os dados da **Tabela 10** e a **Equação 16** apresentam resultados que corroboram estas observações, as quais também são distintas dos outros resultados verificados até o momento.

$$I_{corr} = 19,43 - 3,29 V - 3,34 t - 1,07 Vt \quad (16)$$

RUSAK, *et al.*, 2008 mostraram que existe uma correlação entre o tempo de extração, no máximo 30 min, e o tipo de solvente utilizado quando quer se avaliar a quantidade de polifenóis existentes nos chás verde e branco, além disso, mostraram que a eficiência de extração é favorecida em tempos longos de extração, especialmente no caso de chá branco. Segundo CHEONG *et al.*, 2005 não existem dados sobre o efeito do tempo de extração sobre obtenção de compostos bioativos do chá branco. Possivelmente, a menor temperatura de extração (60°C) usada nos extratos alcoólicos pode ter sido condição diferenciada para menor degradação de compostos polifenólicos do chá. Contudo, isso não se refletiu necessariamente em maior adsorção de compostos orgânicos presentes do inibidor em sítios ativos da superfície do eletrodo, retardando a reação de evolução de hidrogênio no catodo e/ou a dissolução do metal no anodo, conforme é possível ver nos resultados da matriz do planejamento (**Tabela 10**). A fim de verificar se havia ou não degradação das catequinas presentes nos extratos dos chás, realizou-se a extração aquosa também à temperatura de 60°C. Em termos de *E.I.*, não houve uma diferença significativa entre os valores obtidos nestas condições e aqueles obtidos a partir de extrações aquosas a 100°C.

É importante salientar ainda que, embora os chás sejam derivados das folhas de *Camellia sinensis*, existem algumas diferenças no processo de fabricação e,

consequentemente, na composição química final dos chás verde e branco. Pesquisas indicam que o chá branco, por ter as folhas mais jovens, possui maior concentração de catequinas, que são as principais substâncias do chá branco e do chá verde. Além de possuir maior concentração de catequinas, estudos indicam que as catequinas do chá branco são mais ativas farmacologicamente que as catequinas de outros chás.¹⁴ A maior parte dos autores relatam que a galato de epigalocatequina é o polifenol com maior atividade antioxidante, dentre as catequinas (STRATTON *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2008, ZIMMERI & TONG, 1999). Apesar desse fato não ocasionar variações significativas de tendências quando os extratos aquosos foram usados, as diferenças de tendências encontradas para o extrato de chá branco alcoólico poderiam sugerir que componentes diferentes possam ter sido extraídos nestas condições. Sabe-se, por exemplo, que o chá branco contém uma quantidade menor de cafeína e muito mais antioxidantes (especialmente catequinas) do que o chá verde, devido a não existência do processo de fermentação (HILAL & ENGELHARDT, 2007). Contudo, os resultados obtidos do planejamento fatorial, tanto para o extrato de chá verde quanto para o extrato de chá branco, mostraram que para maiores valores de $E.I.$ e menores I_{corr} , é necessário a adição de maiores volumes de extrato. Porém, o tempo de extração não foi significativo para o extrato de chá verde, embora tenha sido para o extrato de chá branco, mostrando que, nesse caso, maiores $E.I.$ e menores I_{corr} são obtidos com tempos maiores de extração.

3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados a partir das mesmas condições do planejamento²² com ponto central apresentadas na **Tabela 3** do capítulo 5 (Materiais e Métodos), a fim de verificar a influência dos parâmetros tempo de extração (t), volume de extrato (V) no processo de inibição da corrosão do aço carbono em HCl 1 mol/L, através das variáveis de resposta resistência de transferência de carga (R_{tc}), capacitância da dupla camada (C_{dc}) e eficiência de inibição ($E.I.$).

A **Tabela 11** mostra os resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, obtidos através de experimentos para os ensaios de EIE, com aço carbono em meio de HCl 1 mol/L, na presença dos extratos aquosos de chás verde e branco.

É facilmente observado que a adição de qualquer volume dos extratos dos chás (verde ou branco) ao meio ácido, independente do tempo de extração em que foram

¹⁴<http://www.fredericopretti.com.br/cha-verde-x-cha-branco>. Acessado em 23 de janeiro de 2014.

obtidos, causou um aumento no valor de R_{tc} ($R_{tc}HCl$ 1mol/L=145,42 Ωcm^2) e, conseqüentemente, uma elevação da $E.I.$, além de um decréscimo da C_{dc} ($C_{dc}HCl$ 1mol/L = 123,11 μFcm^{-2}). Esses resultados indicam que o processo de corrosão do aço foi inibido na presença do extrato, pois sugerem que a adição do extrato à solução ácida modifica a estrutura da dupla camada elétrica.

Tabela 11: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de Capacitância (C_{dc}), Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) e Eficiência de Inibição ($E.I.$) para os extratos aquosos de chás verde e branco.

Exp	Valores Codificados		Valores Reais		Cdc (μFcm^{-2})	R_{tc} (Ωcm^2)	E.I. (%)
	V	t	V (mL)	t (min)			
-----					-----	-----	-----
Chá verde aquoso							
1	-1	+1	10	90	78,13	365,06	60,16
2	+1	+1	40	90	68,79	660,98	78,00
3	-1	-1	10	30	25,77	1106,72	86,86
4	+1	-1	40	30	18,21	1566,57	90,72
5	0	0	25	60	44,59	807,48	82,00
6	0	0	25	60	30,42	1183,87	86,94
7	0	0	25	60	30,43	1183,29	87,7
Chá branco aquoso							
1	-1	+1	10	90	68,64	415,48	64,99
2	+1	+1	40	90	24,20	739,49	80,33
3	-1	-1	10	30	96,40	295,88	50,84
4	+1	-1	40	30	74,99	480,14	69,71
5	0	0	25	60	97,55	466,17	68,80
6	0	0	25	60	98,22	462,97	68,57
7	0	0	25	60	48,55	936,70	84,47

Sabe-se que a adsorção de um filme na superfície do aço diminui C_{dc} porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal (AMIN *et al*, 2007). 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 (ROCHA *et al.*;

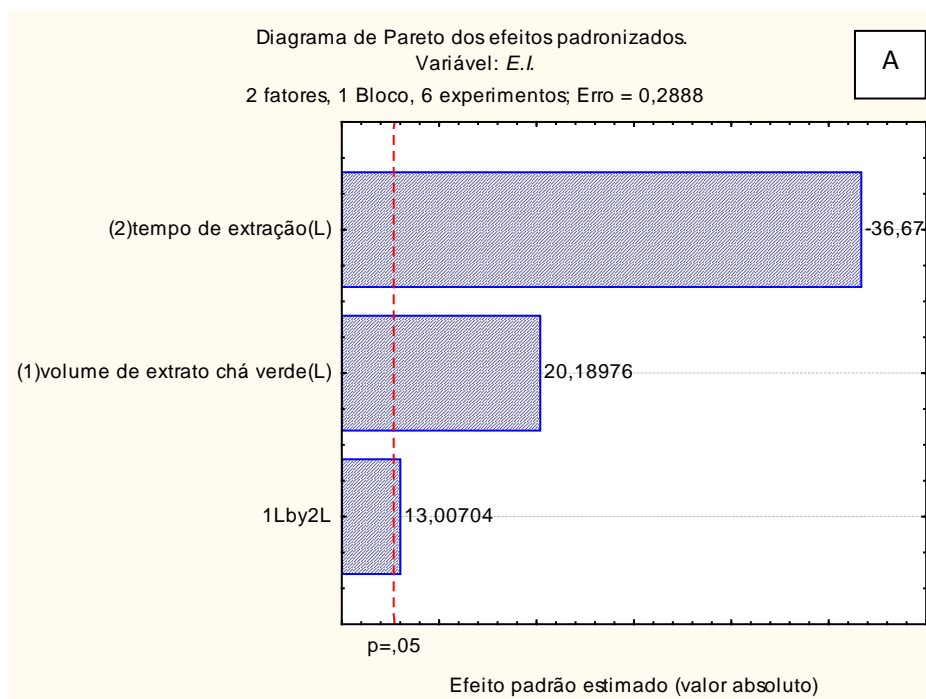
2010). Adsorção pode ocorrer diretamente pela interação doador-receptor, entre os elétrons π do inibidor e os orbitais d vazios do metal(QURAIISHI *et al.*, 1994).

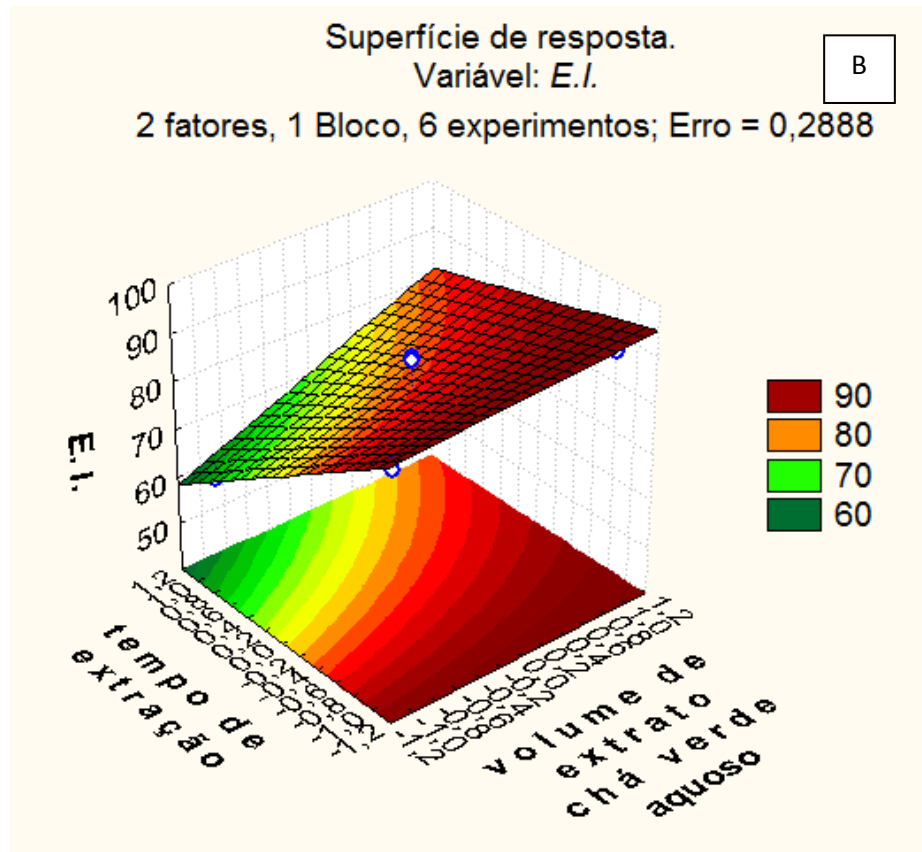
3.2.1 Extrato aquoso de chá verde

A seguir é apresentada e discutida a análise estatística dos resultados dos ensaios de EIE do aço carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na presença de extrato aquoso de chá verde.

A **Figura 24A** mostra o diagrama de Pareto na condição em que o extrato aquoso de chá verde foi adicionado ao meio ácido. Verifica-se que os parâmetros volume de extrato ($p < 0,031$) e tempo de extração ($p < 0,017$), além da interação entre eles ($p < 0,048$), influenciaram significativamente a variável *E.I.* A influência de *t* é negativa, enquanto que *V* e a interação *V* e *t* atuaram de forma positiva na variável, como mostra a **Equação 17**, sendo a maior influência observada para o tempo de extração. Assim, conforme é possível notar na **Figura 24B**, enquanto o aumento do tempo de extração causa um decréscimo dos valores de *E.I.*, o aumento do volume de extrato favorece a elevação dessa variável.

Figura 24: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: *E.I.*



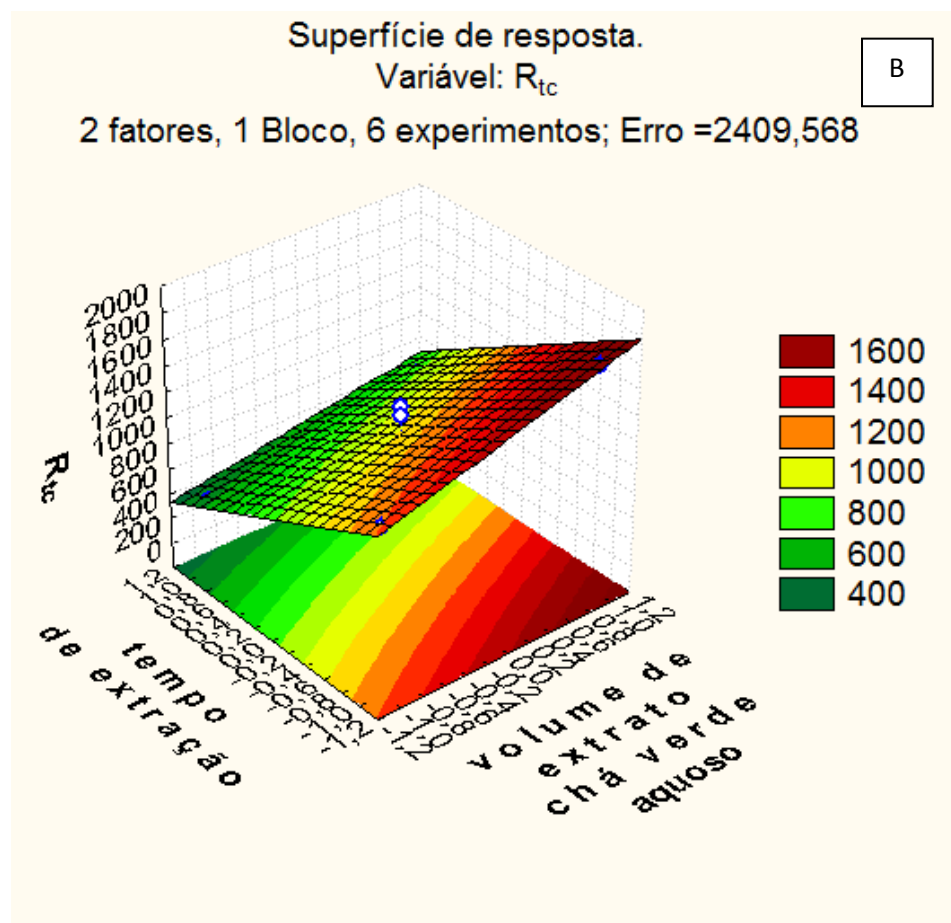
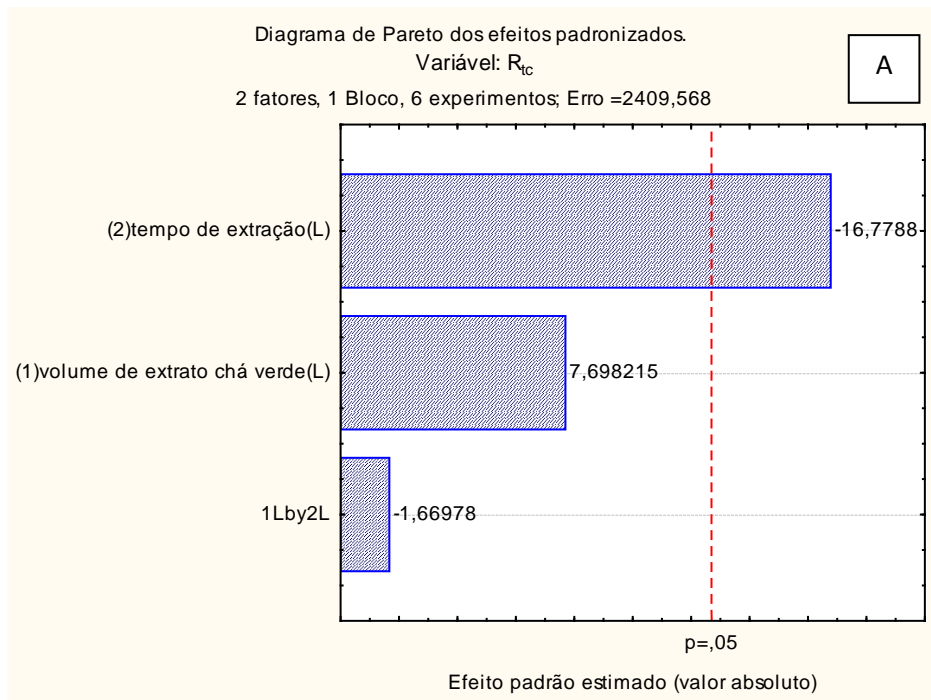


$$E.I. = 81,73 + 5,43 V - 9,86 t + 3,50 Vt \quad (17)$$

Ao ser observada a influência dos parâmetros V e t sobre a variável R_{tc} , o diagrama de Pareto (**Figura 25A**) e a **Equação 18** mostram que, somente o parâmetro tempo de extração afeta significativamente ($p < 0,04$) a variável estudada. Embora a ação de V sobre R_{tc} não seja significativa, pode-se dizer que o efeito observado é intensificado em maiores volumes de extrato (**Figura 25B**).

$$R_{tc} = 999,42 - 411,81 t \quad (18)$$

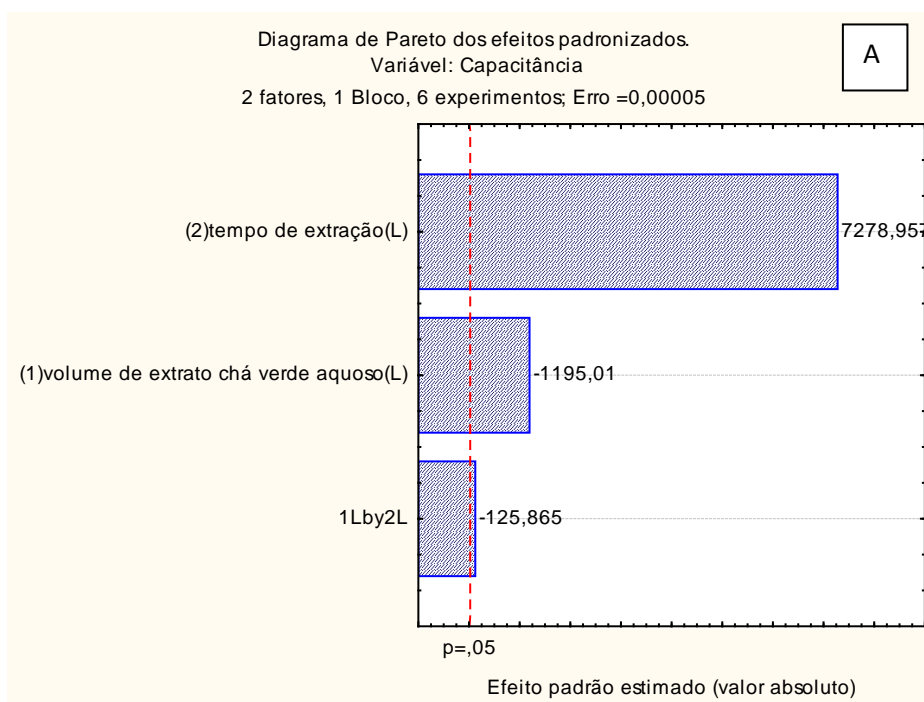
Figura 25: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: R_{TC}

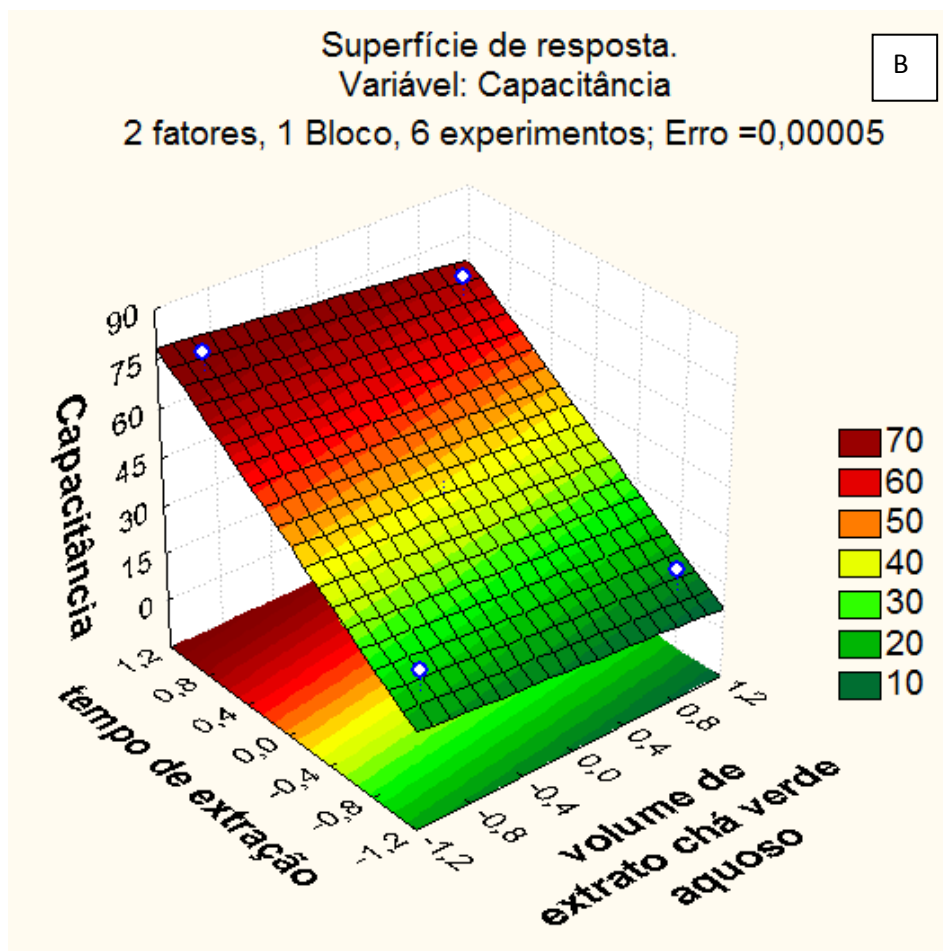


Os dois parâmetros estudados, V e t , além da interação entre eles, influenciaram também de forma significativa os dados de capacitância da dupla camada (C_{dc}), conforme é apresentado no diagrama de Pareto (**Figura 26A**). De forma similar ao que foi verificado para $E.I.$, o tempo de extração foi o parâmetro mais significativo ($p < 0,000087$), embora o volume de extrato também tenha grande influência na variável ($p < 0,00053$). Na **Equação 19**, é possível notar que a influência de t é positiva, enquanto que V e a interação entre os parâmetros afetam de modo negativo a variável estudada. A superfície de resposta (**Figura 26B**) corrobora este resultado, indicando um decréscimo no valor de C_{dc} para menores valores de t e maiores valores de V .

$$C_{dc} = 41,96 - 4,23 V + 25,74 t - 0,45 Vt \quad (19)$$

Figura 26: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de Resposta (B) para o extrato aquoso de chá verde. Variável: C_{dc}



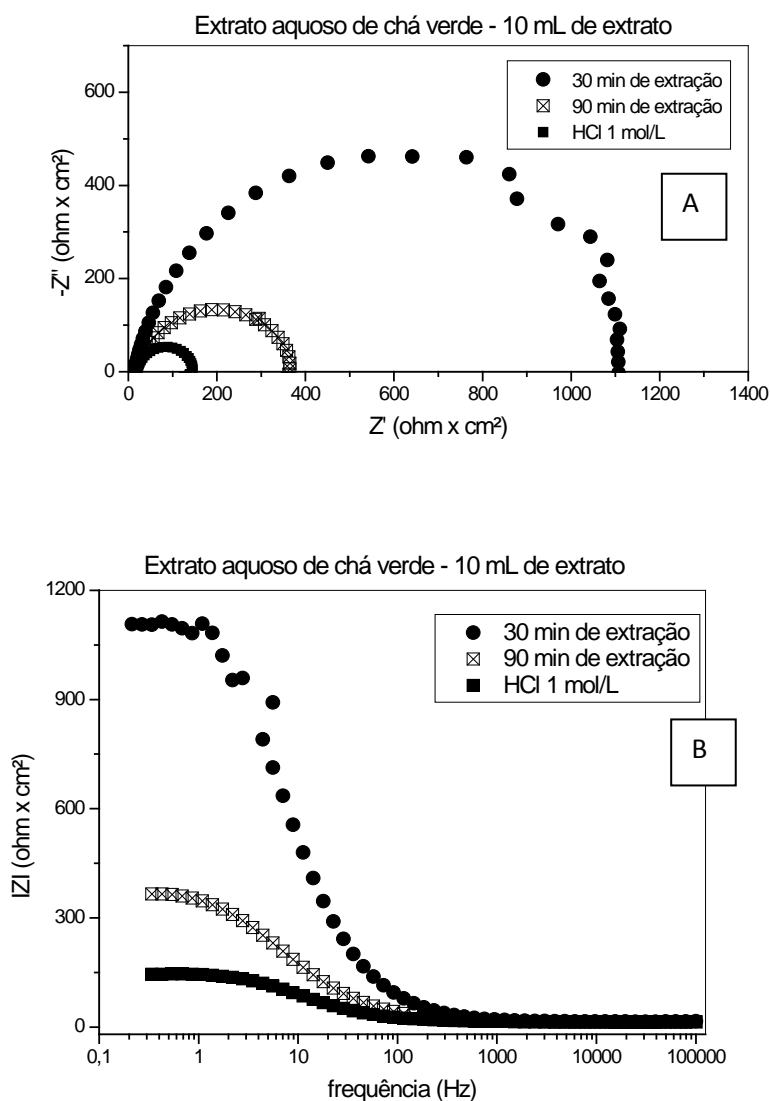


O comportamento observado na análise dos resultados da **Tabela 11**, isto é, maiores valores de $E.I.$ e de R_{tc} , além de menores valores de C_{dc} , são observados em maiores volumes de extrato e menores tempos de extração, também podem ser observados nos diagramas de EIE, apresentados e discutidos a seguir. Assim, analisando as **Figuras 27e 28**, onde volumes constantes de 10 e 40 mL, respectivamente, foram adicionados ao meio a partir de diferentes tempos de extração (30 e 90 minutos) fica claramente evidenciado que o uso do extrato aquoso de chá verde no meio contendo HCl 1mol/L produz um arco capacitivo com um diâmetro muito maior, se comparado ao ensaio sem extrato (branco). Estes resultados concordam como efeito inibidor de outros extratos de produtos naturais na corrosão do aço carbono em meio ácido, conforme já verificado na literatura (AMIN *et al.*, 2007; BENABDELLAH *et al.*, 2007; UMOREN *et al.*, 2009); ROCHA *et al.*, 2010).

Além disso, é possível verificar que, para um mesmo volume de extrato, um tempo de 30 minutos para a extração produziu um aumento ainda maior no arco capacitivo, se comparado com o obtido em 90 minutos, corroborando com os maiores

valores de R_{tc} e de $E.I.$, além do decréscimo do valor de C_{dc} . Esse efeito pode ser explicado considerando que, quanto maior o tempo de extração na temperatura estudada (100°C), maiores são as chances de degradação das catequinas extraídas, e menor sua atuação como inibidores de corrosão. Perva-Uzunalic *et al.*, 2006 observaram em seus estudos que a degradação das catequinas ocorrem em temperaturas elevadas e em tempos longos de extração.

Figura 27: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 10 mL do extrato aquoso de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.



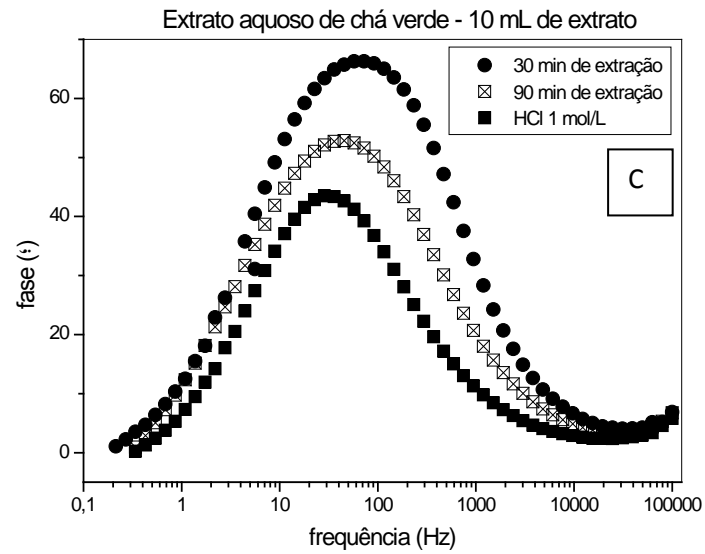
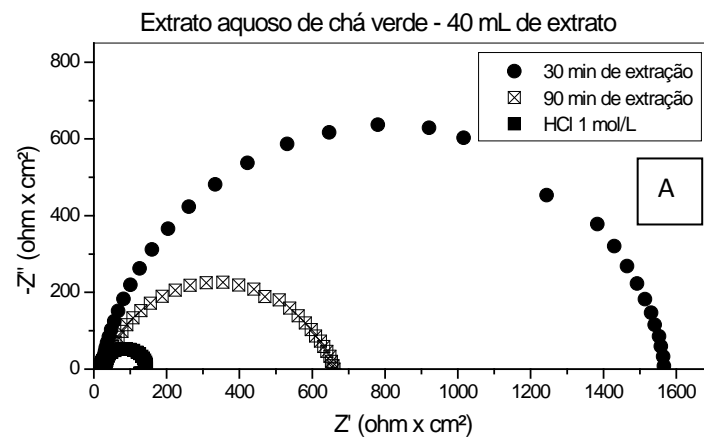
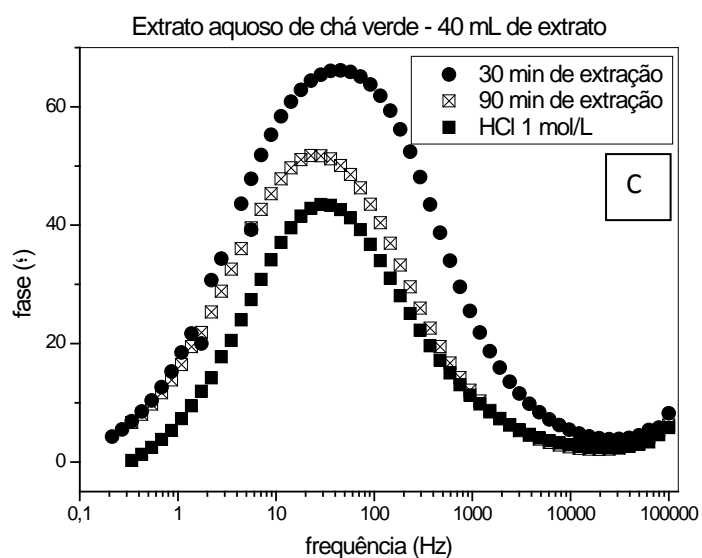
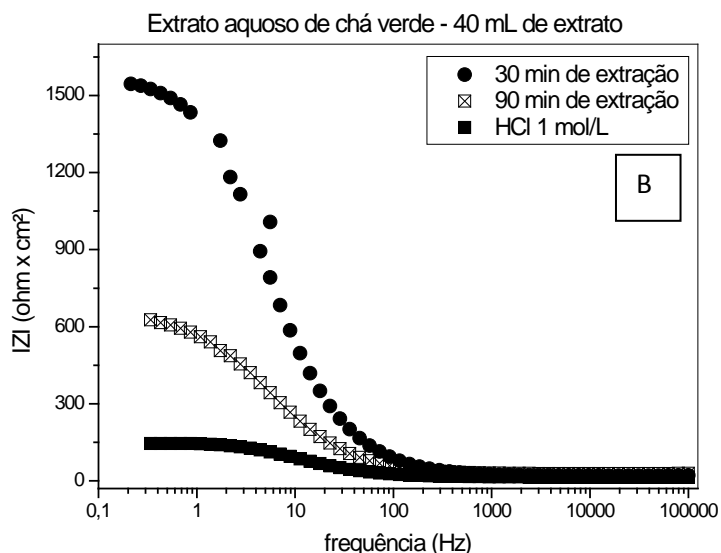


Figura 28: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 40 mL do extrato aquoso de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.





Embora com menor efeito (ou até sem, no caso de R_{tc}) sobre as variáveis mensuradas, o volume de extrato de chá verde adicionado, analisado para o mesmo tempo de extração (**Figuras 29 e 30**) tem efeito positivo nos valores de R_{tc} e negativo em C_{dc} . O aumento do volume de extrato no meio ácido provavelmente aumenta a espessura da camada do filme do inibidor adsorvido na superfície do metal a ser protegido, o que causaria um maior diâmetro do semicírculo do diagrama de Nyquist, dificultando mais a transferência de carga. Comportamento semelhante foi obtido por Bentiss *et al.*,(2000); Hosseini *et al.*,(2007) e Rocha *et al.*,(2010).

Figura 29: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato aquoso de chá verde, obtido com 30 minutos de extração.

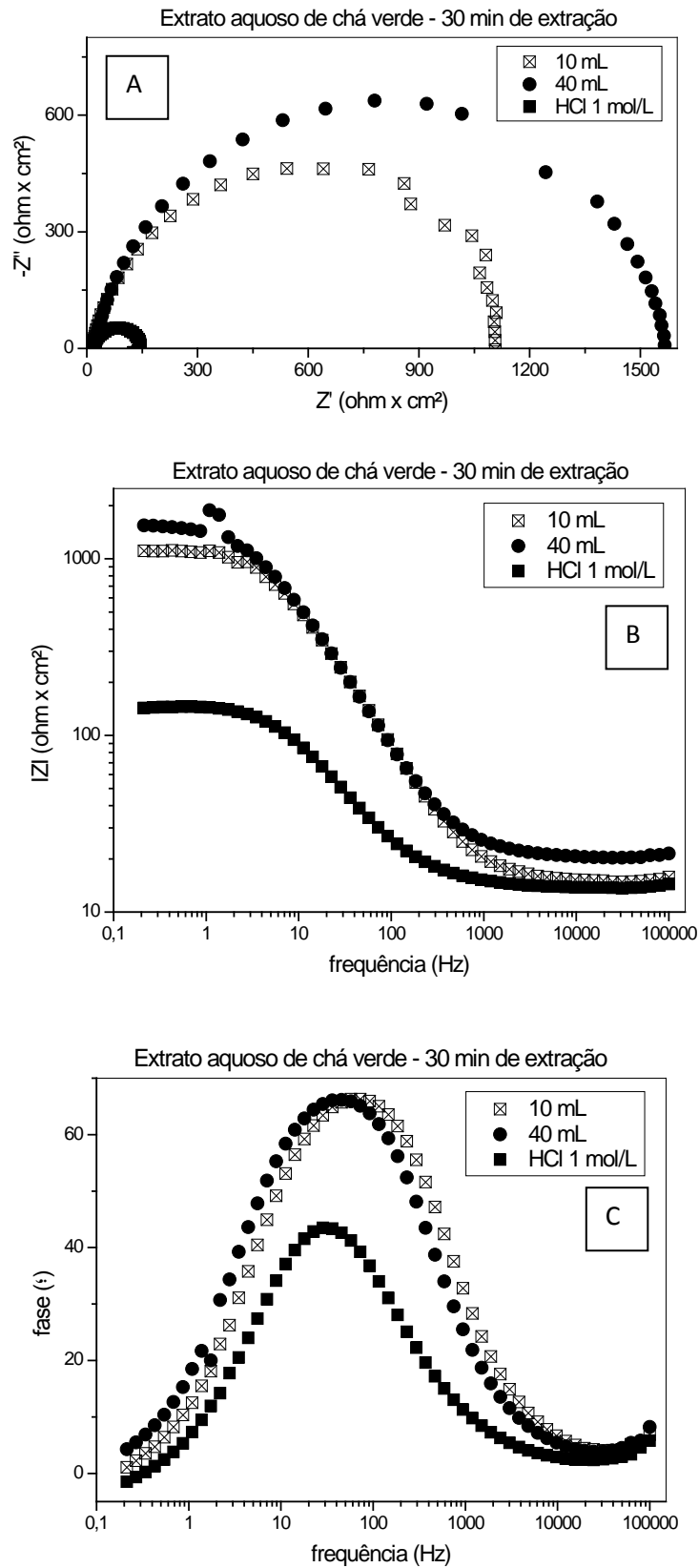
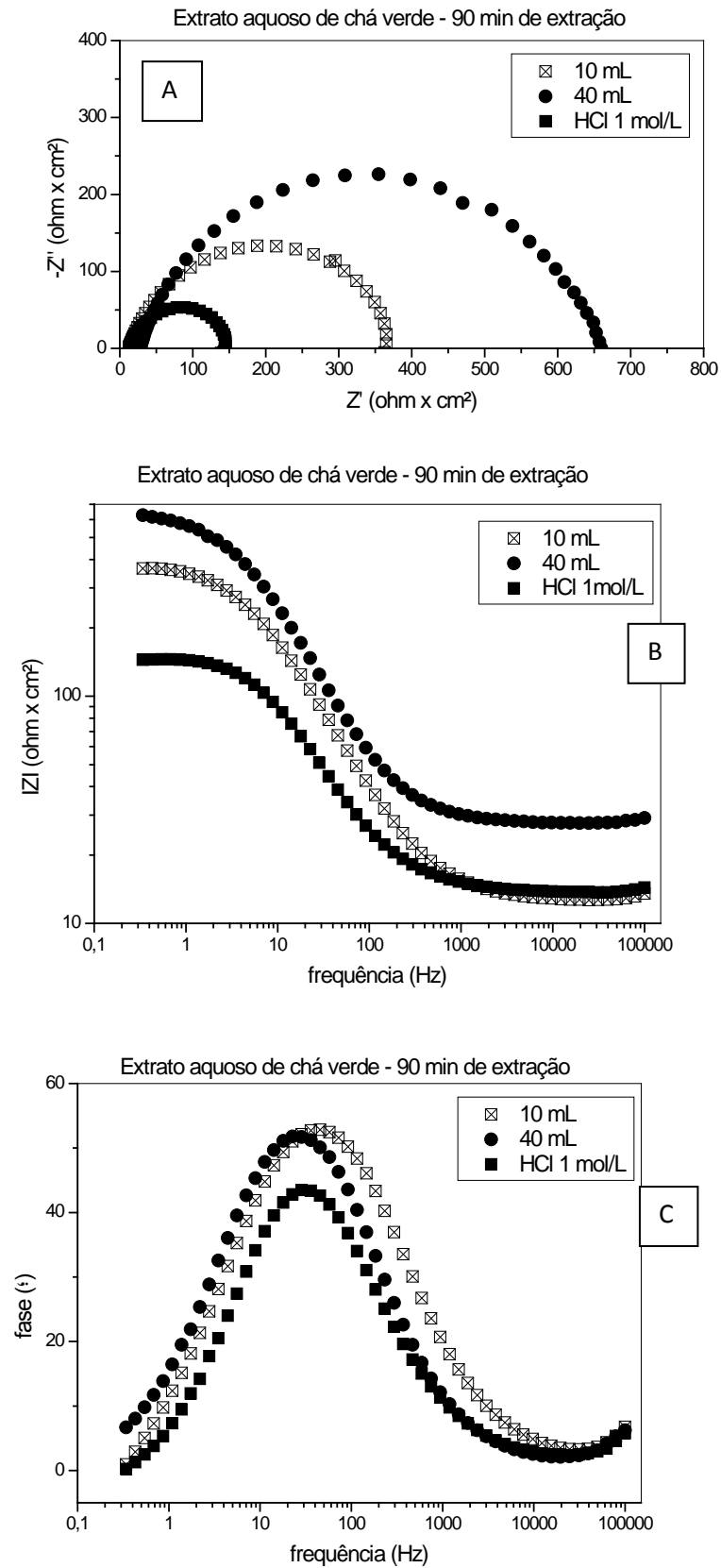


Figura 30: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá verde, obtido com 90 minutos de extração.



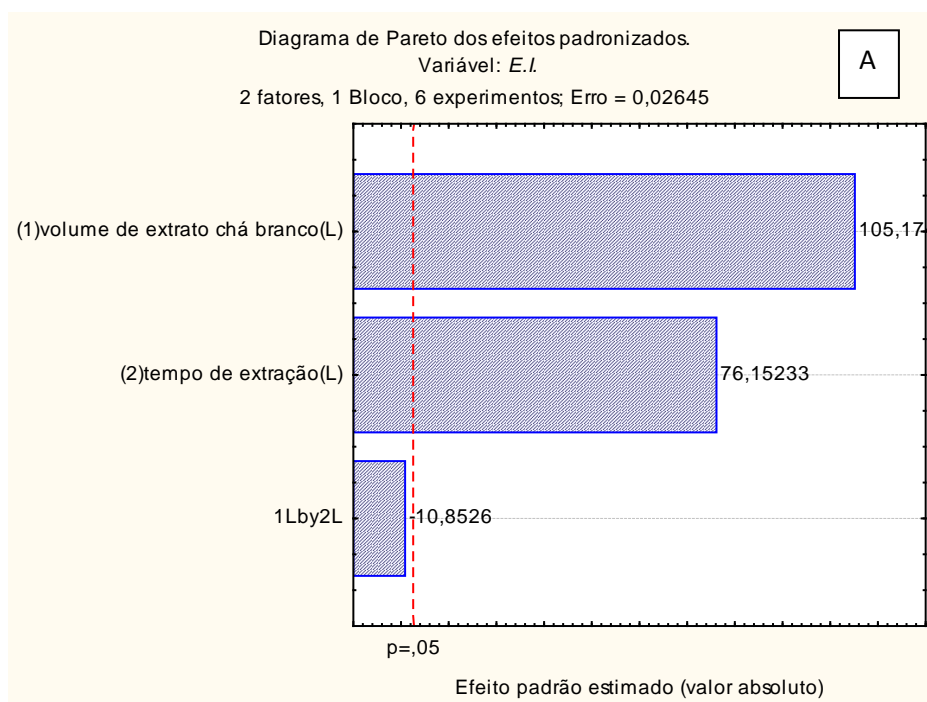
Os resultados obtidos por EIE são semelhantes às tendências (não significativas) verificadas para os ensaios de PP do aço em HCl 1mol/L em meio do extrato aquoso de chá verde, onde foi verificado que o aço estaria mais protegido contra a corrosão em condições de adição de maiores valores de volume de extrato, obtido em menores tempos de extração.

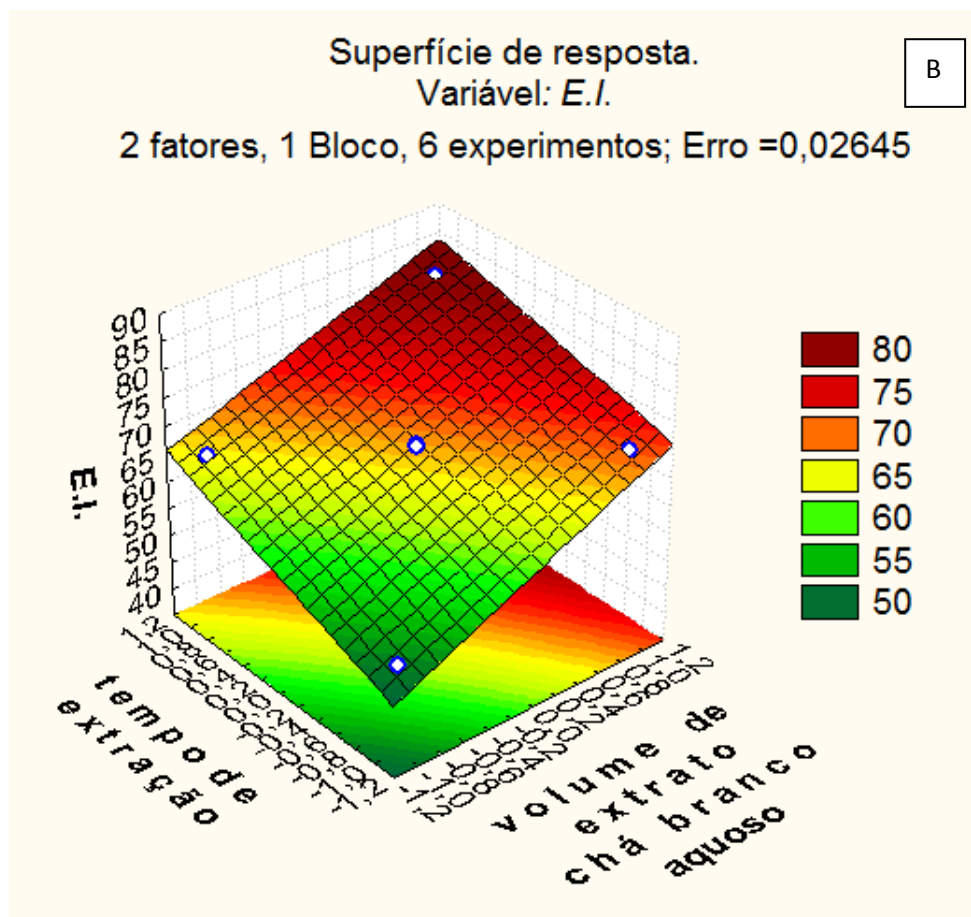
3.2.2 Extrato aquoso de chá branco

A **Figura 31** apresenta os efeitos dos parâmetros V e t sobre a variável *E.I.* a partir do tratamento estatístico dos resultados da matriz do planejamento mostrada na **Tabela 11**, quando extrato aquoso de chá branco é adicionado ao meio de HCl 1 mol/L. O diagrama de Pareto (**Figura 31A**) mostra que, ambos os parâmetros volume de extrato ($p < 0,006$) e o tempo de extração ($p < 0,008$) exercem influência significativa e positiva em *E.I.* Assim, maiores tempos de extração e maiores volumes de extrato adicionados à solução ácida, fornecem maiores valores de *E.I.*, sendo a maior influência observada para V. A superfície de resposta da **Figura 31B** e a **Equação 20** ilustram com clareza este comportamento.

$$E.I. = 67,20 + 8,55 V + 6,19 t \quad (20)$$

Figura 31: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: *E.I.*

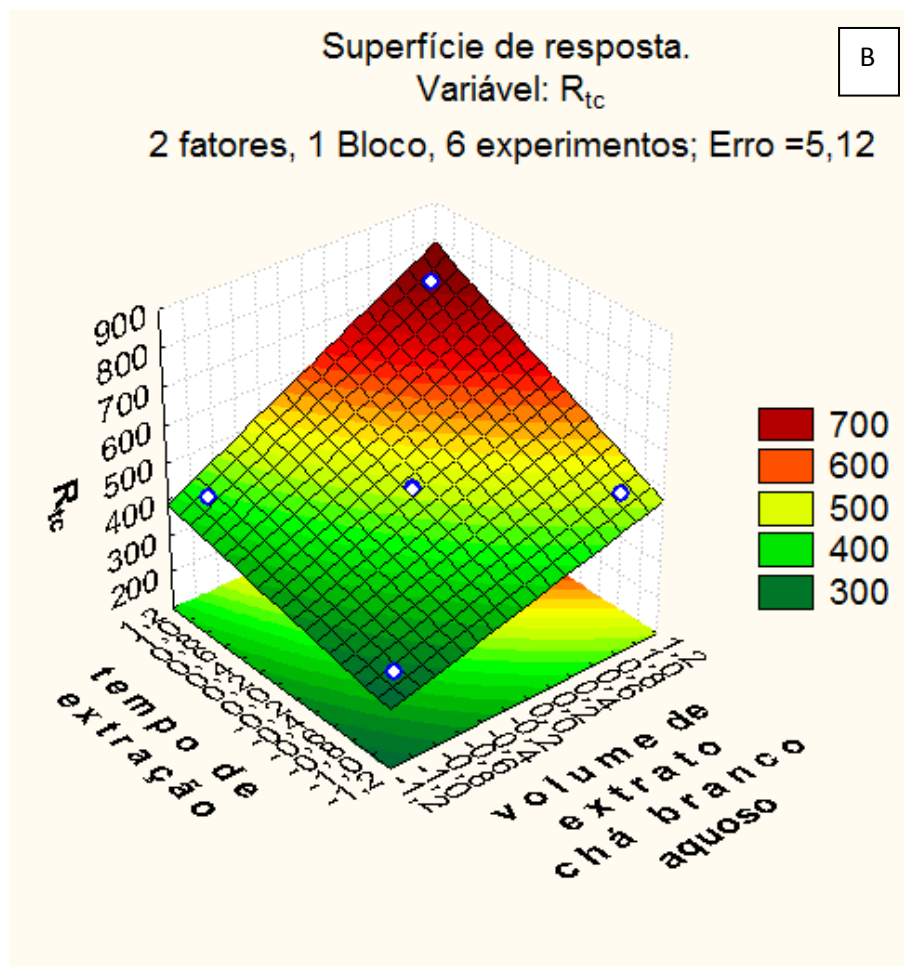
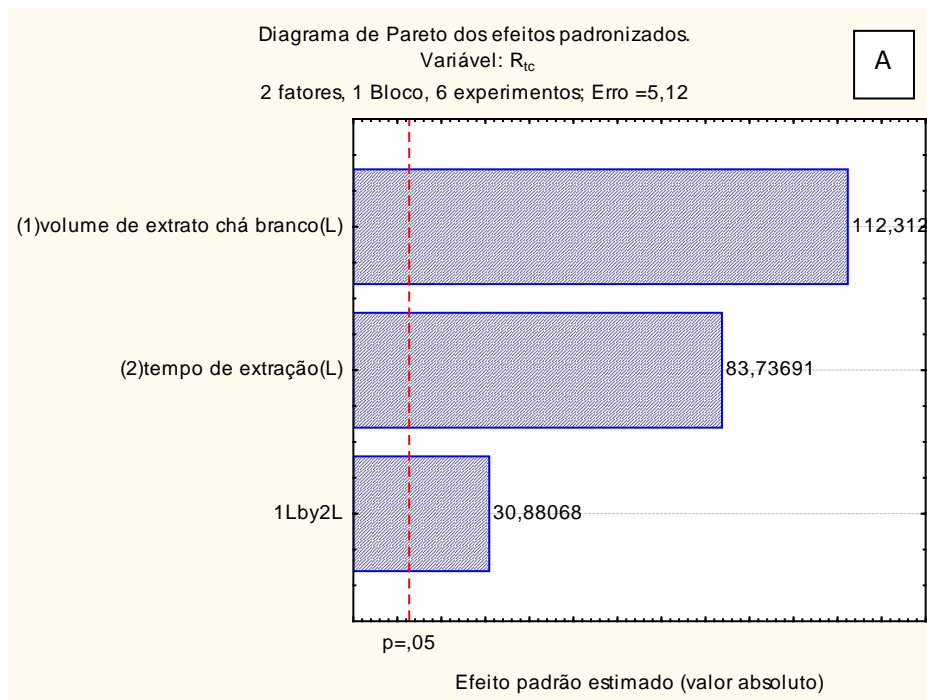




A influência de *V* sobre *E.I.* foi semelhante à observada para o extrato aquoso de chá verde, comportamento oposto foi verificado para a influência de *t* sobre *E.I.*

O diagrama de Pareto da **Figura 32A**, por sua vez, mostra que todos os parâmetros investigados (volume de extrato, $p < 0,005$; tempo de extração, $p < 0,007$; e a interação entre eles, $p < 0,02$) influenciam a variável R_{tc} de forma significativa e positiva. Isso significa que o aumento dos dois parâmetros estudados favorece um aumento no valor de R_{tc} e, conseqüentemente, uma maior inibição do processo corrosivo.

Figura 32: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: R_{tc} .

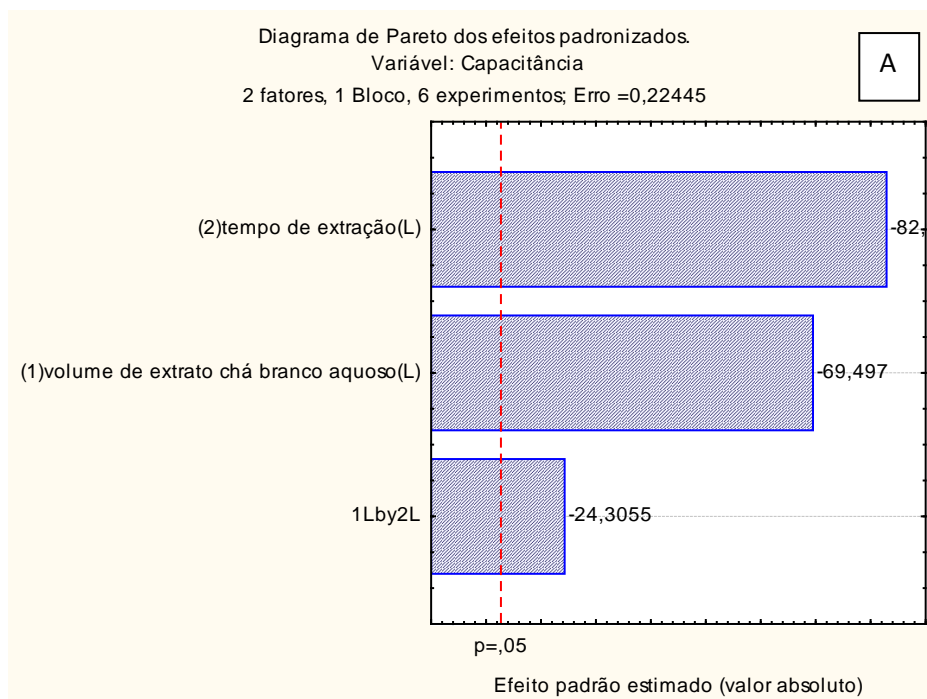


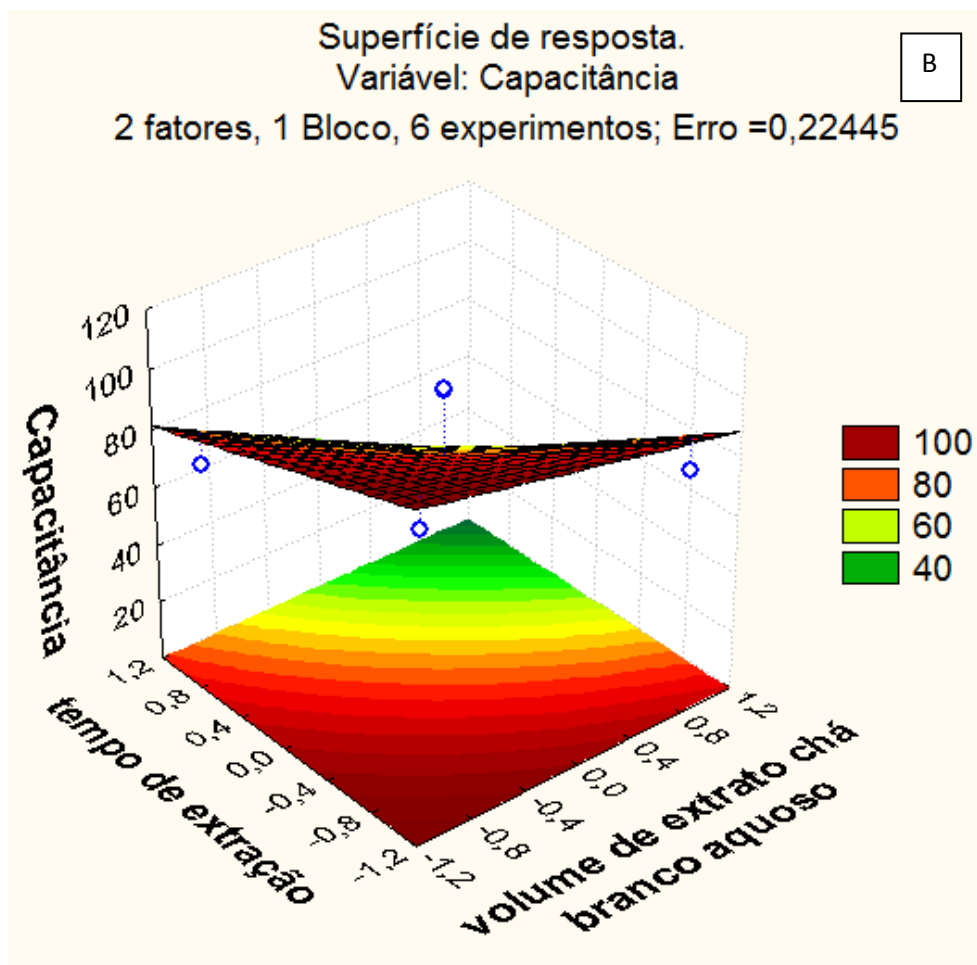
Este resultado é expresso pela **Equação 21**, onde observa-se a maior influência de V sobre R_{tc} . A **Figura 32B** mostra através da superfície de resposta, que o comportamento apresentado pela variável R_{tc} para esse extrato é semelhante àquele apresentado na **Figura 32B** para *E.I.*

$$R_{tc} = 476,70 + 127,06 V + 94,73 t + 34,93 Vt \quad (21)$$

Por outro lado, os resultados dos efeitos significativos negativos de V e t ($p < 0,0092$ e $p < 0,0077$, respectivamente) além da interação entre os parâmetros ($p < 0,026$) sobre a variável C_{dc} (**Figura 33A**) apontam para um resultado onde a capacitância da dupla camada tende a diminuir com o aumento de ambos os parâmetros. A maior influência sobre a variável C_{dc} é verificada para t . Esses efeitos são mais bem verificados na superfície de resposta da **Figura 33B** e na **Equação 22**, concordando com as condições necessárias para melhor ação anticorrosiva desse extrato, conforme observado para as outras variáveis obtidas com os experimentos de EIE para este chá.

Figura 33: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato aquoso de chá branco. Variável: C_{dc} .

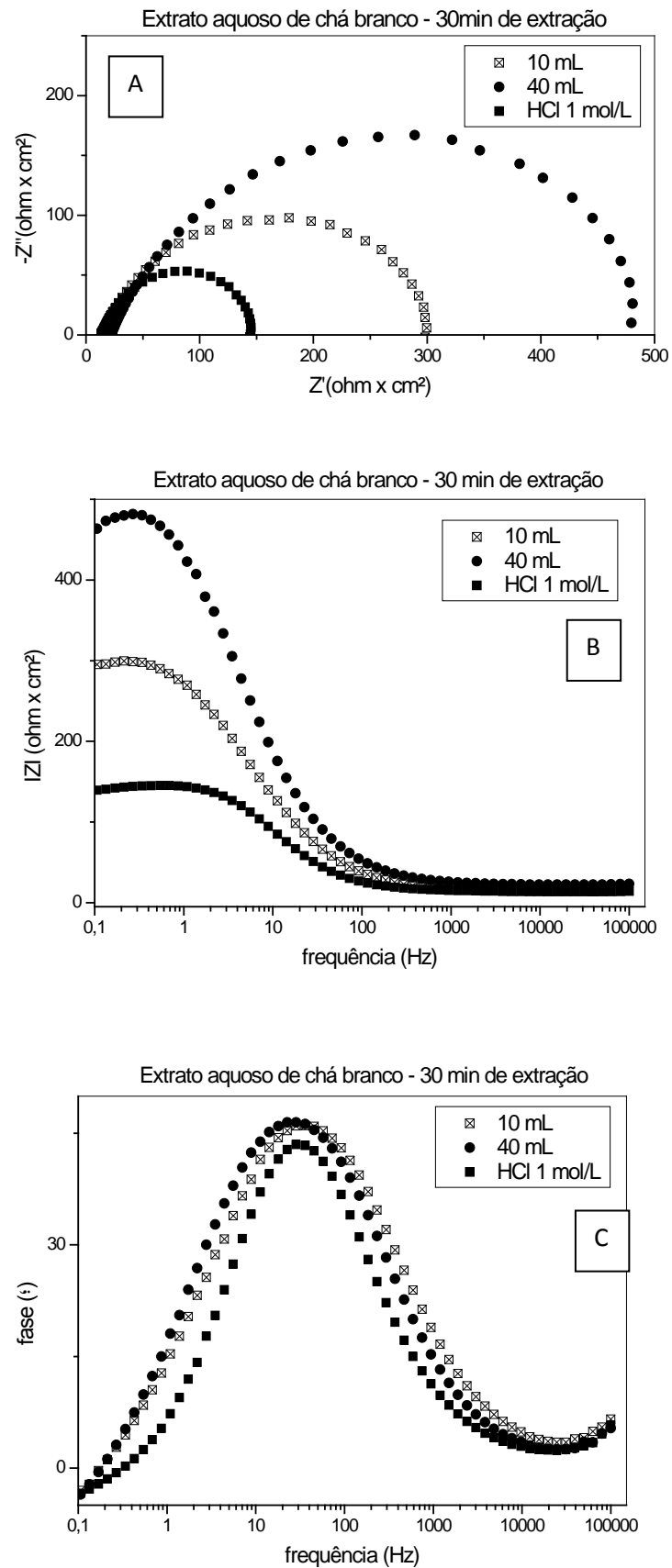




$$C_{dc} = 76,67 - 16,46 V - 19,64 t - 5,76 Vt \quad (22)$$

As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento do sistema sob estudo, na ausência e na presença do extrato aquoso de chá branco produzido em tempos de extração de 30 e 90 minutos, respectivamente. A presença do extrato no meio ácido causou um aumento no arco capacitivo do diagrama de Nyquist (Figuras 34A e 35A), correspondente a um aumento no valor de R_{tc} em relação ao ensaio em branco (Figuras 34B e 35B). Esse fato é atribuído à formação do filme protetor que previne a deterioração da superfície metálica. Estes resultados influenciaram diretamente na redução do valor de $E.I.$, concordando com a condição inibidora do extrato aquoso de chá branco.

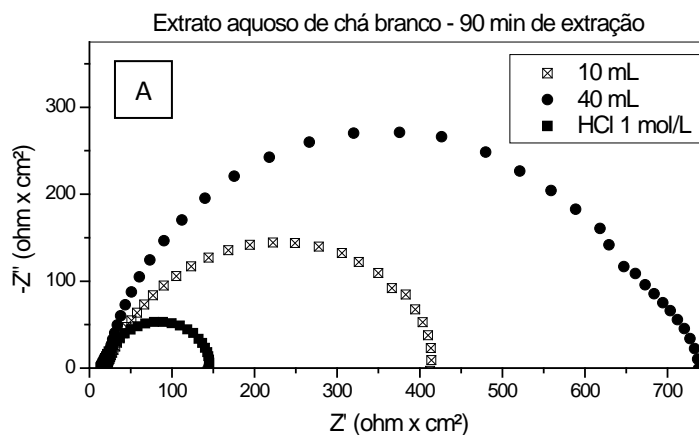
Figura 34: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá branco, obtido com 30 minutos de extração.

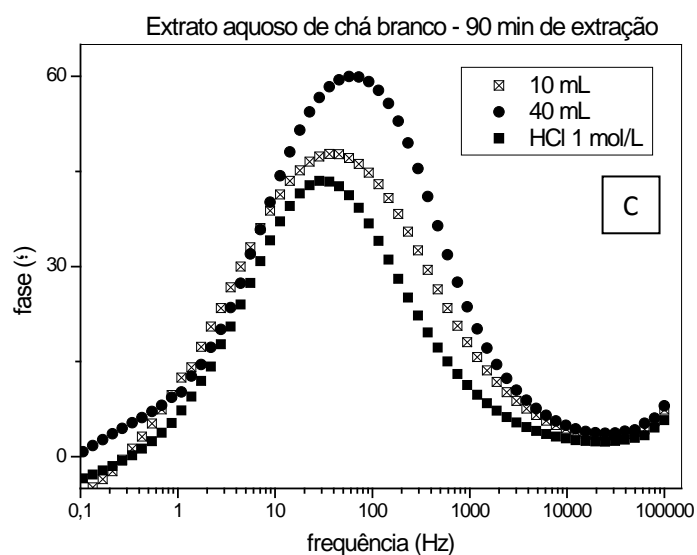
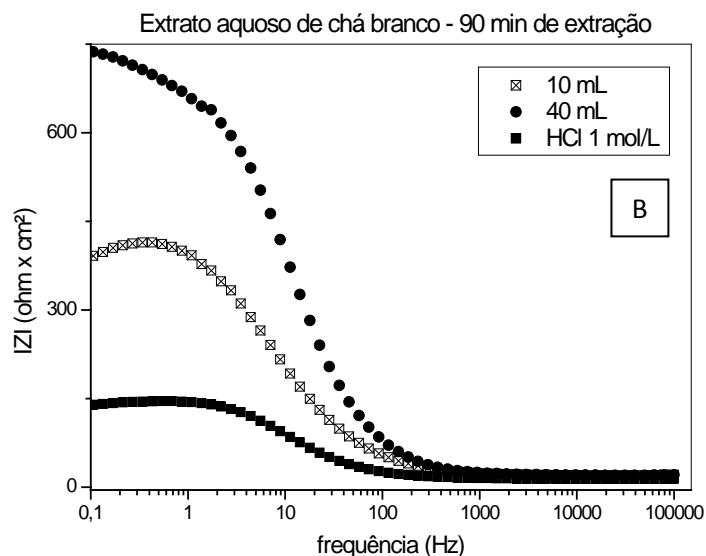


Um aumento do volume de extrato adicionado para o mesmo tempo de extração, causou também uma elevação no valor de R_{tc} . Este efeito é ainda mais acentuado em 90 minutos de extração (**Figura 35**), onde se nota uma melhor separação das curvas com diferentes volumes adicionados à solução ácida. Neste caso, é possível inclusive visualizar mais facilmente o aumento no ângulo de fase, apresentado na **Figura 35C**.

Espera-se que os componentes antioxidantes presentes no chá branco formem uma barreira mais protetora sobre a superfície do metal, conforme o volume de chá adicionado aumente, pois assim as moléculas do inibidor têm maior probabilidade de se adsorverem em sítios ativos do metal. É interessante lembrar que a adição de uma quantidade maior de extrato aliada a um maior tempo de extração foram as condições onde maiores valores de R_{tc} e de $E.I.$, além dos menores valores de C_{dc} foram encontrados na **Tabela 11** e comprovam as tendências anteriormente observadas por LARABI, *et al.*, 2004.

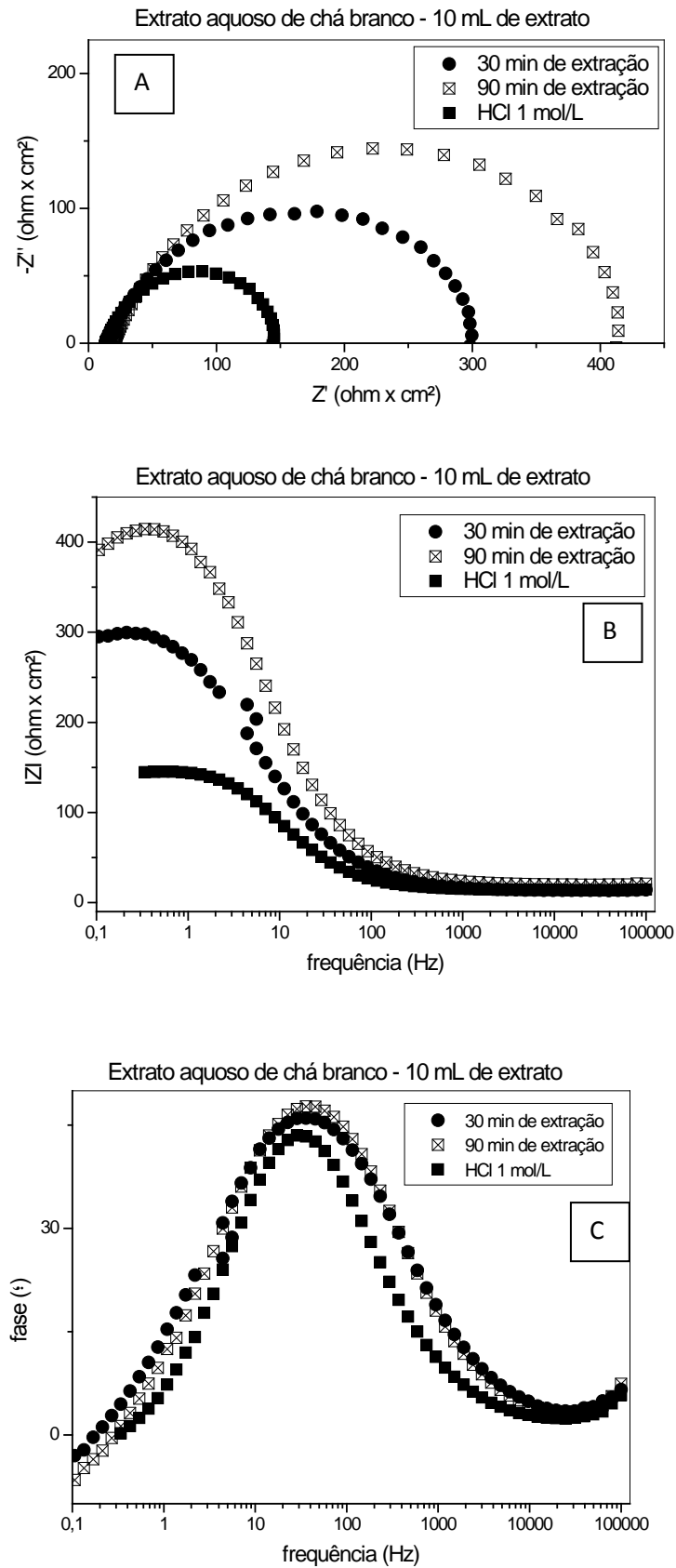
Figura 35: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes do extrato aquoso de chá branco, obtido com 90 minutos de extração.





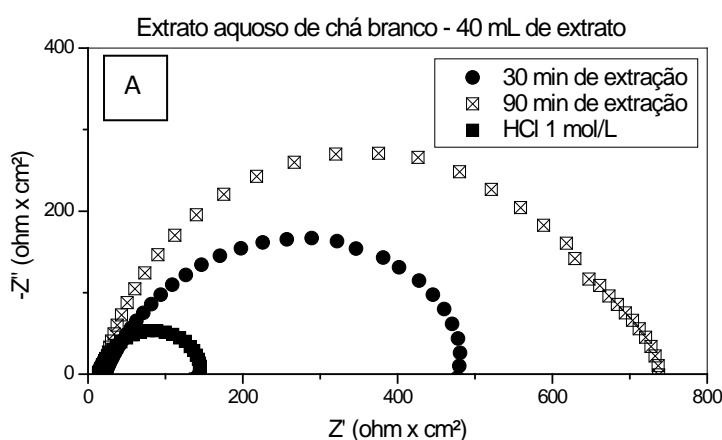
Considerando agora as condições de V constante e t variável (**Figura 36 e 37**), o aumento do tempo de extração de 30 para 90 minutos causou um aumento no valor de R_{tc} e conseqüentemente uma elevação no valor de $E.I.$, principalmente quando 40 mL de extrato foram adicionados (**Figura 37**). Esse resultado já era esperado pelo que foi verificado nos testes estatísticos e pelos diagramas da **Figura 35** e indica que, para o extrato de chá branco aquoso, a condição em que este teve melhor desempenho como inibidor de corrosão para o aço em meio de HCl 1 mol/L foi com 90 minutos de extração e em volume de extrato de 40 mL.

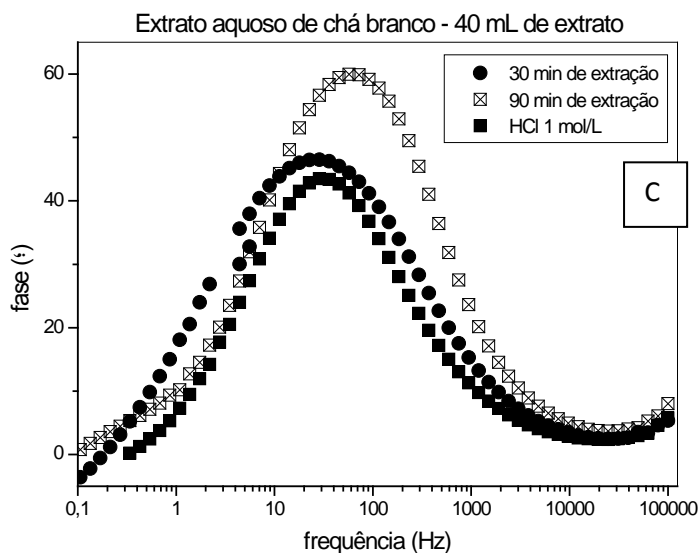
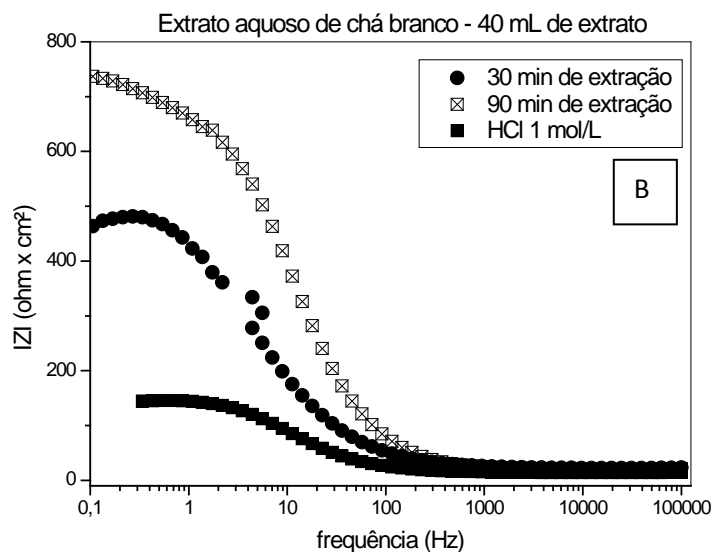
Figura 36: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 10 mL do extrato aquoso de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.



É interessante notar que os resultados obtidos para os experimentos de EIE contendo o extrato aquoso de chá branco apresentaram um comportamento, quanto ao tempo de extração, diferenciado daqueles contendo o extrato aquoso de chá verde em termos dos parâmetros de EIE. Com exceção da condição onde $t = 90$ min., todos os valores de $E.I.$ e R_{tc} observados na **Tabela 11** foram menores que aqueles obtidos para o chá verde. Além disso, os resultados de $E.I.$ do extrato de chá branco aquoso obtidos por EIE não concordaram, em relação ao parâmetro t , com os resultados de PP, para o próprio extrato aquoso de chá branco. No caso dos resultados de PP, não houve degradação do chá. Não há na literatura estudos conclusivos sobre as razões da degradação do chá branco, em termos de tempo de extração, ou como o aumento deste parâmetro favorece uma elevação de $E.I.$ Novos estudos deverão ser realizados, a fim de tentar justificar esse comportamento. No presente caso, o aumento do tempo de extração foi um fator benéfico para o comportamento do extrato de chá branco como inibidor.

Figura 37: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de 40 mL do extrato aquoso de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.





Como já foi mencionado na Revisão Bibliográfica dessa dissertação, o chá branco produzido a partir da seleção de folhas e do broto, sendo também não fermentado, apresenta naturalmente uma quantidade maior de catequinas.¹⁵ Devido a essa questão, tempos longos de ensaio (cerca de 4 horas, como era o caso dos ensaios de EIE), podem ter causado a degradação do chá durante o processo de aquisição dos dados, turvando nitidamente a solução, como mostra a **Figura 38**. Esse fato poderia explicar os menores valores de $E.I.$ e do R_{tc} verificados na maioria dos ensaios

¹⁵<http://www.whiteteaguide.com/>. Acessado em: 27 de janeiro de 2014.

realizados com chá branco, quando comparados com os resultados de EIE para o chá verde.

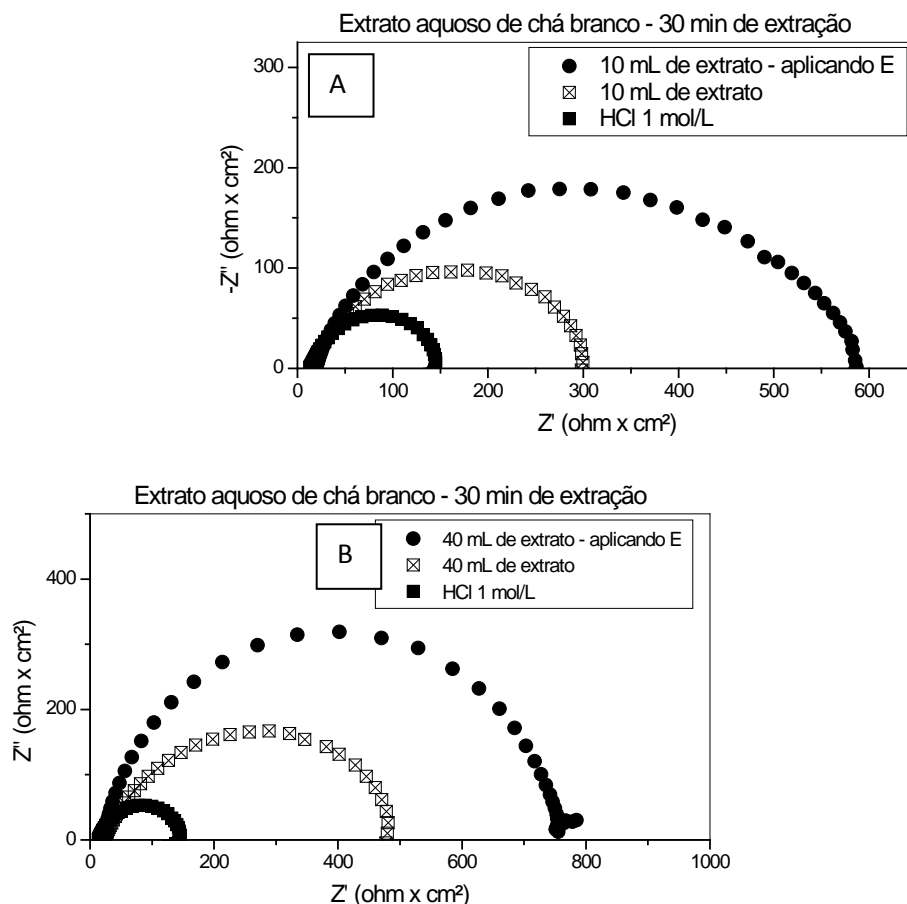
Por outro lado, Cheong *et al.*, 2005 mostraram que para tempos longos de extração de até 30 min, favorece o aumento da eficiência de extração das catequinas do chá branco.

Figura 38: Turvação do ensaio do extrato aquoso de chá branco após o ensaio de EIE.



No caso das curvas de PP para o extrato aquoso de chá branco, essa turvação não foi verificada, assim como também, não ocorreu para os extratos de chá verde. Adicionalmente, o comportamento em relação ao tempo de extração foi inverso àquele observado nos ensaios de EIE. Para observar estas diferenças, fez-se um novo ensaio de impedância, onde foi previamente imposto um potencial (E) de -2 V (potencial de início da polarização) após a estabilização do potencial de circuito aberto (em torno de 60 minutos de estabilização). O objetivo desse procedimento foi verificar, através da análise de EIE, se havia a formação de algum filme sobre a superfície metálica ao se polarizar inicialmente e se esse filme era protetor. A seguir, na **Figura 39**, são apresentadas, para efeito de comparação, as curvas de Nyquist, com e sem a polarização prévia do substrato, para a condição de 30 minutos de extração aquosa, utilizando 10 e 40 mL de extrato, respectivamente.

Figura 39: Comparação entre as curvas de Nyquist com e sem a polarização prévia do substrato, para a condição de 30 minutos de extração (A) 10 mL de extrato e (B) 40 mL de extrato.



Observando na **Figura 39**, nota-se que realmente ocorre à formação de uma película protetora com a polarização prévia do substrato, o que pode ser evidenciado pelo aumento do arco capacitivo em relação à mesma condição sem a polarização prévia. Esse resultado indica que, ao iniciar os ensaios de polarização em potencial de $-2,0$ V, possivelmente as catequinas presentes no extrato de chá branco são adsorvidas ao substrato de aço, formando um filme protetor. Dessa forma, não ocorre degradação das mesmas e o processo anticorrosivo é favorecido.

A **Tabela 12** mostra os resultados experimentais dos ensaios de EIE para o aço, obtidos nas mesmas condições da matriz do planejamento realizado para PP, em meio de HCl 1 mol/L contendo os extratos alcoólicos de chás verde e branco.

Tabela 12: Resultados da matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, em termos de Capacitância da Dupla Camada (C_{dc}), Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) e Eficiência de Inibição ($E.I.$) para os extratos alcoólicos de chás verde e branco.

Exp	Valores Codificados		Valores Reais		C_{dc} (μFcm^{-2})	R_{tc} (Ωcm^2)	$E.I.$ (%)
	V	t	V (mL)	t (min)			
Chá verde alcoólico							
1	-1	+1	10	90	44,32	1028,18	85,86
2	+1	+1	40	90	33,38	1362,35	89,32
3	-1	-1	10	30	39,24	1158,78	87,44
4	+1	-1	40	30	31,29	1448,25	89,95
5	0	0	25	60	36,22	1255,50	88,41
6	0	0	25	60	36,37	1249,98	88,36
7	0	0	25	60	40,96	1110,13	86,89
Chá branco alcoólico							
1	-1	+1	10	90	38,59	932,97	84,40
2	+1	+1	40	90	38,39	588,78	75,29
3	-1	-1	10	30	36,58	984,27	85,22
4	+1	-1	40	30	28,65	789,03	81,56
5	0	0	25	60	35,67	1009,35	85,58
6	0	0	25	60	41,80	1087,77	86,62
7	0	0	25	60	43,84	1037,18	85,97

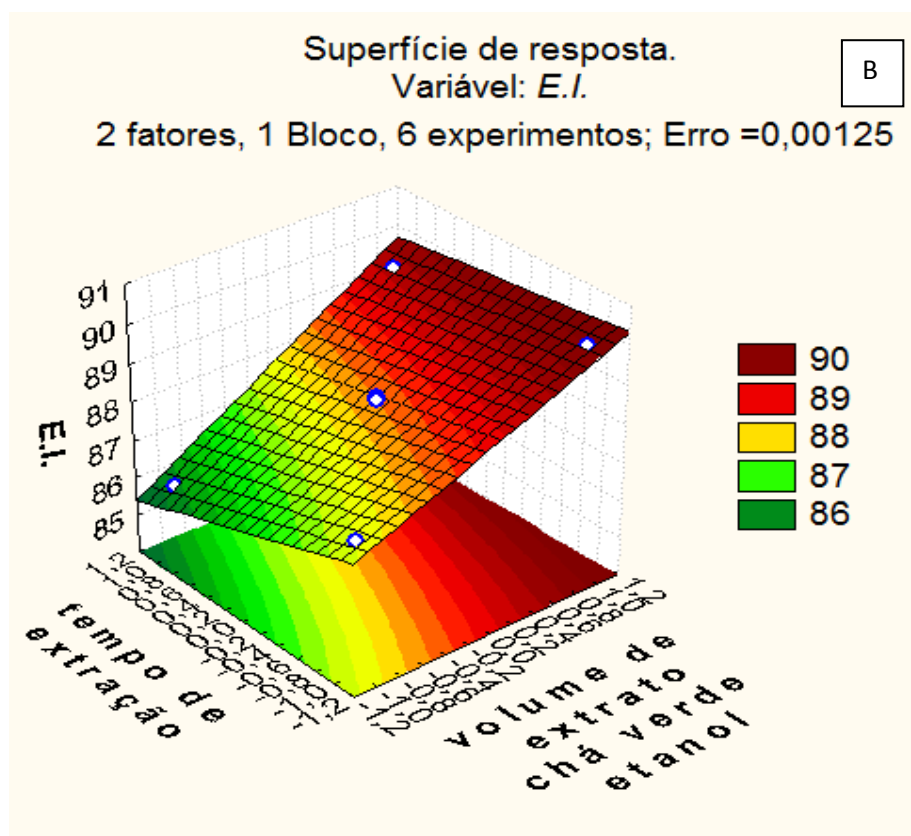
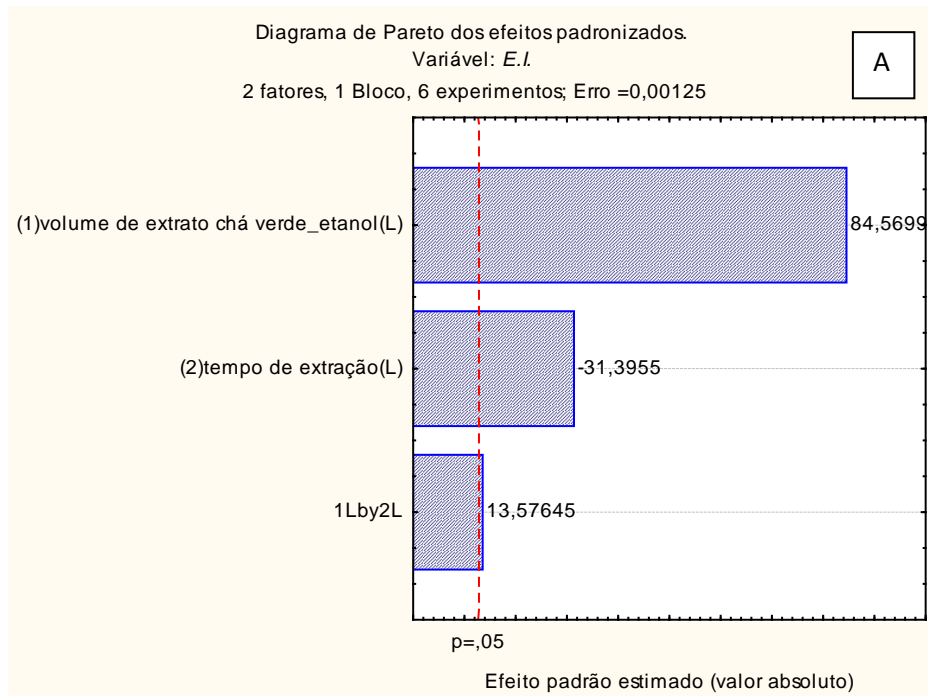
Inicialmente, observa-se que independente do tipo de chá usado, os valores das variáveis R_{tc} e $E.I.$ obtidas pelos experimentos de EIE para a solução ácida contendo o inibidor, são mais elevados se comparado aos valores obtidos para o ensaio em branco (R_{tc} HCl 1mol/L = 145,42 Ωcm^2). Por outro lado, os valores de C_{dc} para estas mesmas condições contendo o extrato alcoólico decrescem, em relação ao valor do branco (C_{dc} HCl 1mol/L = 123,11 μFcm^{-2}). Estes resultados indicam que a presença do extrato na solução modifica a estrutura da dupla camada elétrica, sugerindo que ambos os extratos alcoólicos atuam como inibidor da corrosão do aço no meio corrosivo sob estudo, provavelmente pela adsorção das moléculas dos polifenóis na superfície do metal (ROCHA *et al.*, 2010).

3.2.3 Extrato alcoólico de chá verde

Os resultados estatísticos da ação dos parâmetros V e t sobre as variáveis apresentadas na **Tabela 12**, para a condição de adição dos extratos alcoólicos de chá verde, são mostrados nas **Figuras 40 e 41**. O diagrama de Pareto da **Figura 40A**, e a **Equação 23** mostram que a variável $E.I.$ é influenciada significativamente pelo

volumede extrato ($p < 0,007$), em maior extensão, mas também pelo tempo de extração ($p < 0,02$) e pela interação entre eles ($p < 0,04$).

Figura 40: Digrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: *E.I.*

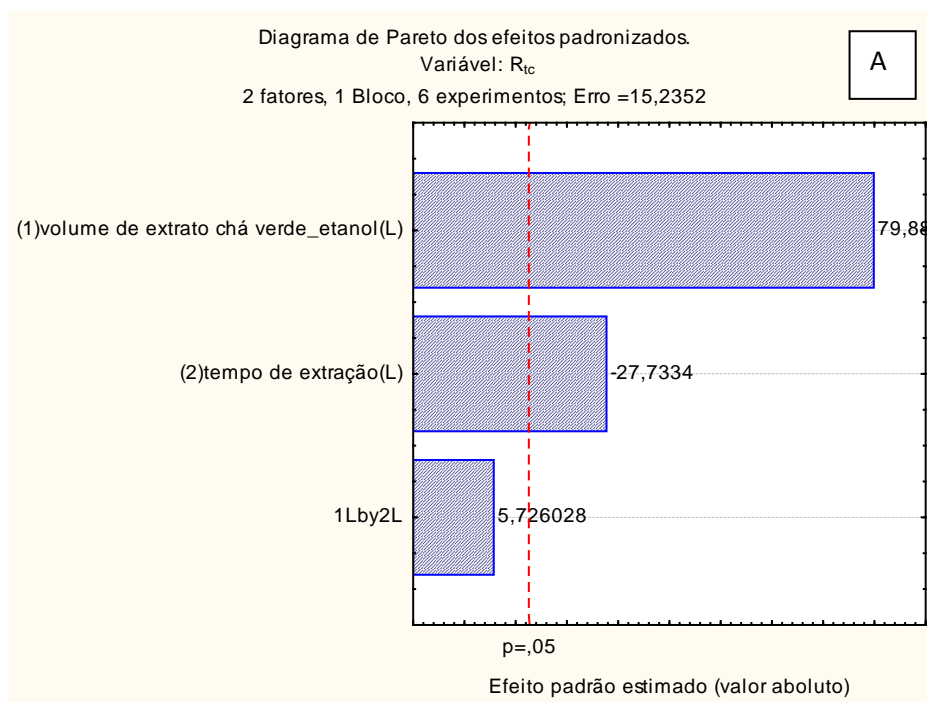


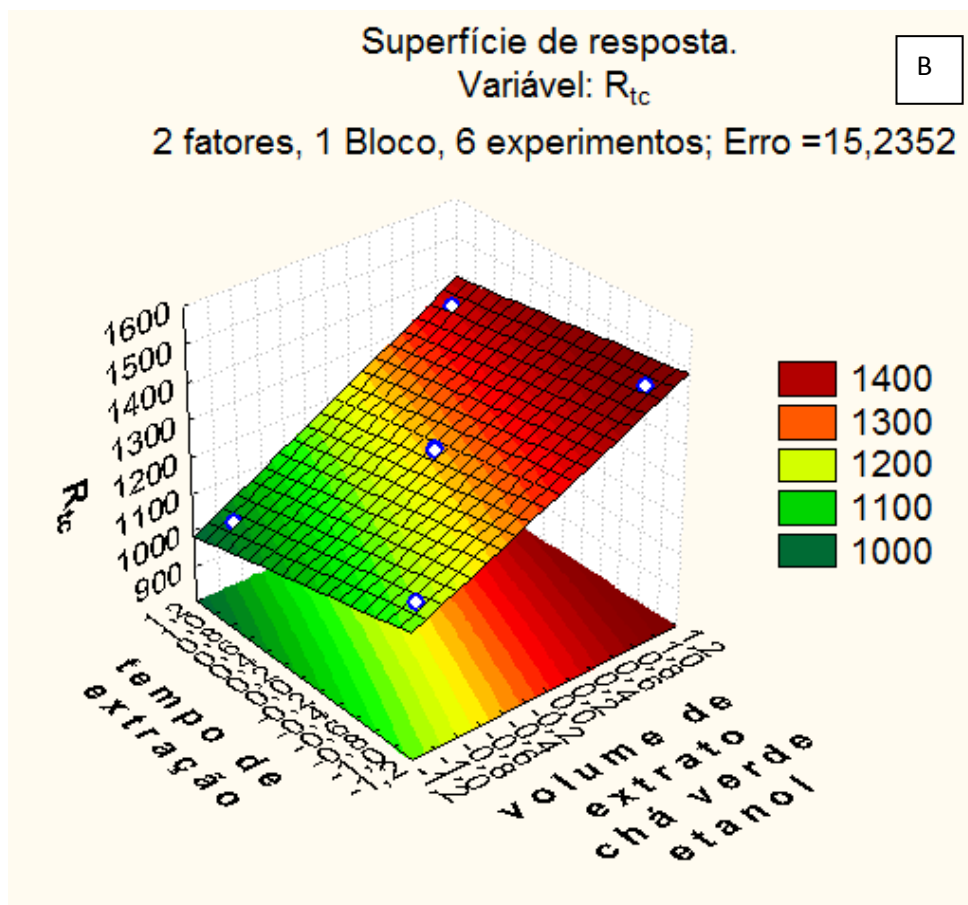
$$E.I.=88,22+1,50 V-0,55 t+0,24 Vt \quad (23)$$

O parâmetro t afetou negativamente a variável analisada, enquanto V e a interação entre V e t , exerceram uma influência positiva sobre esta mesma variável. Com isso, para se obter maiores valores de $E.I.$, tempos menores de extração e adição de maiores volumes de extratos seriam as condições mais adequadas. A **Figura 40B** ilustra bem esse resultado, através da superfície de resposta.

Nota-se, pelo diagrama de Pareto (**Figura 41A**) que os parâmetros V e t exerceram influência significativa sobre a variável R_{tc} ($p < 0,007$ e $p < 0,02$), para os efeitos de V e t , respectivamente), nas mesmas direções anteriormente observadas para a variável $E.I.$, conforme esperado, sendo a maior influência observada para V .

Figura 41: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: R_{tc} .



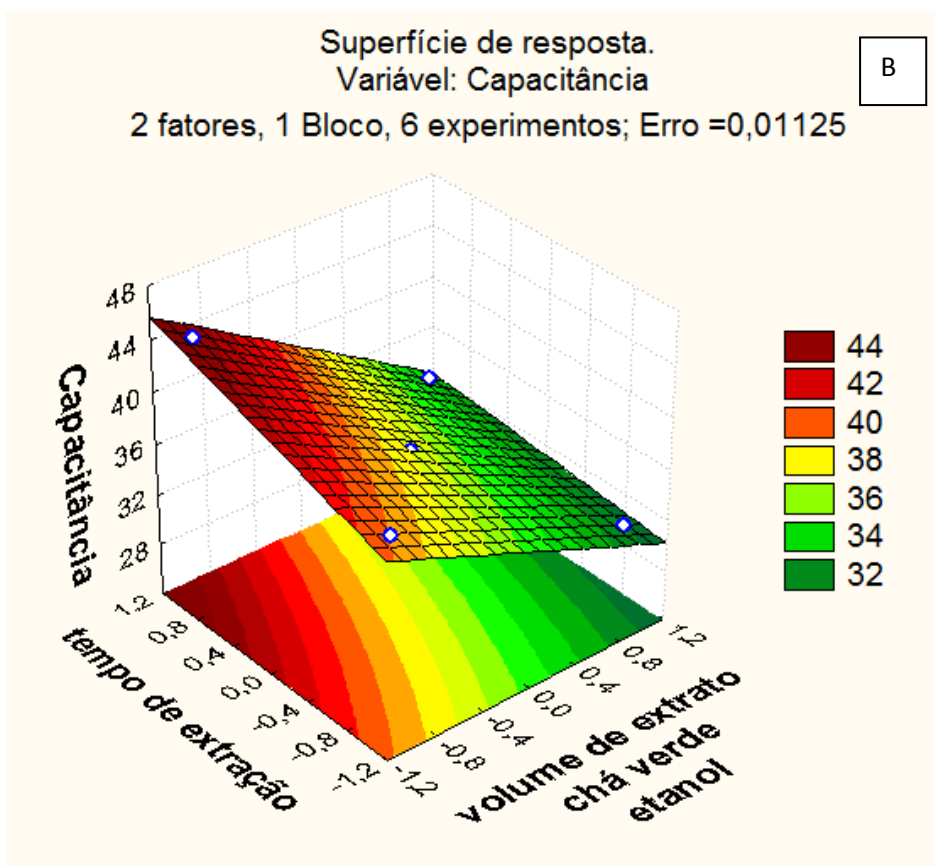
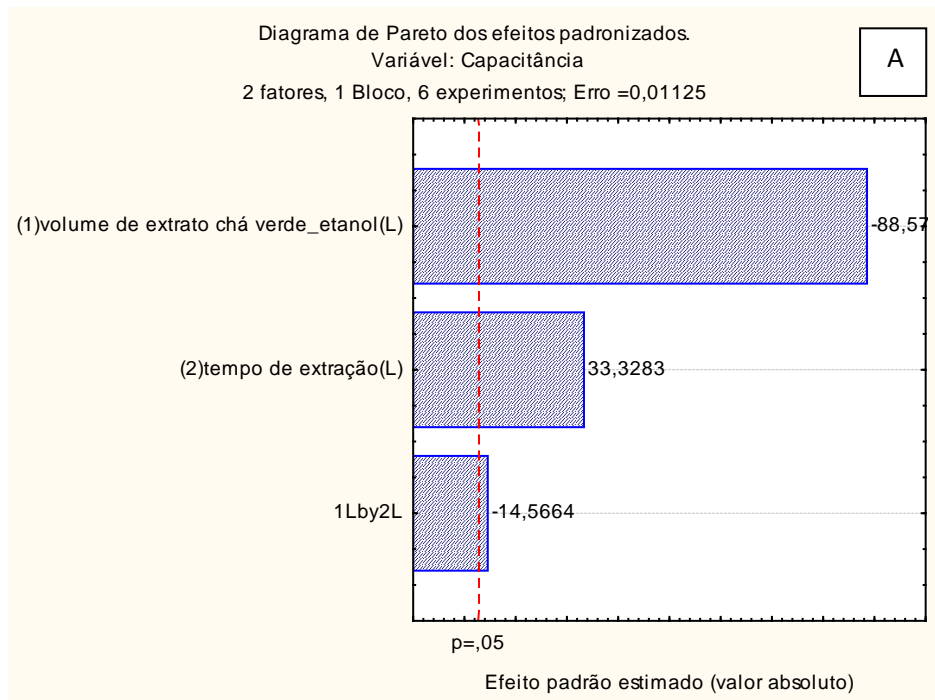


A partir da **Equação 24** e da superfície de resposta da **Figura 41B**, pode-se dizer que maiores valores de R_{tc} podem ser verificados ao se adicionar volumes maiores de extrato, obtidos em menores tempos de extração. A elevação do valor de R_{tc} significa melhor formação do filme protetor e maior inibição da corrosão.

$$R_{tc} = 1250,50 + 155,10 V - 54,13 t \quad (24)$$

Similarmente, a variável C_{dc} é significativamente influenciada por V ($p < 0,007$), de modo negativo, e por t ($p < 0,02$), de modo positivo, além da interação entre os parâmetros ($p < 0,04$), conforme mostrado na **Figura 42A** e na **Equação 25**. Assim, menores valores de C_{dc} podem ser obtidos em maiores valores de V e menores t . Esses resultados, também observados na superfície de resposta da **Figura 42B**, corroboram aqueles verificados para os outros ensaios de EIE e comprovam que, nestas condições, o processo inibitório do aço pela presença do extrato é favorecido.

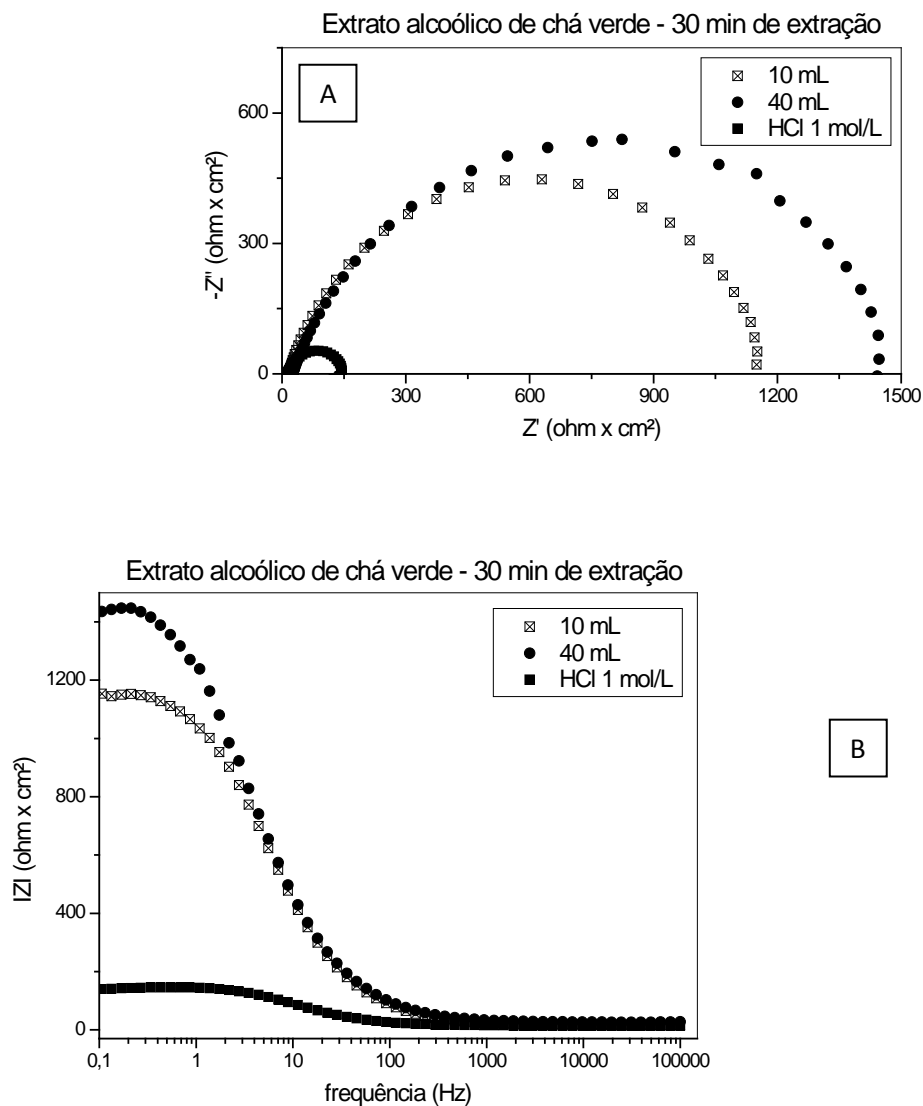
Figura 42: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá verde. Variável: C_{dc}

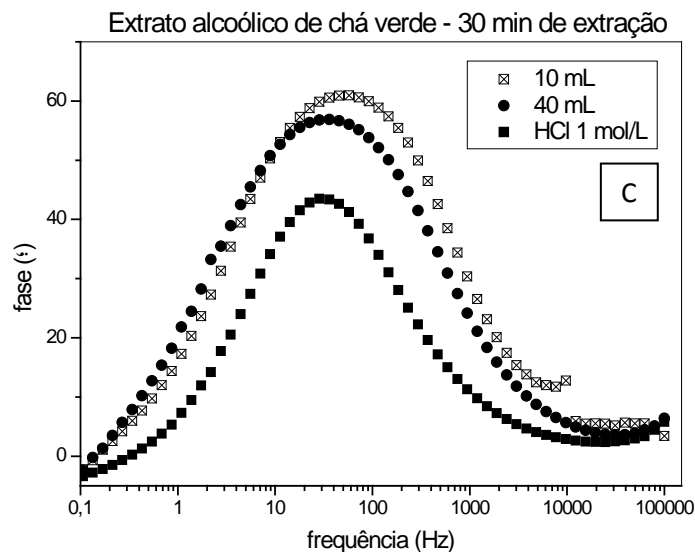


$$C_{dc}=36,82-4,70 V+1,77 t-0,77 Vt \quad (25)$$

As **Figuras 43** e **44** apresentam os diagramas obtidos através dos ensaios de EIE em que diferentes volumes de extrato alcoólico de chá verde, obtido em certo tempo de extração, foram adicionados ao meio de HCl 1 mol/L.

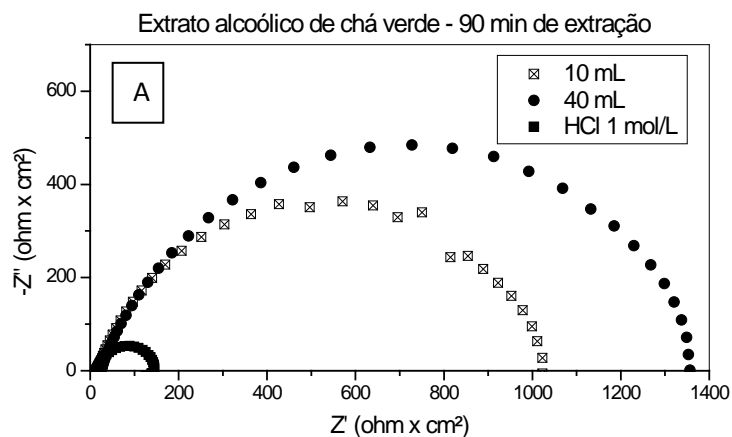
Figura 43: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá verde, obtidos com 30 minutos de extração.

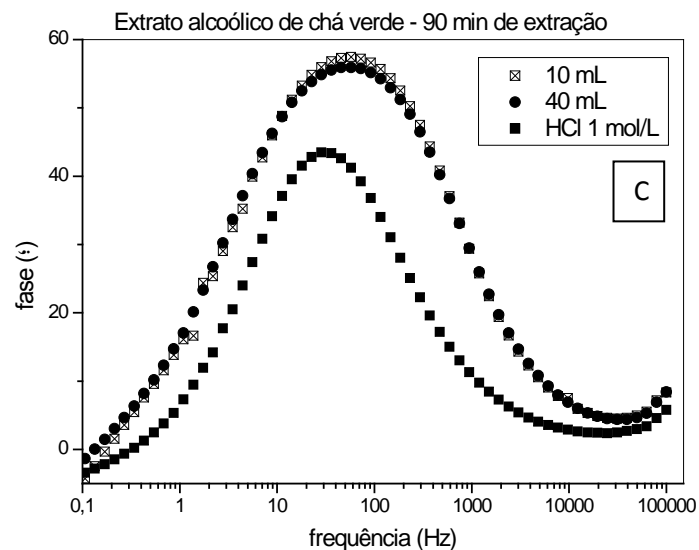
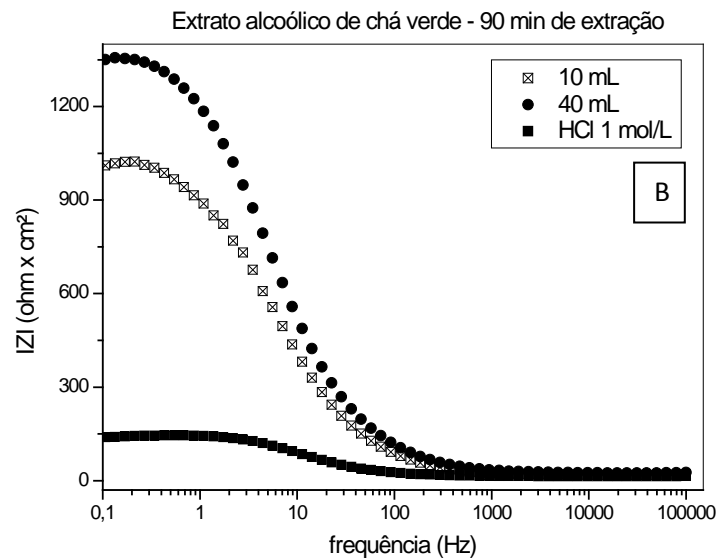




Nota-se, de modo geral, que o extrato atua como inibidor na corrosão do aço carbono em meio ácido, pois visualmente observa-se, um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos do diagrama de Nyquist (**Figuras 43A e 44A**, para os tempos de extração de 30 e 90 minutos, respectivamente) com a presença do inibidor, em qualquer dos dois volumes utilizados. Adicionalmente, observa-se que o aumento de V causa uma elevação no valor de R_{tc} , conforme pode ser visto também nos diagramas de Bode para os dois tempos de extração apresentados (**Figuras 43B e 44B**, para 30 e 90 minutos de extração, respectivamente). As alterações nos diagramas de fase são melhor verificadas em menores tempos de extração (**Figura 43C**), estando de acordo com as condições anteriormente observadas.

Figura 44: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e na presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá verde, obtidos com 90 minutos de extração.





Levando-se em consideração a variação do parâmetro menos influente, o tempo de extração (**Figura 45 e 46**), para um volume constante, é possível perceber que em menores valores de t tem-se um maior arco capacitivo no diagrama de Nyquist (**Figuras 45A e 46A**) e maiores valores de R_{tc} , principalmente em maiores valores de V (**Figura46**). Esse resultado era esperado, com base no comportamento observado nas **Figuras 43 e 44**, concordando que tempos menores de extração e volumes maiores de extratos fornecem condições para uma maior capacidade anticorrosiva.

Figura 45: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 10 mL de extrato alcoólico de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.

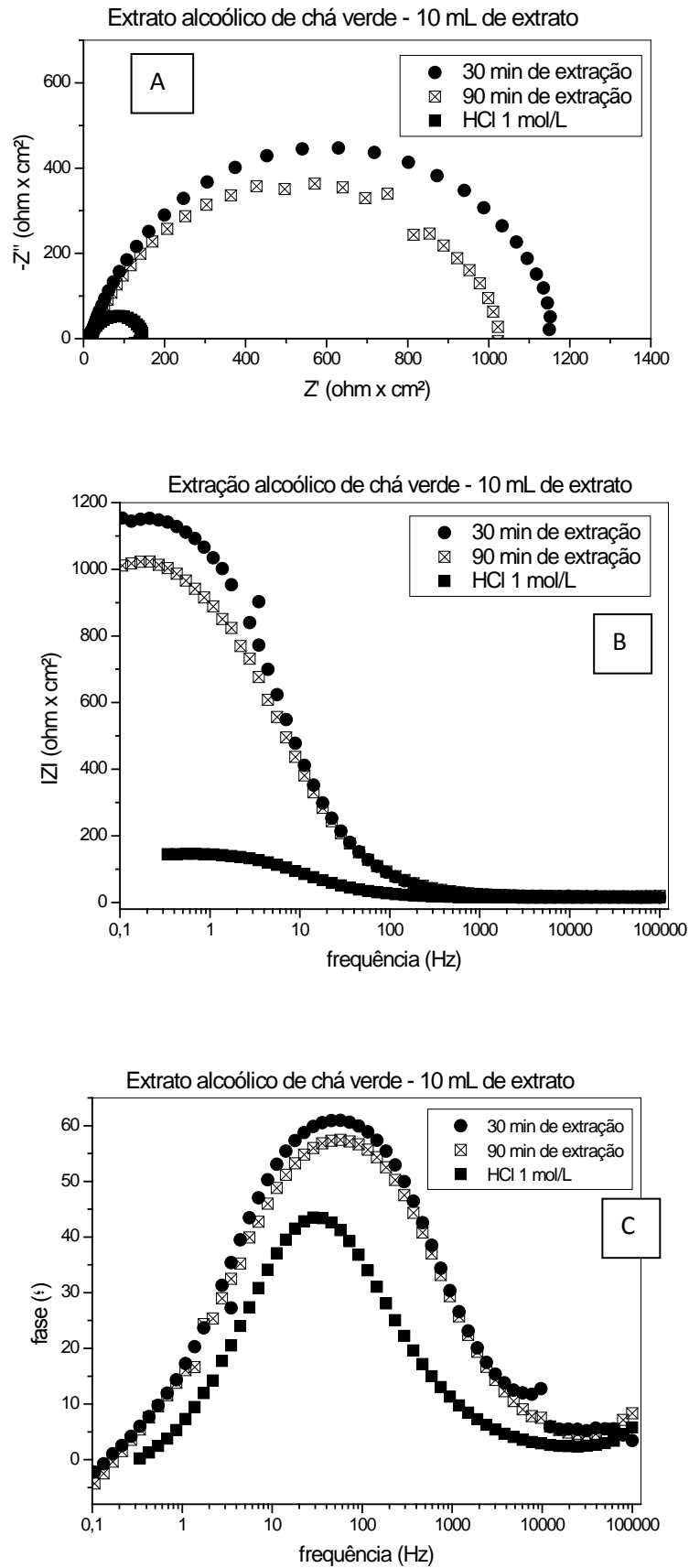
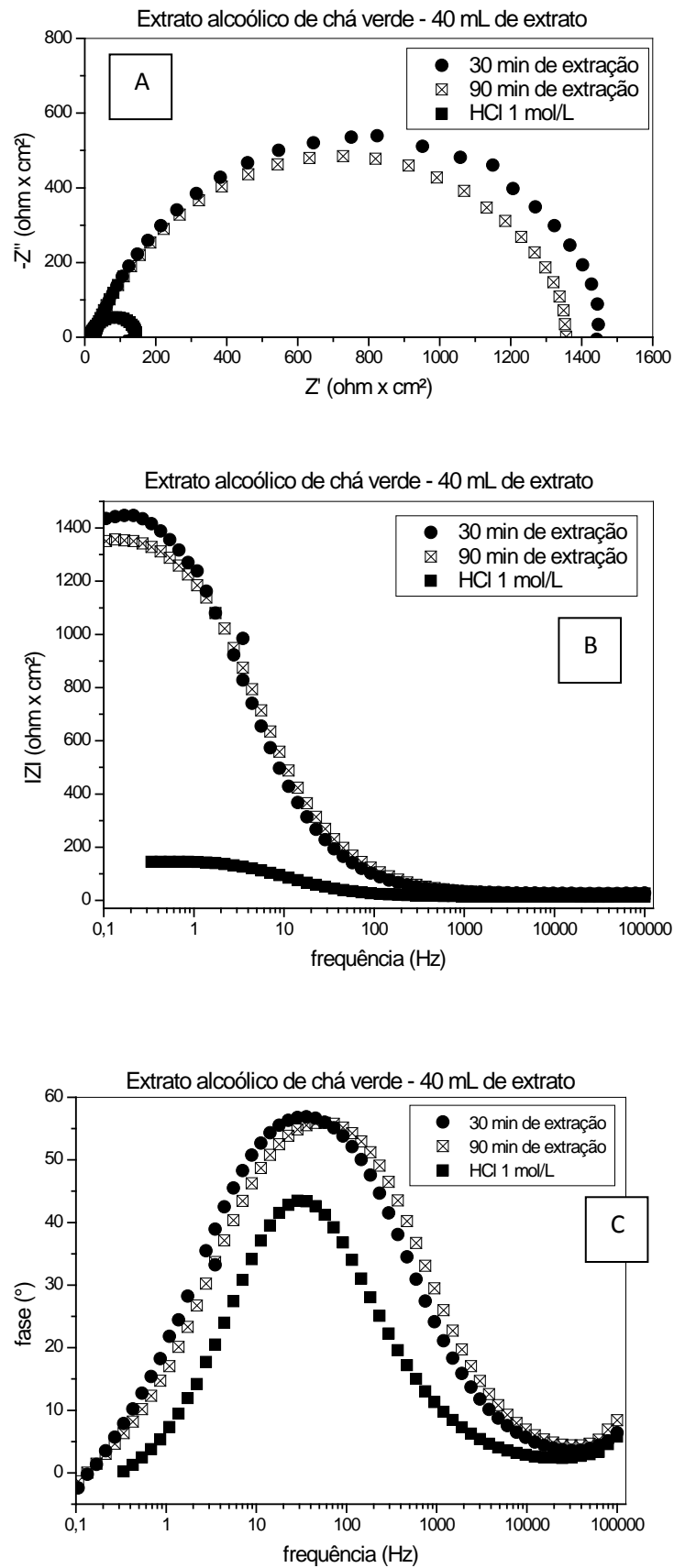


Figura 46: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 40 mL de extrato alcoólico de chá verde, obtido com diferentes tempos de extração.



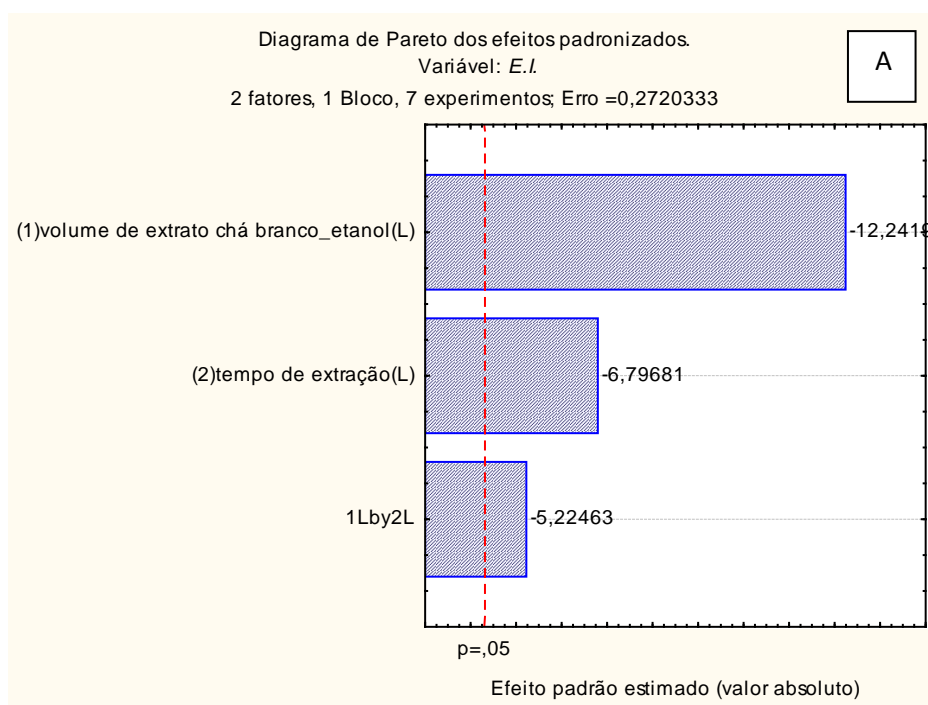
Verifica-se, portanto, que estes resultados (aumento da *E.I.*, com o aumento do volume e diminuição do tempo) condizem com aqueles que foram obtidos pela técnica de PP. Comparando também os presentes resultados com aqueles obtidos por EIE para o extrato aquoso de chá verde, verifica-se o mesmo comportamento, em termos dos resultados estatísticos.

Comparando-se, porém, as **Tabelas 11 e 12**, onde são apresentados os resultados para os extratos de chá verde aquoso e alcoólico, respectivamente, percebe-se um pequeno aumento nos valores de R_{tc} e *E.I.* e um decréscimo nos valores de C_{dc} para o extrato alcoólico, exceto para a condição de 30 minutos de extração. Contudo, não há diferença significativa ($p > 0,05$) entre os resultados obtidos, sendo possível inferir que não fez sentido, em termos dos parâmetros de EIE, a utilização de etanol como solvente de extração.

3.2.4 Extrato alcoólico de chá branco

As **Figuras 47 e 48** mostram os resultados da análise estatística para as variáveis *E.I.* e R_{tc} , respectivamente, dos ensaios de EIE do aço carbono imerso em solução de HCl 1mol/L na presença de extrato alcoólico de chá branco.

Figura 47: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: *E.I.*



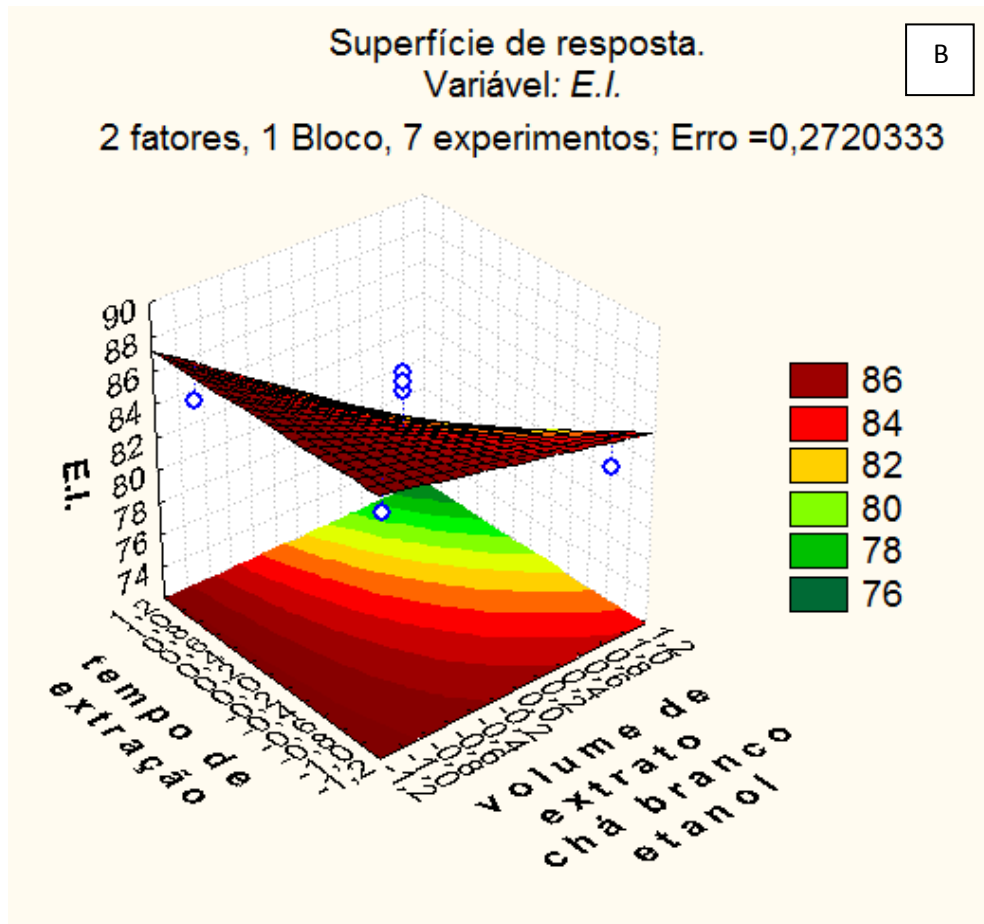
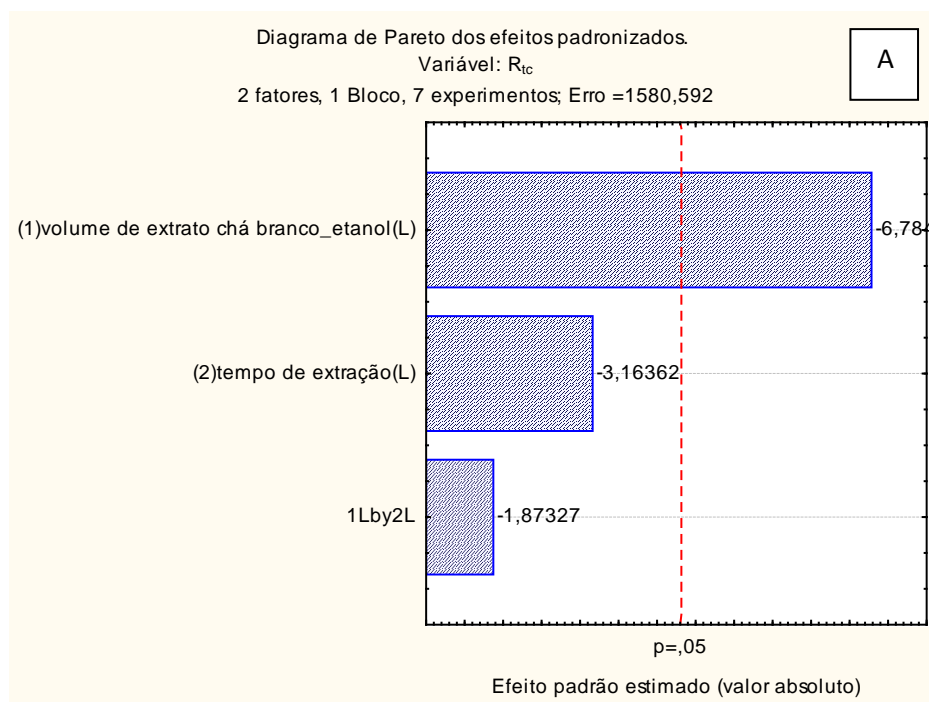
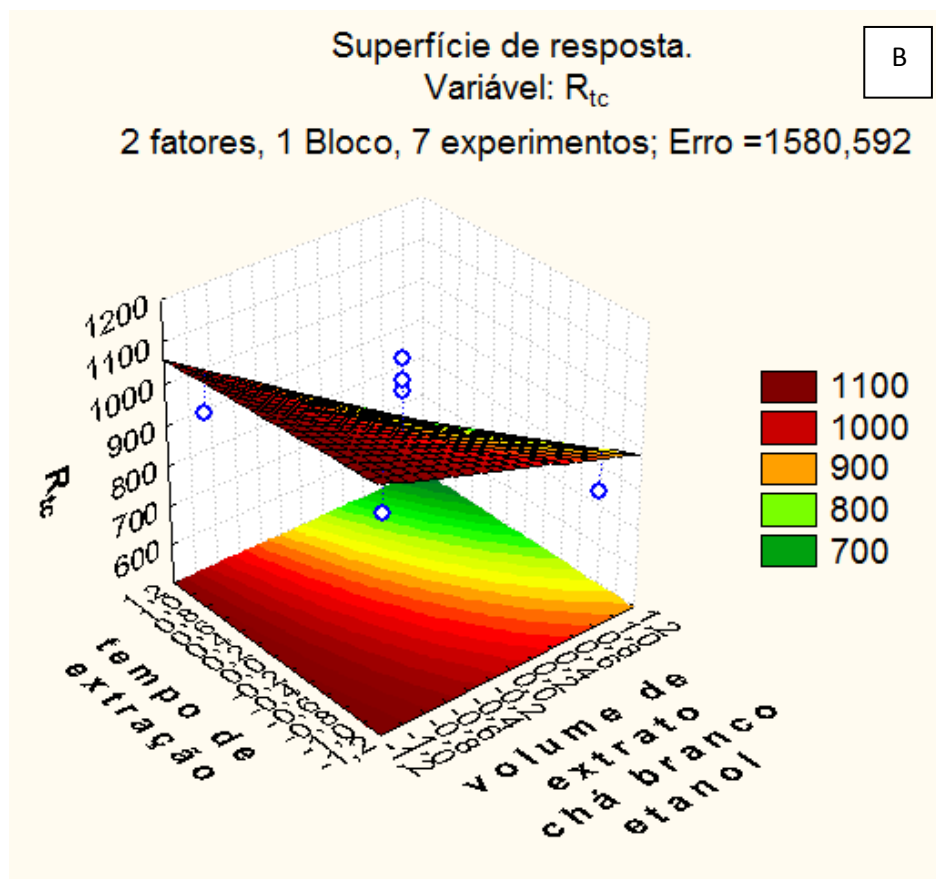


Figura 48: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: R_{tc}





O diagrama de Pareto da **Figura 47A** e a **Equação 26** evidenciam que os parâmetros estudados, V ($p < 0,006$) e t ($p < 0,02$), assim como a interação entre eles ($p < 0,03$) exercem uma influência negativa sobre a variável $E.I.$ Desse modo, espera-se obter maiores valores de $E.I.$ ao se usar menores tempos de extração e menores volumes de extrato. Este comportamento, melhor evidenciado na **Figura 47B**, foi completamente diferente daquele verificado para o extrato aquoso de chá verde e para o extrato aquoso de chá branco, em relação aos experimentos de EIE, principalmente no que tange o parâmetro V . Seria possível supor que esta diferença poderia ser originária de outras substâncias preferencialmente extraídas do chá branco em presença de etanol. Vale ressaltar que a composição do chá varia com o tipo de clima, estação do ano, variedade de marcas de chá e ainda idade das folhas. Logo, estudos mais avançados deverão ser realizados com o objetivo de analisar a composição química do chá e ainda os componentes que preferencialmente são extraídos. Contudo, o comportamento evidenciado nestas condições também diferiu daquele verificado para os ensaios de PP, na presença deste mesmo extrato. Possivelmente, outros experimentos são necessários para que se chegue a uma conclusão definitiva sobre esse tópico.

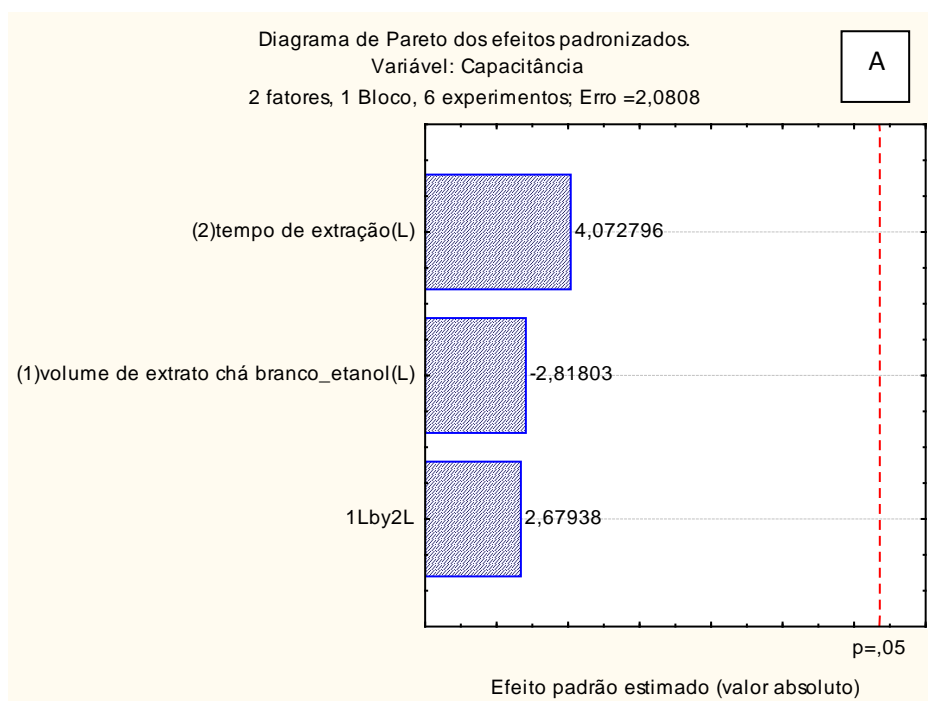
$$E.I. = 83,53 - 3,19 V - 1,77 t - 1,36 Vt \quad (26)$$

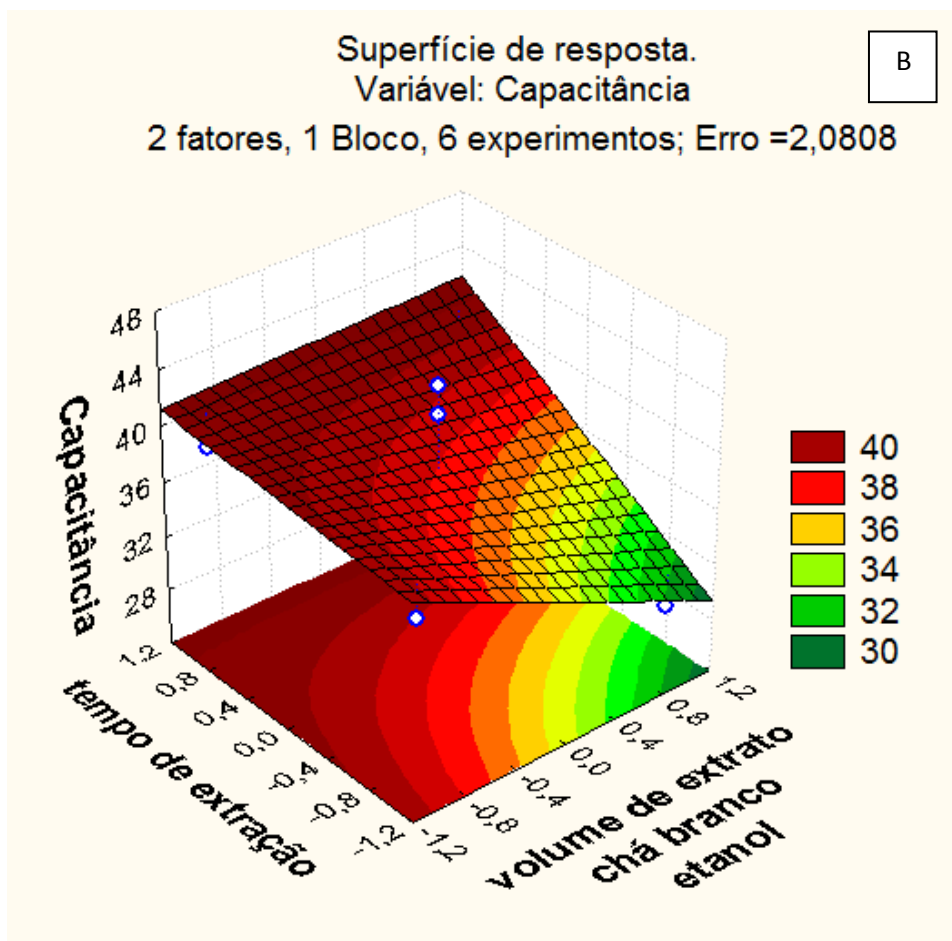
Ao analisar o diagrama de Pareto da **Figura 48A**, nota-se que somente o volume de extrato influencia significativamente ($p < 0,02$) e de maneira negativa a variável R_{tc} , confirmando a condição de que maior resistência à corrosão é obtida com a adição de pequenos volumes de extratos à solução. A **Equação 27** mostra a resposta do modelo predito, enquanto que a superfície de resposta da **Figura 48B** ilustra o comportamento da variável estudada em função dos parâmetros estudados. Essa figura mostra que menores volume de extrato são necessários para a obtenção de um maior valor de R_{tc} , principalmente quando menores tempos de extração são usados.

$$R_{tc} = 918,50 - 134,86 V \quad (27)$$

A **Figura 49** apresenta os efeitos dos parâmetros V e t sobre a variável C_{dc} .

Figura 49: Diagrama de Pareto (A) e Superfície de resposta (B) para o extrato alcoólico de chá branco. Variável: C_{dc}

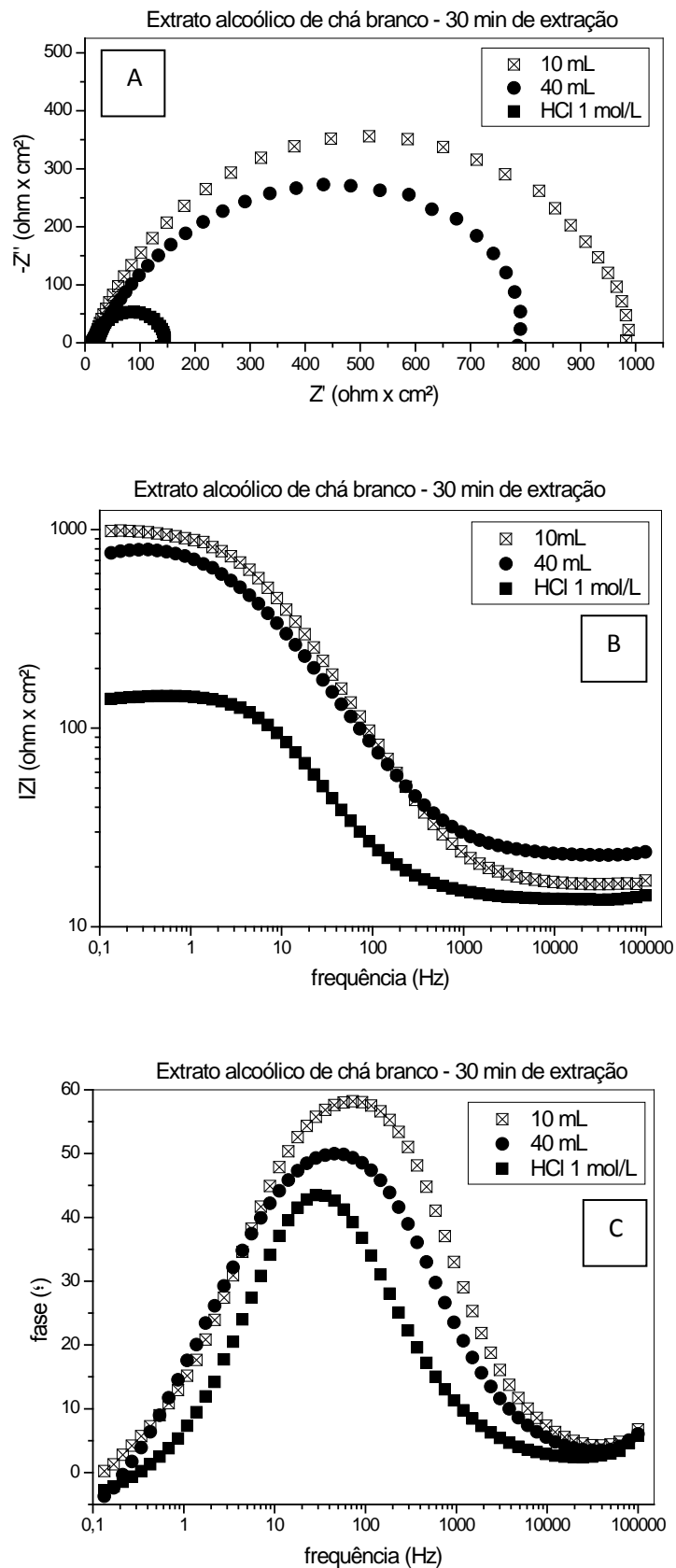




Com 95% de confiança, é possível verificar que não houve efeito significativo de qualquer um destes parâmetros sobre a variável estudada. Ainda assim, a **Figura 49B** apresenta uma tendência (não significativa) de decréscimo de C_{dc} com maiores volumes de extrato e menores tempos de extração. Analisando porém, os valores da **Tabela 12** para esta variável, verifica-se que os valores são praticamente iguais para as diferentes condições.

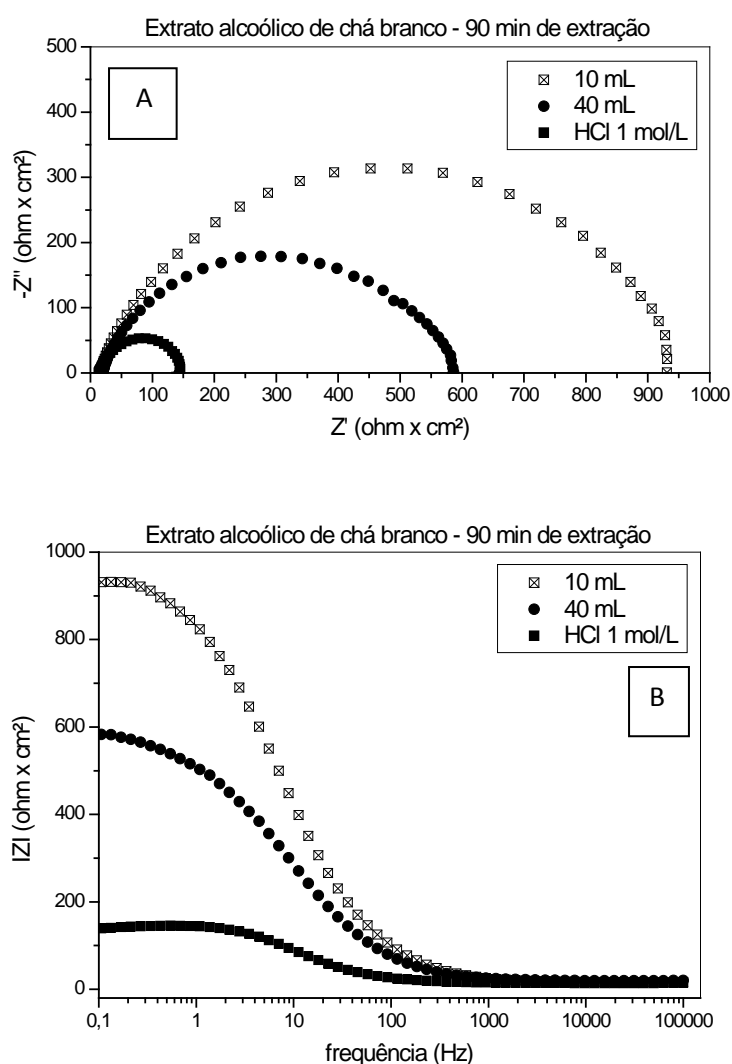
As **Figuras 50 e 51** mostram o comportamento do aço carbono em meio ácido, na ausência e na presença do inibidor, no caso, extrato alcoólico de chá branco, para um mesmo tempo de extração.

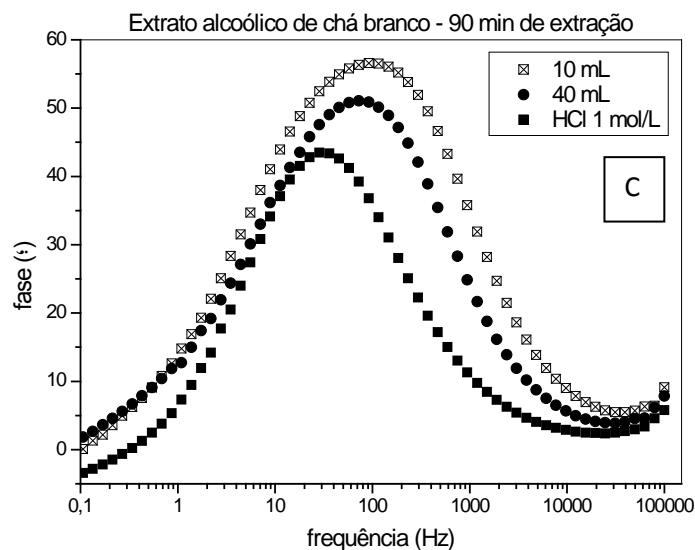
Figura 50: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá branco, obtido com 30 minutos de extração.



Fica evidente que, independente do tempo de extração, a presença do extrato alcoólico de chá branco influenciou no processo corrosivo do aço carbono em meio ácido, conforme pode ser verificado pelo aumento dos arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist das **Figuras 50A e 51A**, bem como nas alterações notadas nos diagramas de Bode (**Figuras 50B e 51B**) e fase (**Figuras 50C e 51C**). Estes resultados demonstram que o extrato alcoólico de chá branco atua como inibidor da corrosão do aço no meio estudado.

Figura 51: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de diferentes volumes de extrato alcoólico de chá branco, obtido com 90 minutos de extração.





Comparando-se o efeito do volume adicionado, para um mesmo tempo de extração, nota-se que a adição de um volume de 10 mL à solução causou maior aumento do arco capacitivo e um grande deslocamento da curva de Bode para maiores valores de R_{tc} , comparando mesmo tempo de extração (**Figura 51**). Observando a **Tabela 12**, é possível notar que foi justamente a condição de experimento2, onde (40 mL de extrato e 90 minutos de extração que correspondeu aos menores valores de R_{tc} e de $E.I.$

Ao se analisar estes mesmos diagramas para um volume de extrato constante e diferentes tempos de extração (**Figuras 52 e 53**), verifica-se que em baixos valores de V , o aumento do tempo de extração não causou uma variação muito grande no arco capacitivo do diagrama de Nyquist (**Figura 52A**). Contudo, o aumento de t quando 40 mL de extrato são adicionados causa um decréscimo mais evidenciado no arco capacitivo (**Figura 53A**), na variável R_{tc} (**Figura 53B**) e, conseqüentemente, em $E.I.$

Figura 52: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 10 mL de extrato alcoólico de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.

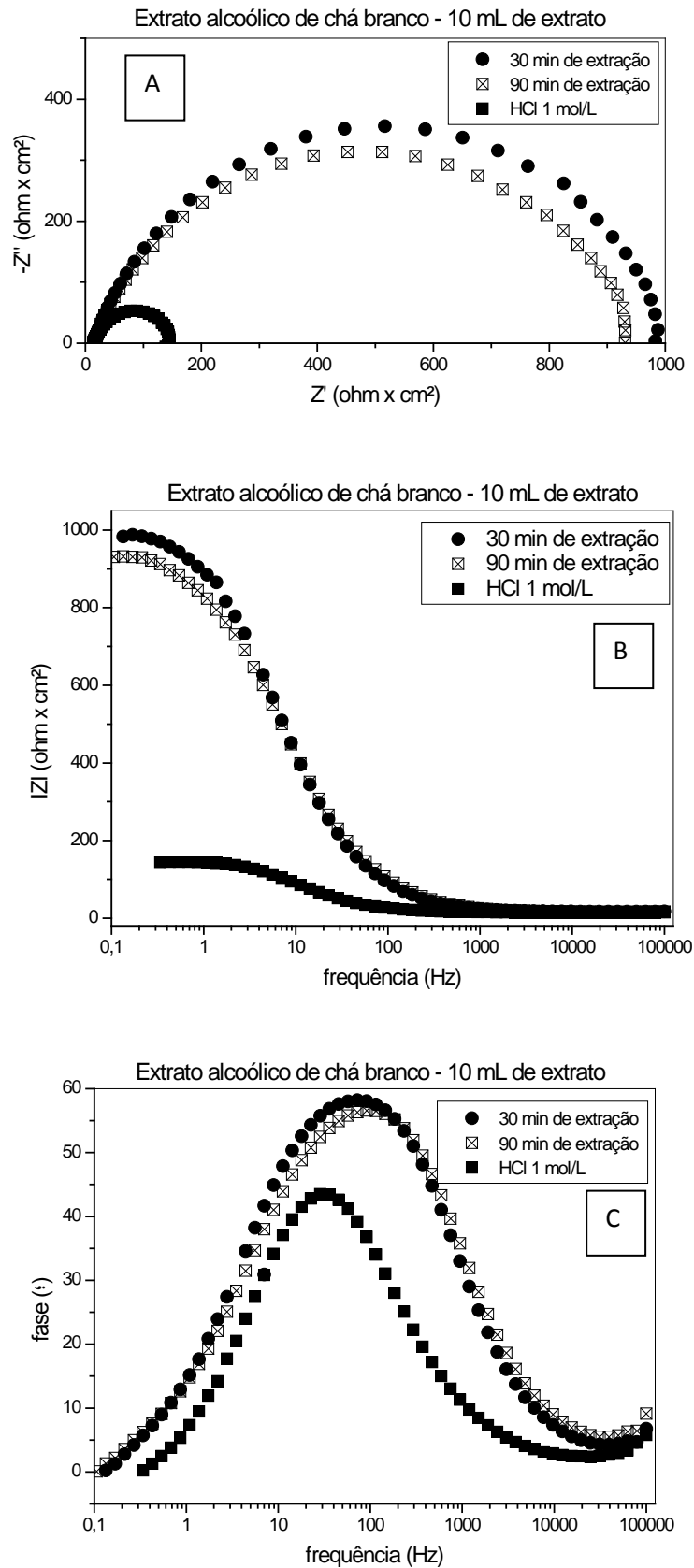
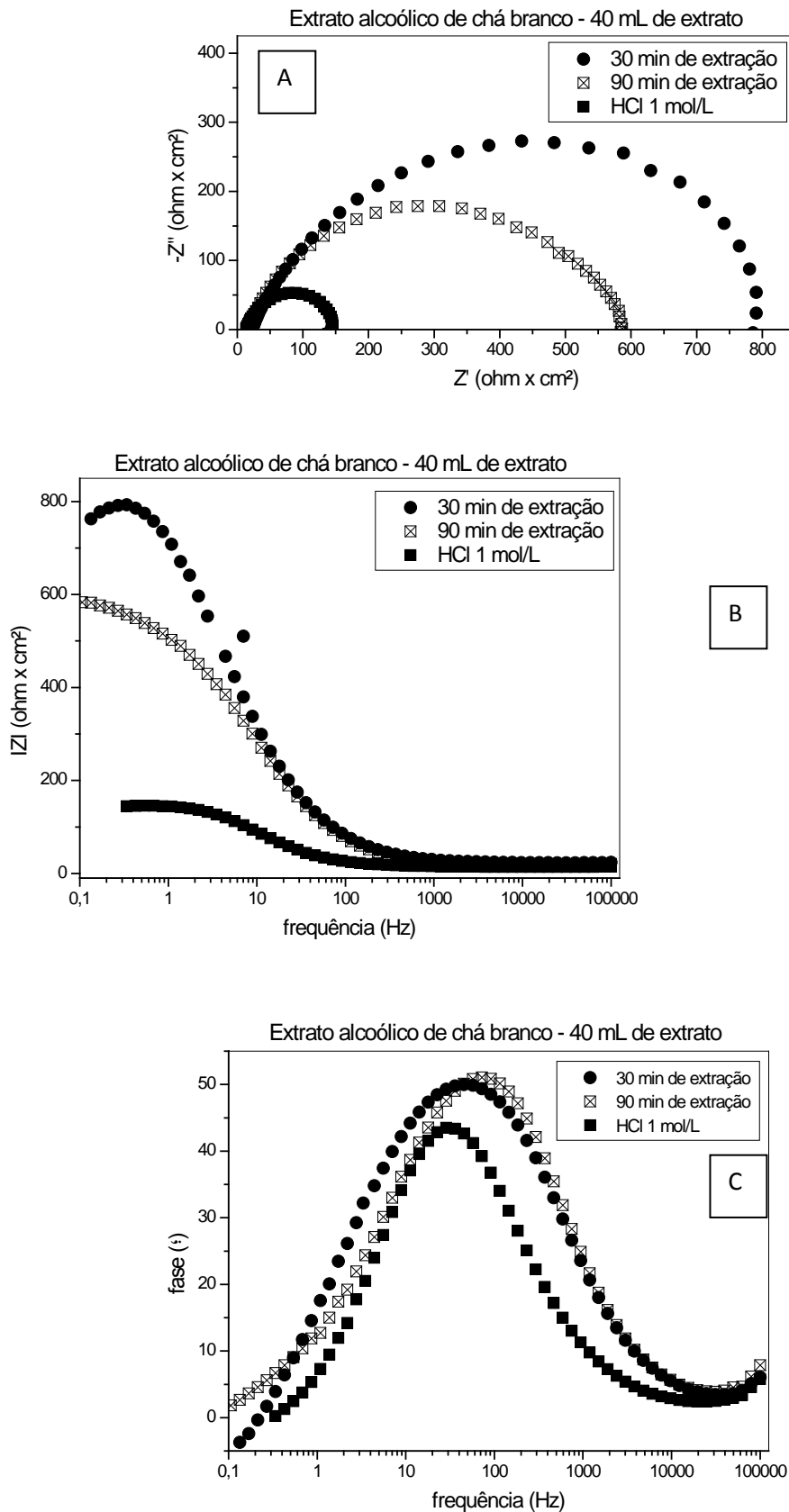


Figura 53: Diagramas de (A) Nyquist, (B) Bode e (C) Fase, na ausência e presença de 40 mL de extrato alcoólico de chá branco, obtido com diferentes tempos de extração.

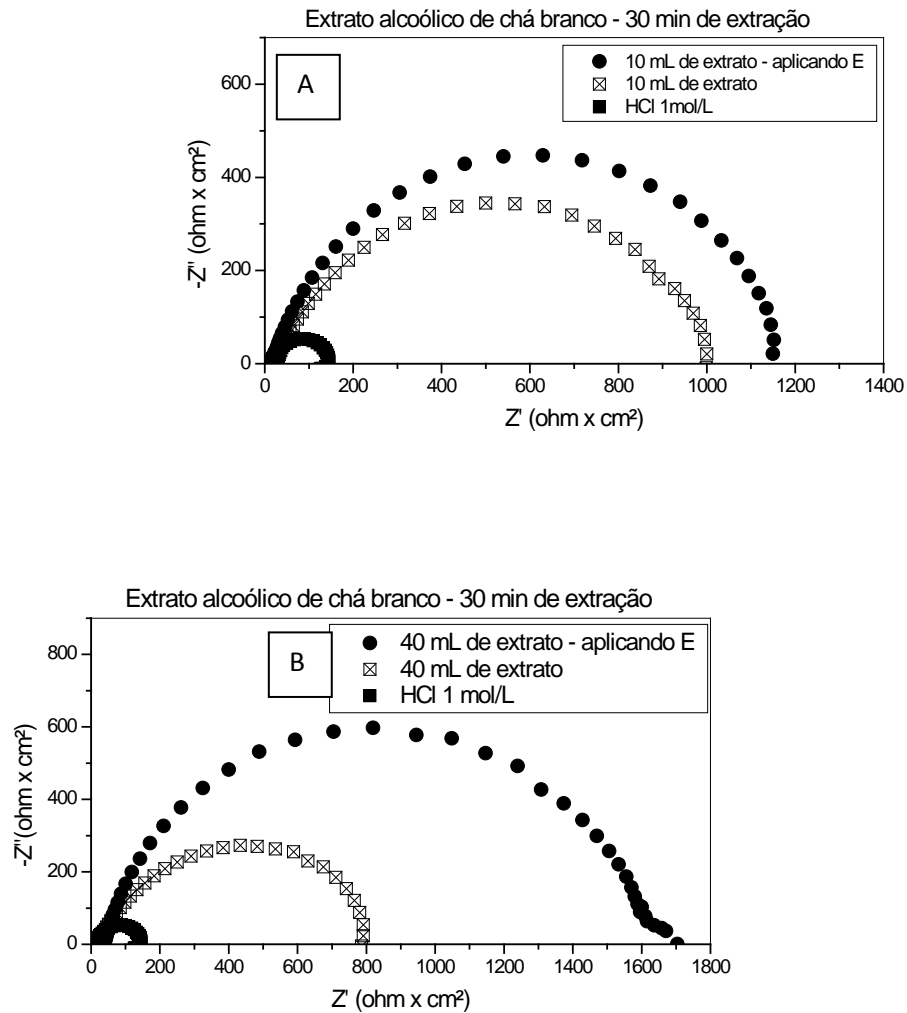


Comparando-se os resultados das **Tabelas 11 e 12**, para os extratos aquosos e alcoólicos de chá branco, respectivamente, verificou-se que as três variáveis estudadas eram significativamente diferentes entre si ($p < 0,003$; $p < 0,008$ e $p < 0,007$, para R_{tc} , $E.I.$ e C_{dc} , respectivamente). De modo geral, os extratos alcoólicos de chá branco apresentaram maiores valores de $E.I.$ e R_{tc} , além de menores valores de C_{dc} que os extratos aquosos desse mesmo chá. Rusak *et al.*, 2008 mostraram em seus estudos que a extração alcoólica é mais indicada para tempos superiores a 30 minutos de extração. O único resultado diferente foi aquele obtido nas piores condições observadas para este chá na **Tabela 12**, isto é, 40 mL de extrato obtido em 90 minutos de extração.

O resultado obtido para o extrato alcoólico de chá branco foi também discrepante em relação ao resultado obtido para o extrato aquoso deste mesmo chá para os ensaios de PP. Como sugerido anteriormente, o longo tempo do ensaio de EIE provavelmente causou degradação das catequinas do chá e nítida turvação da solução, anteriormente mostrado na **Figura 38**, o que pode ter influenciado nas diferenças encontradas entre os resultados de EIE e PP. Desse modo, similarmente ao que se realizou para o extrato aquoso de chá branco, fez-se um novo ensaio de impedância após a polarização prévia em um potencial -2 V (potencial do início da polarização), para este extrato. Mais uma vez, o objetivo desse procedimento foi verificar se havia a formação de algum filme sobre a superfície metálica em função da polarização e se esse filme era protetor, causando um aumento no valor de R_{tc} .

A **Figura 54** apresenta os diagrama de Nyquist nas condições dos experimentos 3 (**Figura 54A**) e 4 (**Figura 54B**) (10 mL e 40 mL de extrato com 30 min de extração, respectivamente), com e sem a polarização prévia do substrato. Verificou-se que realmente ocorre a formação de uma película protetora com a polarização prévia do substrato, o que pode ser evidenciado pelo aumento do arco capacitivo em relação à mesma condição sem a polarização. Neste caso, os valores de R_{tc} e, conseqüentemente, de $E.I.$ foram compatíveis com as condições verificadas para o chá branco aquoso (ensaio de EIE) ou chá branco alcoólico (PP). Não foi notada também a presença de turvação da solução quando houve a polarização prévia, indicando que neste caso não deve ter ocorrido degradação das catequinas. Esse resultado indica que, ao iniciar os ensaios de polarização em potencial de -2,0 V, possivelmente as catequinas presentes no extrato de chá branco são adsorvidas ao substrato de aço, formando um filme protetor.

Figura 54: Comparação entre as curvas de Nyquist com e sem a polarização prévia do substrato, para a condição de 30 minutos de extração utilizando 10 mL (A) e 40 mL (B) de extrato alcoólico de chá branco.



3.3 Ensaios de Perda de Massa - Imersão Total (IT)

Os ensaios de perda de massa (IT) foram, inicialmente, realizados com tempo de imersão de 4h. Esses resultados, porém apresentaram valores de *E.I.* bem menores se comparados àqueles obtidos para as técnicas de PP e EIE, nas mesmas condições. Como exemplo, a **Tabela 13** mostra os resultados dos ensaios de IT do aço carbono em solução de HCl 1mol/L, na ausência e presença de 40 mL de extrato de chás verde e branco, obtidos em 90 min de extração, para 4h e 24h de exposição ao meio corrosivo. Pelos motivos apresentados, os ensaios de perda de massa foram realizados posteriormente com tempo de imersão de 24h.

Tabela 13: Resultados dos ensaios de IT do aço carbono em solução de HCl 1mol/Lna ausência e presença de 40mL de extrato de chás verde e branco, obtidos em 90 min de extração por 4h e 24h, para efeito comparativo das *E.I.*

Experimento	Condição	4h de imersão			24h de imersão		
		Δm^* (g)	TC (mm/ano)	<i>E.I.</i> (%)	Δm (g)	TC (mm/ano)	<i>E.I.</i> (%)
Branco	HCl 1mol/L	2×10^{-3}	0,4235	—	0,1086	5,0456	—
V_{aq} - 40 mL	Chás aquosos	$4,5 \times 10^{-4}$	0,0898	78,79	0,0028	0,1372	97,28
B_{aq} - 40 mL		$3,5 \times 10^{-4}$	0,1169	72,39	0,0055	0,2738	94,57
V_{et} - 40 mL	Chás alcoólicos	9×10^{-4}	0,1796	57,59	0,0058	0,2397	95,24
B_{et} - 40 mL		3×10^{-4}	0,0908	78,56	0,0049	0,2521	95,00

*Os valores de perda de massa (Δm) correspondem à média aritmética de dois valores.

Pode-se observar na **Tabela 13** que, para o branco (HCl 1mol/L), os valores de taxa de corrosão no ensaio de 4h de imersão foram bem menores se comparado àqueles obtidos nos ensaios de 24h. Esses resultados eram esperados, pois um tempo maior de imersão leva à corrosão mais severa do aço nu. Comparando a variação observada para os meios contendo os extratos inibidores em 4h e 24h de imersão, verifica-se que o aumento da taxa de corrosão não foi tão acentuada. Provavelmente, um filme protetor do inibidor deve ter se formado sobre a superfície metálica nesse período de tempo, o que não ocorreu quando o aço foi exposto ao meio de HCl 1mol/L. A diferença no comportamento do aço quando imerso no meio com e sem a presença dos extratos, em 24h de imersão, seria a responsável pelo aumento verificado nos valores de *E.I.*,

contribuindo para que resultados mais satisfatórios e coerentes com os valores obtidos pelas técnicas de PP e EIE.

Baseado nos resultados apresentados na **Tabela 13**, foram realizados ensaios de IT com 24h de imersão do corpo de prova na solução ácida de HCl 1mol/L, nas mesmas condições do planejamento fatorial, empregado nos ensaios de PP e EIE, a fim de analisar a influência dos parâmetros volume de extrato (V), tempo de extração (t) e a interação entre eles (V e t) nas variáveis de resposta taxa de corrosão (TC) e eficiência de inibição (E.I.).

3.3.1 Avaliação dos extratos aquosos de chás verde e branco

A **Tabela 14** apresenta o resultado dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos aquosos de chás verde e branco, com 24h de imersão.

Tabela 14: Resultados dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos aquosos de chás verde e branco, com 24h de imersão.

Experimento	Valores codificados		Valores Reais		Δm^* (g)	TC (mm/ano)	E.I. (%)
	V	t	V (mL)	t (min)			
-----					-----	-----	-----
Chá verde aquoso							
1	-1	1	10	90	0,0033	0,1613	96,98
2	1	1	40	90	0,0029	0,1372	97,28
3	-1	-1	10	30	0,0020	0,1065	97,88
4	1	-1	40	30	0,0014	0,0749	98,51
5	0	0	25	60	0,0040	0,2140	95,76
6	0	0	25	60	0,0047	0,2280	95,48
7	0	0	25	60	0,0035	0,1732	96,56
Chá branco aquoso							
1	-1	1	10	90	0,0060	0,3221	93,61
2	1	1	40	90	0,0055	0,2738	94,57
3	-1	-1	10	30	0,0059	0,3280	93,49
4	1	-1	40	30	0,0049	0,2559	94,92
5	0	0	25	60	0,0055	0,2770	94,51
6	0	0	25	60	0,0061	0,2867	94,32
7	0	0	25	60	0,0060	0,3065	93,92

*Os valores de perda de massa (Δm) correspondem à média aritmética de dois valores.

Analisando a **Tabela 14**, observa-se que os valores de TC do aço, quando imerso no meio contendo os extratos aquosos estudados, são bem inferiores àqueles verificados para as condições sem os extratos, independente do tipo de chá usado (verde ou branco). Esses resultados confirmam que os extratos aquosos dos chás verde e branco atuam como inibidores de corrosão do aço em meio de HCl 1 mol/L. Conforme já mencionado anteriormente, o decréscimo da taxa de corrosão pode ser atribuído à adsorção de moléculas do inibidor na superfície do metal, as quais atuam isolando a superfície metálica, diminuindo o contato entre o meio corrosivo e o eletrodo. 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 (QURAIISHI, *et al.*, 1997). Embora os valores de *E.I.* não variem muito, para um mesmo tipo de extrato, nas diversas condições de estudo, a comparação entre os dois extratos (verde e branco) mostra diferenças significativas ($p < 0,05$), tanto para os valores de taxas de corrosão quanto de *E.I.*. Os resultados para o chá branco foram significativamente menores que aqueles observados para o chá verde, indicando que este último extrato aquoso é mais eficiente como inibidor de corrosão do aço no meio estudado. Essa diferenciação não foi verificada usando as técnicas de EIE e PP. No entanto, as melhores condições de inibição ocorreram para 40 mL de extrato e 30 minutos de extração, para os dois tipos de chá.

Como o chá branco é menos processado, maiores quantidades de polifenóis estão presentes no seu extrato. Contudo, similar ao que foi observado para os ensaios de EIE, também nos experimentos de IT, verificou-se a degradação do extrato de chá branco com o tempo de imersão, o que pode ter contribuído para os menores valores de TC e *E.I.* verificados nestas condições.

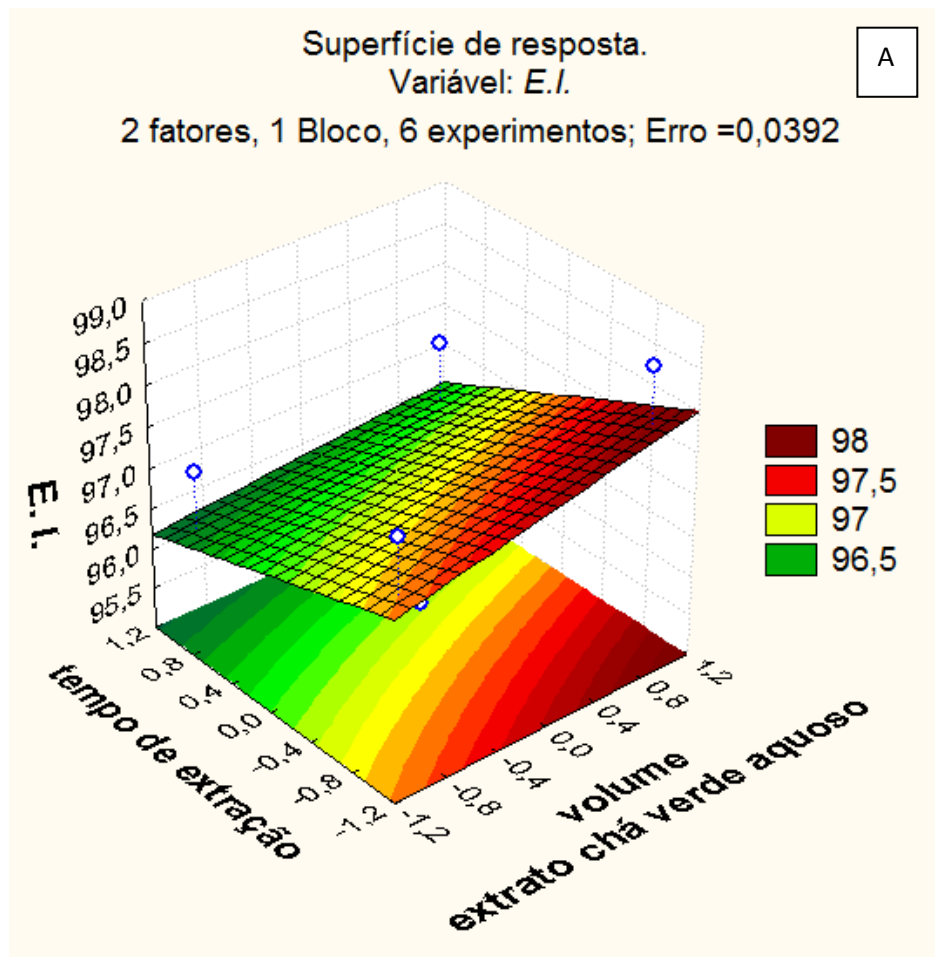
Nas próximas seções, serão apresentados os resultados do planejamento realizado para os valores de taxa de corrosão do aço e de *E.I.* para os extratos de chá verde e branco.

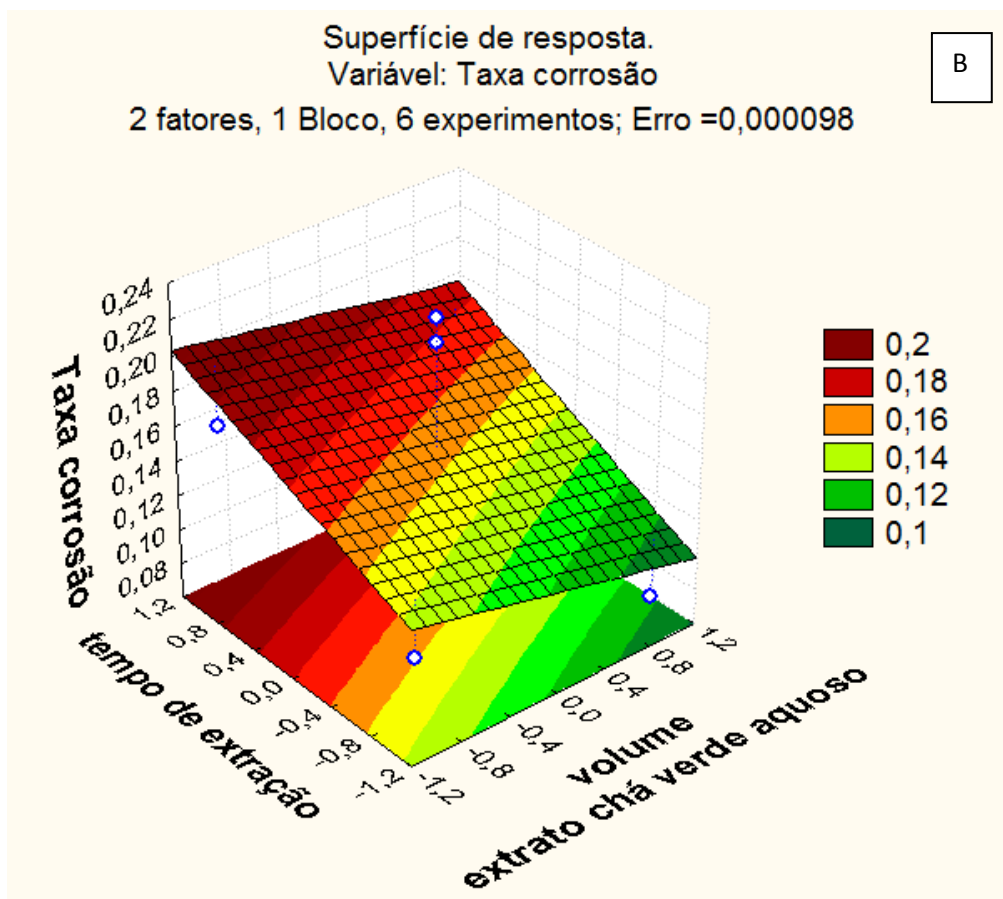
3.3.1.1 Resultados do Planejamento de Experimentos - extrato aquoso de chá verde

Analisando os resultados estatísticos do planejamento para os experimentos realizados com os extratos de chá verde, observou-se que nenhum dos parâmetros investigados V , t ou Vt influenciam significativamente as variáveis $E.I.$ e TC . Contudo, as superfícies de resposta mostraram uma tendência, embora não significativa, mas que podem dar certa contribuição para análise dos resultados obtidos, sendo por isso, apresentadas a seguir.

As Figuras 55A e 55B mostram as superfícies de resposta referentes aos efeitos dos parâmetros V e t para as variáveis $E.I.$ e TC , respectivamente.

Figura 55: Superfícies de resposta para o extrato aquoso de chá verde (A) Variável: $E.I.$; (B) Variável: TC .



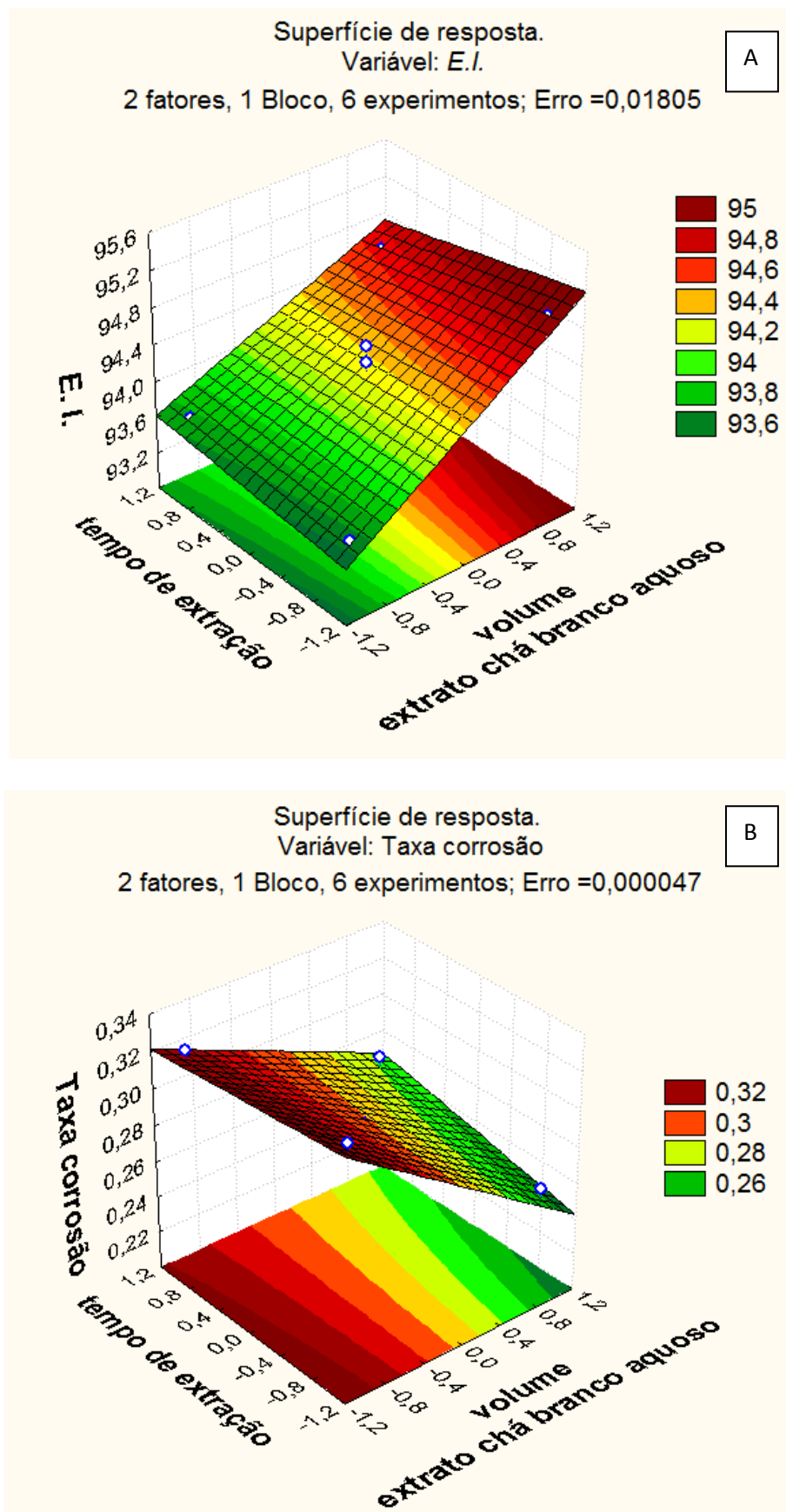


Embora apresente apenas tendências não significativas, a **Figura 55** indica que, para ambas as variáveis, as melhores condições de inibição para os extratos aquosos de chá verde (isto é, maiores valores de *E.I.* e menores valores de TC) seriam em tempos menores de extração e volumes maiores de extrato aquoso adicionado ao meio ácido. De fato, a **Tabela 14** mostra que o maior valor de *E.I.* (98,51 %) e o menor valor de TC (0,0749 mm/ano) foram encontrados para 40 mL de chá adicionado e 30 min de extração. Estes resultados concordam com aqueles verificados com os experimentos EIE e PP para esse extrato.

3.3.1.2 Resultados do Planejamento de Experimentos - extrato aquoso de chá branco

Com relação ao extrato aquoso de chá branco, também não foram verificados efeitos significativos de *V*, *t* ou da interação entre os parâmetros sobre as variáveis *E.I.* TC. Porém, da mesma forma que para os extratos aquosos de chá verde, são apresentadas na **Figura 56** as superfícies de resposta que mostram as tendências (não significativas) das variáveis citadas e que ajudam a compreender melhor a influência dos parâmetros estudados.

Figura 56: Superfícies de resposta para o extrato aquoso de chá branco (A) Variável: *E.I.*; (B) Variável: TC.



Os resultados das **Figuras 56A e 56B**, referentes a *E.I.* e TC, respectivamente, mostram uma tendência, não significativa, de que maiores valores de *E.I.* e menores valores de TC poderiam ser obtidos com maiores volumes de extrato adicionados, praticamente independente do tempo de extração empregado. De fato, os valores de TC e, principalmente *E.I.* apresentados na **Tabela 14**, têm maior variação com o aumento de V do que com t. Ainda assim, o maior valor de *E.I.* (94,92 %) e o menor valor de TC (0,2559 mm/ano) foram obtidos na condição do experimento 4 (40 mL de extrato e 30 min extração).

3.3.2 Avaliação dos extratos alcoólicos de chá verde e branco

A **Tabela 15** apresenta os resultados dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos alcoólicos de chás verde e branco, com 24 h de imersão.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de perda de massa do aço carbono 1020, imerso em solução de HCl 1mol/L na ausência e presença de extratos alcoólicos de chás verde e branco, com 24h de imersão.

Experimento	Valores codificados		Valores Reais		Δm (g)	TC (mm/ano)	<i>E.I.</i> (%)
	V	t	V (mL)	t (min)			
Chá verde alcoólico							
1	-1	1	10	90	0,0062	0,2866	94,32
2	1	1	40	90	0,0049	0,2397	95,24
3	-1	-1	10	30	0,0056	0,2775	94,50
4	1	-1	40	30	0,0058	0,2738	94,57
5	0	0	25	60	0,0047	0,2430	95,18
6	0	0	25	60	0,0049	0,2305	95,43
7	0	0	25	60	0,0042	0,2048	95,93
Chá branco alcoólico							
1	-1	1	10	90	0,0067	0,3253	93,55
2	1	1	40	90	0,0051	0,2521	95,00
3	-1	-1	10	30	0,0064	0,3162	93,73
4	1	-1	40	30	0,0049	0,2275	95,48
5	0	0	25	60	0,0045	0,2130	95,78
6	0	0	25	60	0,0051	0,2397	95,24
7	0	0	25	60	0,0054	0,2702	94,64

Assim como foi verificado para os extratos aquosos, apresentados na **Tabela 14**, observa-se na **Tabela 15** uma diminuição nos valores de TC do aço, quando este foi

imerso no meio ácido contendo os extratos alcoólicos dos chás verde e branco. Esses resultados confirmam que também os extratos alcoólicos destes chás atuam como inibidores de corrosão do aço em meio de HCl 1 mol/L.

Os valores de TC e, principalmente, de *E.I.* não variam muito, para um mesmo tipo de extrato, nas diversas condições de estudo. Além disso, a comparação entre os dois extratos (verde e branco) mostra que as diferenças entre os valores de taxas de corrosão e de *E.I.* não foram significativas ($p > 0,05$). Estes resultados, em termos de *E.I.*, foram semelhantes àqueles verificados para os mesmos extratos alcoólicos através dos experimentos de PP. Contudo, os resultados de EIE mostraram que os extratos alcoólicos de chá verde apresentam proteção anticorrosiva significativamente maior ($p < 0,05$). Nos dois casos, os melhores resultados foram obtidos na média das triplicatas do ponto central do planejamento (experimentos 5, 6 e 7), com valores de 95,51% e 95,22%, para os extratos alcoólicos dos chás verde e branco, respectivamente. É interessante notar que neste caso não foi observada a degradação do extrato de chá branco com o tempo de imersão.

Foi verificado, contudo, que havia diferença significativa ($p < 0,002$) na comparação entre os valores de TC e *E.I.* para os extratos aquosos (**Tabela 14**) e alcoólicos (**Tabela 15**) do chá verde, sendo os melhores resultados obtidos quando os extratos aquosos foram adicionados ao meio ácido. Por outro lado, não houve diferenças significativas entre os valores de TC e *E.I.* para os extratos de chá branco.

Similarmente ao que foi descrito na seção 6.3.1, serão apresentados agora os resultados do planejamento realizado para os valores de taxa de corrosão do aço e de *E.I.* para os extratos de chá verde e branco.

3.3.2.1 Resultados do Planejamento de Experimentos - extratos alcoólicos dos chás verde e branco

Da mesma forma que observado para os extratos aquosos, as respostas das influências dos parâmetros V e t sobre as variáveis *E.I.* e TC para os extratos alcoólicos não apresentaram significância estatística. Contudo, ao contrário do que foi visto, as superfícies de resposta para estas variáveis não apresentaram tendências que possam contribuir para um melhor entendimento dos resultados obtidos. Esse fato era esperado em função dos valores pouco diferenciados apresentados na **Tabela 15**.

Tomando-se, por exemplo, o extrato alcoólico de chá verde, verifica-se que ao manter o mesmo tempo de extração (90 min e 30 min), aumentando o volume nota-se

um sutil aumento no valor da *E.I.*, que corrobora com os resultados obtidos para o extrato aquoso de chá verde. Porém, quando o tempo de extração é diminuído (90 min para 30 min), mantendo-se constante o volume e igual a 40 mL de extrato adicionado à solução, fica evidente um ligeiro decréscimo no valor da *E.I.*, indicando que, diferentemente do extrato aquoso essa condição não foi a que forneceu maior valor de *E.I.*

Em relação ao extrato alcoólico de chá branco, nota-se na **Tabela 15** que ao se manter o tempo de extração constante e aumentar o volume de extrato, houve aumento no valor da *E.I.*, indicando que um volume maior de extrato forneceria melhores condições para que o extrato atue como inibidor de corrosão, independente do tempo de extração usado. Por outro lado, um aumento no tempo de extração causou uma discreta redução no valor da *E.I.* para um volume constante.

Desse modo, optou-se por não apresentar as figuras das superfícies de resposta nessa dissertação.

3.4 Comparação entre os extratos aquosos e alcoólicos de chás verde e branco

A **Tabela 16** apresenta a comparação das *E.I.* entre os diferentes ensaios realizados de PP, EIE e IT.

Tabela 16: Resultados comparativos das *E.I.* entre os diferentes ensaios realizados de PP, EIE e IT.

Experimento*	<i>E.I.</i> (%) PP	<i>E.I.</i> (%) EIE	<i>E.I.</i> (%) IT
Chá verde aquoso			
V _{aq} - 90 -10	86,68	60,16	96,98
V _{aq} - 90 -40	89,62	78,00	97,28
V _{aq} - 30 -10	88,73	86,86	97,88
V _{aq} -30 -40	90,69	90,72	98,51
V _{aq} - 60 -25	62,93	82,00	95,76
V _{aq} - 60 -25	63,78	86,94	95,48
V _{aq} - 60 -25	65,53	87,70	96,56
Chá branco aquoso			
B _{aq} - 90 -10	64,77	64,99	93,61
B _{aq} - 90 -40	92,20	80,33	94,57
B _{aq} - 30 -10	74,51	50,84	93,49
B _{aq} -30 -40	92,37	69,71	94,92
B _{aq} - 60 -25	72,49	68,80	94,51
B _{aq} - 60 -25	72,66	68,57	94,32
B _{aq} - 60 -25	74,07	84,47	93,92
Chá verde alcoólico			
V _{et} - 90 -10	80,54	85,86	94,32
V _{et} - 90 -40	87,39	89,32	95,24
V _{et} - 30 -10	82,35	87,44	94,50
V _{et} -30 -40	89,74	89,95	94,57
V _{et} - 60 -25	74,82	88,41	95,18
V _{et} - 60 -25	76,82	88,36	95,43
V _{et} - 60 -25	77,55	86,89	95,93
Chá branco alcoólico			
B _{aq} - 90 -10	68,59	84,40	93,55
B _{aq} - 90 -40	81,09	75,29	95,00
B _{aq} - 30 -10	74,58	85,22	93,73
B _{aq} -30 -40	88,39	81,56	95,48
B _{aq} - 60 -25	76,33	85,58	95,78
B _{aq} - 60 -25	71,75	86,62	95,24
B _{aq} - 60 -25	76,10	85,97	94,64

*Legenda:

V_{aq} e B_{aq} - Extrato aquoso de chá verde e branco, respectivamente;

V_{et} e B_{et} - Extrato alcoólico de chá verde e branco, respectivamente;

30, 60, 90 e 120 - correspondem ao tempo de extração do chá (em min),

1, 5, 10, 30 e 40 - correspondem aos volumes do extrato de chá (em mL).

Utilizando o teste ANOVA, foi verificado com 95% de confiança, que há diferença significativa ($p < 0,05$) entre as técnicas, para cada chá e cada extrato, no que diz respeito às variâncias. Embora a maioria das condições (tipo de extrato, tipo e marca do chá e preparo do corpo de prova) tenha sido mantida constante, os ensaios de IT foram realizados em tempos de imersão bem superiores àqueles observados para os ensaios de PP e EIE, o que pode ter contribuído para as diferenças encontradas. Contudo, é importante ressaltar que as três técnicas têm princípios de medições diferentes para a obtenção da variável *E.I.* e isso também pode influenciar nos resultados obtidos.

A seguir serão apresentadas as comparações para os dois chás, em função do tipo de extração usada.

3.4.1 Extratos de chás verde e branco aquosos

A análise comparativa dos resultados de PP e EIE para o chá verde aquoso, através do teste “t”, considerando variâncias diferentes, mostrou que não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as técnicas. Por outro lado, foram verificadas diferenças significativas entre os resultados de PP e IT ($p < 0,010$) e EIE e IT ($p < 0,009$). Do mesmo modo, para o chá branco aquoso, não foram encontradas diferenças significativas entre os resultados de *E.I.* encontrados por PP e EIE, mas estas diferenças existiram ao se comparar os resultados das técnicas de PP e IT ($p < 0,006$) e EIE e IT ($p < 0,001$). Mais uma vez, o elevado tempo de exposição ao meio corrosivo no ensaio de IT pode ter contribuído para o resultado obtido.

Analisando a **Tabela 16** observa-se que para o extrato aquoso de chá verde nos três ensaios (PP, EIE, IT), os maiores valores de *E.I.* foram obtidos utilizando volume de 40 mL de extrato, em 30 min de extração. Esse resultado expressa a tendência verificada pelo resultado dos planejamentos, sendo esta a melhor condição para o emprego dos extratos aquosos de chá verde como inibidores de corrosão. No caso do extrato aquoso de chá branco, verifica-se que a condição de 40 mL de extrato continua sendo a mais apropriada para a atuação do extrato como inibidor de corrosão. Porém, os resultados de PP, EIE e IT divergem quanto ao tempo de extração, pois os maiores valores de *E.I.* foram obtidos para 30 min (PP e IT) e 90 min (EIE). Estas diferenças foram anteriormente verificadas nos respectivos resultados de planejamento (**Figuras 16 e 25**, para PP e EIE, respectivamente). É válido lembrar que os resultados de IT (**Figura 56**)

não foram significativos e mesmo as tendências são praticamente independentes do tempo de extração. RUSAK *et al.*, 2008 mostraram que a eficiência de extração é favorecida em tempos longos de extração, especialmente no caso do chá branco, e sendo assim, é possível que ocorra maior quantidade de catequinas extraídas em maiores tempos de extração. Nesse caso, as diferenças entre PP e EIE podem ser associadas à degradação do chá branco com o tempo de ensaio de EIE e à formação de um filme protetor em função da polarização catódica inicial, conforme anteriormente mostrado na **Figura 38**.

Embora aparentemente maiores valores de *E.I.* tenham sido obtidos para o chá verde, comparando os resultados dos ensaios de PP, EIE e IT para os extratos aquosos de ambos os chás, nota-se que apenas os resultados de IT apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$), indicando que o extrato aquoso de chá verde forneceram realmente maiores valores de *E.I.*. Contudo, é preciso mais uma vez lembrar que esse estudo foi realizado em um tempo de exposição ao meio corrosivo bem maior que os ensaios de PP e EIE, o que pode ter contribuído para uma degradação dos componentes fenólicos do chá branco.

3.4.2 Extratos de chás verde e branco alcoólicos

A análise comparativa dos resultados de *E.I.* para o chá verde aquoso, através do teste “t”, considerando variâncias diferentes, verificou que havia diferenças significativas entre os resultados obtidos por PP e EIE ($p < 0,02$), PP e IT ($p < 0,0006$) e, principalmente, entre EIE e IT ($p < 0,000002$). De modo geral, os valores obtidos por IT foram bem maiores que aqueles verificados por PP e EIE, provavelmente em função do longo tempo deste ensaio (24 h), quando comparado com aqueles (aproximadamente 4h). Assim, observando a **Tabela 16**, fica evidente que o extrato de chá verde alcoólico forneceu maiores valores de *E.I.* em utilizar volumes maiores de extrato, no caso, 40 mL e menores tempos de extração (30 min), para as técnicas de PP e EIE, conforme mostrado nos respectivos resultados do planejamento de experimentos (**Figuras 19 e 39**). Por outro lado, o maior resultado de *E.I.* nos ensaios de IT foi obtido para a média do ponto central do planejamento (25 mL de extrato, 60 min de tempo de extração). Contudo, é válido lembrar que nem mesmo uma tendência não significativa foi obtida com essa técnica para o extrato estudado.

Do mesmo modo, a comparação dos resultados de *E.I.* para o extrato alcoólico do chá branco a partir das três técnicas também forneceu diferenças significativas entre PP

e EIE ($p < 0,04$), PP e IT ($p < 0,003$) e EIE e IT ($p < 0,0002$). De modo geral, os valores de *E.I.* obtidos por IT foram maiores que para as duas outras técnicas, embora os valores de EIE tenham também sido maiores que aqueles obtidos por PP. É interessante notar que, neste caso, apenas o resultado de PP seguiu a tendência geral de apresentar o melhor resultado para 40 mL de extrato e 30 min de tempo de extração. Os resultados de EIE e IT mostraram valores mais elevados dessa variável para a média do ponto central (25 mL de extrato e 60 min de tempo de extração).

Comparando os resultados para os dois extratos, não houve diferenças significativas entre os resultados de *E.I.* para os extratos alcoólicos dos chás verde e branco, em termos de PP. Entretanto, havia diferenças significativas entre os dois extratos em relação a EIE e IT ($p < 0,05$), sugerindo que os extratos alcoólicos de chá verde apresentam melhor proteção anticorrosiva.

3.4.3 Extratos de chá verde (aquoso e alcoólico) e chá branco (aquoso e alcoólico)

Comparando os valores de *E.I.* para os extratos aquoso e alcoólico de chá verde, nota-se que, para todas as técnicas, os resultados foram sempre um pouco maiores para o extrato aquoso. Porém, apenas para o ensaio de IT foi possível evidenciar uma diferença significativa ($p < 0,002$), confirmando a tendência de melhor proteção anticorrosiva para o extrato aquoso de chá verde.

Fazendo a mesma comparação para os extratos aquoso e alcoólico de chá branco, não houve diferenças significativas entre os resultados de *E.I.* para as técnicas de PP e IT. Observando a **Tabela 16**, esse resultado era esperado, no entanto os valores realmente não são tão diferentes entre si. Contudo, uma diferença significativa ($p < 0,008$) foi verificada para os ensaios de EIE, sendo possível verificar pela mesma tabela que o extrato alcoólico apresenta maiores valores da variável estudada que o extrato aquoso. É importante lembrar que no caso dos ensaios de EIE foi notada uma grande degradação das catequinas do chá branco aquoso, contribuindo para os menores valores de *E.I.* observados. Embora essa degradação também tivesse sido verificada para o extrato alcoólico, esse problema ocorreu em condições menos drásticas.

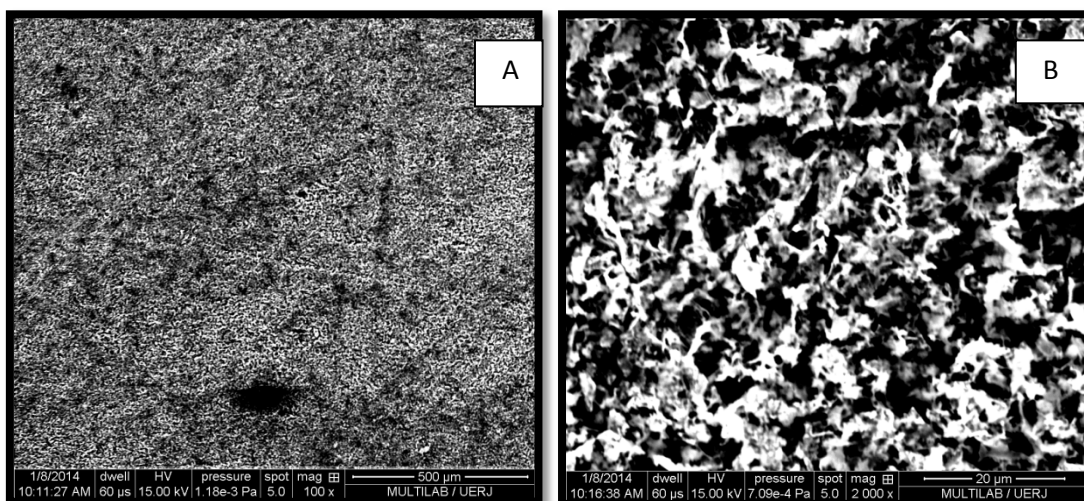
3.5 Análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das superfícies dos corpos de prova de aço carbono 1020, antes e após a realização dos ensaios de perda de massa (IT) por 24 horas, em solução de HCl 1 mol/L, contendo ou não extratos aquosos ou alcoólicos de chás verde e branco, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes ensaios foram realizados para verificar se a superfície do aço foi protegida do ataque corrosivo pela presença do extrato inibidor.

Na presença de extratos, foi selecionada a condição de 30 min de extração e 40 mL de extrato para a obtenção das imagens, pois nesta condição o extrato de chá verde aquoso apresentou maiores valores de *E.I.* para as técnicas estudadas, havendo tendência similar para os extratos alcoólicos, em relação aos resultados de PP e EIE. No caso dos extratos de chá branco, não foi possível encontrar uma condição comum e por isso, os ensaios para estes extratos também foram realizados nas mesmas condições usadas para os extratos de chá verde.

A **Figura 57** mostra a micrografia da superfície deste mesmo aço após a realização do ensaio de IT em solução de HCl 1 mol/L, na ausência de extrato de chá.

Figura 57: Micrografia do aço carbono 1020 após imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência de inibidor de corrosão. (A) – Magnificação de 100X e (B) – Magnificação de 2000X.

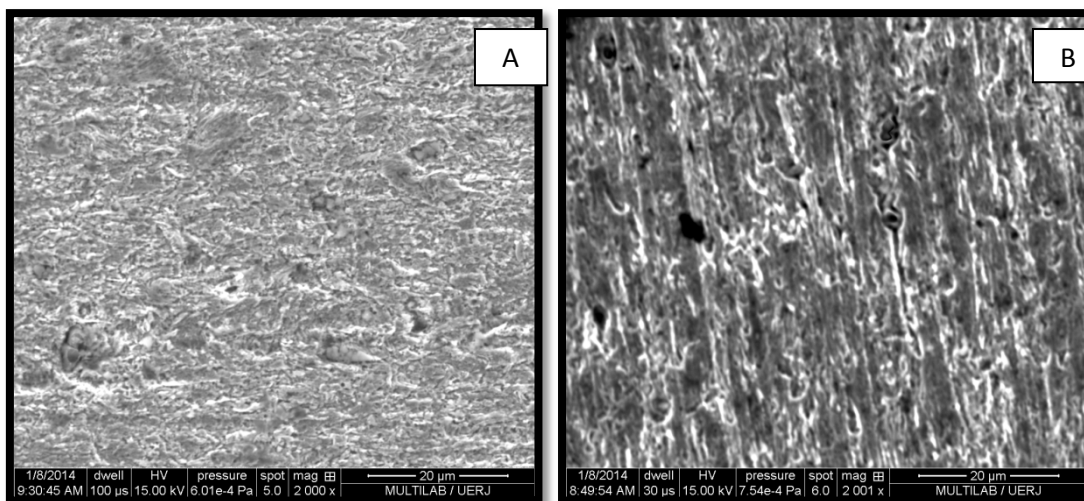


Observa-se a presença de produtos de corrosão na superfície do aço, decorrente da ação do meio ácido agressivo. O aço carbono sofre corrosão generalizada uniforme (PANOSIAN, 1993) em toda superfície quando é imerso em HCl 1 mol/L, apresentando rugosidade característica e mostrando que em uma solução livre de extrato

inibidor, a superfície fica bastante corroída. Resultados similares foram reportados por Li *et al.*, (2005); Rocha *et al.*, (2010); Torres *et al.*, (2011).

A **Figura 58** mostra amicrografia do aço carbono 1020 após imersão em HCl 1 mol L⁻¹, na presença de 40 mL de extrato aquoso de chás verde e branco.

Figura 58: Micrografia do aço carbono 1020 após imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 40 mL de extrato aquoso de chás verde (A) e branco (B) - Magnificação de 2000X.

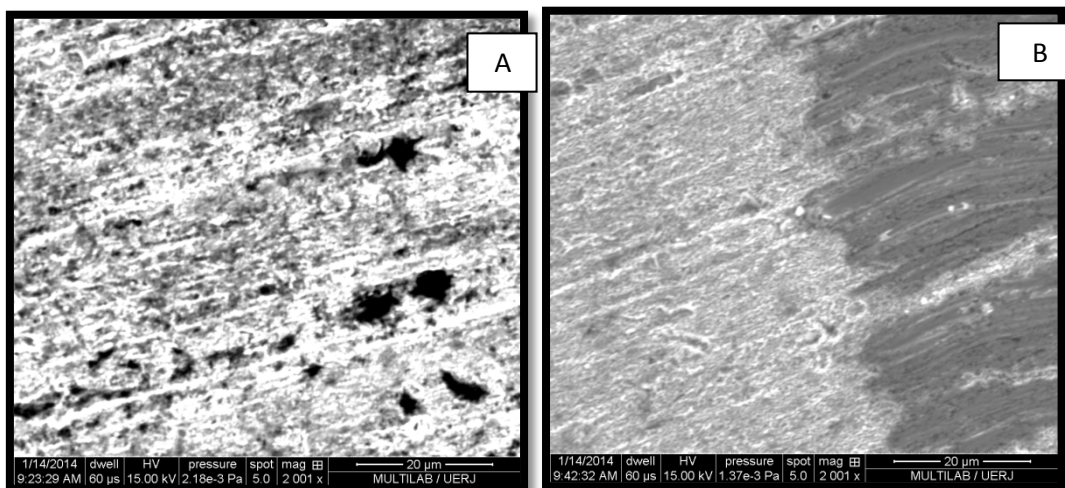


Comparando as **Figuras 57B, 58A e 58B**, verifica-se uma grande diferença entre as morfologias das superfícies do aço na presença e ausência do extrato inibidor. A **Figura 58A** mostra a formação de um filme praticamente recobrendo toda área superficial. Porém, é nítido o ataque do meio ácido mais forte ao aço carbono em pontos específicos, devido provavelmente a não homogeneidade da solução. A *E.I.* obtida para esta condição foi de 98,51%, indicando que a atuação do inibidor sobre a superfície do aço ocorre efetivamente. A **Figura 58B**, que corresponde à imersão no meio agressivo contendo extrato aquoso de chá branco, mostra a formação de um filme sobre a superfície do aço carbono, apresentando algumas partes não tão bem recobertas. Nesse caso, a formação de pites é mais facilmente visualizada. A *E.I.* obtida para esta condição foi de 94,92%.

Provavelmente, a ocorrência do filme sobre a superfície metálica, mostrada na **Figura 58**, é decorrente da adsorção de moléculas de polifenóis, presentes nos extratos aquosos de chás verde ou branco, sobre a superfície do aço. Resultados semelhantes foram obtidos por Singh *et al.*, 2013, usando extratos aquosos de *Piper longum*, em que a presença do extrato à solução ácida favoreceu a formação de uma película sobre a superfície do aço.

A **Figura 59** mostra a micrografia do aço carbono 1020 após imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 40 mL de extrato alcoólico de chás verde e branco.

Figura 59: Micrografia do aço carbono 1020 após imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 40 mL de extrato de alcoólico de chás verde (A) e branco (B). Magnificação de 2000X.



Similar ao que foi verificado na **Figura 58**, a micrografia do aço carbono com inibidor, extrato alcoólico de chás verde e branco, revelou que havia, em ambos os casos, a formação de uma película protetora na superfície do aço, diferentemente do que foi observado no aço imerso no meio sem extrato. É possível notar que a **Figura 59A**, que apresenta os resultados em extrato alcoólico de chá verde, mostra uma superfície recoberta em toda extensão. Porém, é possível notar a presença de vazios sobre a superfície metálica, havendo corrosão mais intensa nessas regiões. Nessa condição, o valor de *E.I.* encontrado foi 94,50%

Por outro lado, a **Figura 59B**, que apresenta os resultados em meio contendo extrato alcoólico de chá branco, mostra algumas regiões da superfície não tão bem recobertas pelo filme inibidor. Isso provavelmente ocorreu devido à heterogeneidade da solução quando o aço carbono foi imerso na solução, pois substâncias presentes no chá precipitaram com muita rapidez, como pode ser mostrado na **Figura 38**. Essas partículas foram rapidamente se acumulando no fundo do recipiente, não participando da proteção da superfície. Ainda assim, o valor de *E.I.* encontrado foi de 95,48%.

Esses resultados corroboram as análises de PP, EIE e IT onde a presença dos extratos aquosos e alcoólicos dos chás, na solução ácida, favoreceu a formação de filme sobre a superfície metálica.

3.6 Caracterização química dos extratos aquosos e alcoólicos dos chás verde e branco por análise de compostos fenólicos totais

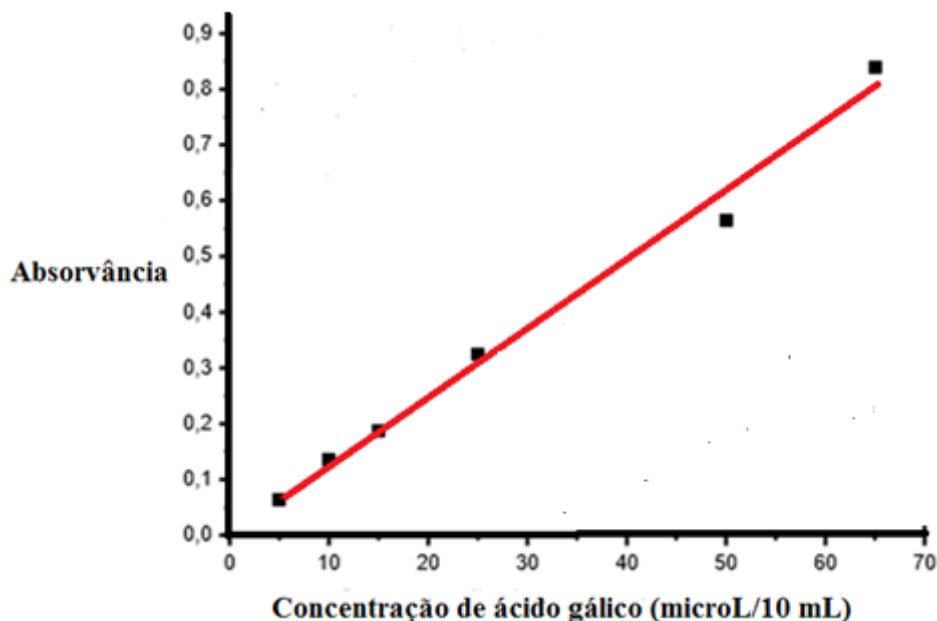
A fim de melhor caracterizar os extratos utilizados nos experimentos do presente trabalho, foram realizadas análises de compostos fenólicos totais por espectrofotometria, conforme descrito por Singleton *et al.* (1999). A **Tabela 17** apresenta os valores de absorvância com diferentes concentrações de ácido gálico, que foram usados na construção da curva analítica, apresentada na **Figura 60**, onde os dados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. A equação da reta ($R = 0,99504$) obtida para a curva de calibração é descrita na **Equação 28**.

$$A = 0,00395 + 0,0123 C \quad (28)$$

Tabela 17: Valores de absorvâncias para as soluções stock padrão de ácido gálico (1g/L).

Padrão	Concentração em cada solução padrão ($\mu\text{L}/10 \text{ mL}$)	Absorvância (nm)	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação
P1 A	50	0,067	0,0645	0,004	6%
P1 B	50	0,062			
P2 A	100	0,135	0,1345	0,001	0,7%
P2 B	100	0,134			
P3 A	150	0,176	0,188	0,017	9%
P3 B	150	0,2			
P4 A	250	0,321	0,3235	0,004	1%
P4B	250	0,326			
P5 A	500	0,558	0,5655	0,011	2%
P5B	500	0,573			
P6 A	650	0,834	0,8395	0,078	9%
P6B	650	0,845			

A partir desta curva foram obtidos os resultados de absorvância das amostras de extrato, sendo o teor de fenóis totais em cada caso relacionados com o valor de mg de equivalentes de ácido gálico (mgEAG). Estes resultados são apresentados na **Tabela 18**.

Figura 60: Curva analítica para o padrão de ácido gálico**Tabela 18:** Teor de fenóis totais em extratos aquosos e alcoólicos de chás verde e branco, obtidos com 30 minutos de extração.

Extratos	Média das Absorvâncias	Concentração de extrato diluído ($\mu\text{L}/10\text{ mL}$)	Massa de extrato (g)	Teor (mgEAG/g)
Extrato aquoso chá verde	0,6365	457,3	4573,1	1143,3
Extrato aquoso chá branco	0,1725	100,4	1003,8	251,0
Extrato alcoólico chá verde	0,0695	21,2	423,1	105,8
Extrato alcoólico chá branco	0,082	30,8	615,4	153,8

A **Tabela 18** mostra que em relação ao meio, aquoso e alcoólico, utilizado na extração, existe uma diferença bem significativa no que diz respeito ao teor de fenóis extraídos em cada meio. Pode-se perceber que no meio aquoso, independente do chá utilizado, os valores foram bem maiores se comparado ao alcoólico.

Em relação ao tipo de chá, nota-se que o chá verde possui maior teor de compostos fenólicos do que o chá branco, no meio aquoso. Isso não significa dizer que o chá verde possui mais catequinas, que é um composto fenólico, mas sim que seus componentes fenólicos puderam ser melhor extraídos com esse solvente, nestas

condições. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por RUSAK *et al.*, 2008, que mostraram que o extrato aquoso de chá verde é mais rico em compostos fenólicos do que o do chá branco, mas a eficiência de extração desses compostos é totalmente dependente do tempo de extração e do solvente utilizado. É mostrado na literatura que o chá branco, por não sofrer fermentação, apresenta maior integridade estrutural, e devido a essa questão, possui maior quantidade de catequinas.¹⁶

Por outro lado, o extrato alcoólico de chá branco apresentou maior teor de fenóis que o extrato alcoólico de chá verde, embora essa diferença tenha sido bem menor que aquela verificada a favor do chá verde no extrato aquoso. Esse fato pode ser dependente da temperatura e do tipo de solvente utilizado. RUSAK *et al.*, 2008 também sugerem que o meio alcoólico é o mais propício para a extração dos polifenóis do chá branco.

Os resultados encontrados corroboram aqueles verificados para a avaliação das capacidades antioxidantes dos extratos dos chás verde e branco de *Camellia sinensis*, pois o chá verde aquoso foi o que conferiu maior ação protetora do metal no meio corrosivo, através da atuação dos compostos fenólicos presentes no extrato.

¹⁶ <http://www.whiteteaguide.com>. Acessado em: 27 de janeiro de 2014.

CONCLUSÕES

Os estudos de extratos aquosos e alcoólicos de chás verde e branco como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de HCl 1 mol/L permitiram as seguintes conclusões:

- ✓ Os ensaios de PP mostraram que ambos os extratos são bons inibidores de corrosão, pois as curvas de polarização do aço apresentaram menores valores de densidade de corrente de corrosão no meio com a presença dos extratos à solução, comparando-se ao branco (HCl 1mol/L). Além disso, a pequena variação do E_{corr} do aço, na ausência e presença do inibidor ($\leq \pm 85$ mV), configura a atuação desses extratos como inibidores mistos.
- ✓ Os resultados dos ensaios de EIE indicaram que a presença dos extratos no meio ácido provocou um aumento no valor de R_{tc} e um decréscimo de C_{dc} , conferindo ao aço carbono maiores valores de $E.I.$, relativas à resistência à transferência de carga.
- ✓ Os ensaios de IT permitiram a comprovação de que os extratos estudados agem como bons inibidores de corrosão. O valor da taxa de corrosão diminuiu com a adição do inibidor ao meio, mostrando um aumento no valor das $E.I.$ dos extratos, indicando que moléculas do inibidor se adsorvem na superfície do aço.
- ✓ De maneira geral, a aplicação do planejamento de experimentos aos resultados dos ensaios de PP, EIE e IT para a presença de extrato aquoso de chá verde, mostraram que valores maiores de $E.I.$ foram obtidos para maiores volumes de extrato e menores tempos de extração. Resultados semelhantes foram verificados para o extrato alcoólico desse chá, exceto para os ensaios de IT, onde não foi possível observar qualquer tendência nítida.
- ✓ Para os extratos de chá branco, exceto para os resultados de PP, onde os extratos aquosos e alcoólicos deste chá seguiram a mesma tendência observada no chá verde, não houve uma condição específica, em termos de V e t, em que pudesse ser verificado uma tendência de aumento da $E.I.$ para todos os tipos de ensaios estudados. Desse modo, diferentes tendências foram obtidas para os extratos aquoso e alcoólico do chá branco para EIE e IT. A degradação do chá pode ter contribuído para estes resultados.
- ✓ O teste de Folin-Ciocalteu revelou que existe, no extrato aquoso de chá verde, maior quantidade de compostos fenólicos, que atuam como antioxidantes em meio corrosivo, conferindo ao aço maior integridade e aumentando assim sua vida útil.

Desse modo, é possível concluir, por todos os experimentos aqui realizados, que entre os extratos analisados, o chá verde aquoso foi o que apresentou maior capacidade de inibir a corrosão do aço em meio de HCl 1 mol/L.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a influência do tipo de solvente, da temperatura e do tempo de extração na obtenção de compostos polifenólicos dos chás verde e branco;
- ✓ Avaliar o comportamento de inibição dos componentes presentes *C. sinensis* utilizando meio salino;
- ✓ Avaliar o comportamento de inibição dos extratos de chás verde e branco extraídos com solventes de diferentes polaridades;
- ✓ Realizar extração com refluxo, objetivando evitar perdas do extrato durante o processo e verificar o comportamento dos componentes desses extratos em relação os resultados obtidos;
- ✓ Realizar ensaios eletroquímicos, utilizando extratos liofilizados a fim de verificar sua atuação como inibidores;
- ✓ Estudar a influência de menores tempos de extração na degradação das catequinas;
- ✓ Estudar isotermas de adsorção a fim de obter informações sobre a interação entre o inibidor e a superfície metálica;
- ✓ Realizar ensaios de PP utilizando variação de potencial de $\pm 300\text{mV}$ e uma faixa de frequência de 100KHz até 10mHz, nos ensaios de EIE, a fim de evitar a degradação dos polifenóis;
- ✓ Realizar um estudo avaliando a variação de temperatura, tempo de extração e volume de extrato, a fim de verificar a influência destes em relação à degradação das catequinas;
- ✓ Realizar ensaios de EDX a fim de identificar a possível presença de heteroátomos (S, N) nos filmes superficiais formados pela adsorção dos extratos ao aço carbono,
- ✓ Investigar os tipos de compostos fenólicos presentes nos chás verde e branco por CG-MS.

REFERÊNCIAS

ASTM G3-89- Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, 1994.

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, *Electrochimical Acta*, v. 52, p. 3588-3600, 2007.

ANANINGSIH, V.K.; SHARMA, A.; ZHOU, W. Green tea catechins during food processing and storage: a review on stability and detection. *Food Research International*, v. 50, n. 2, p. 469-479, 2013.

ASHASSÍ-SORKHABI, H., E'SHAGHI, M. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by betanin as green inhibitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 8, p. 1297-1301, 2009

ATOUI, A.K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chemistry*, v. 89, n. 1, p. 27-36, 2005.

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.

BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, J.P; DAVID, J.M. Estresse oxidativo: Relação entre espécies reativas de oxigênio e a defesa do organismo. *Química Nova*, v. 29, n.6, p. 113-126, 2006.

BENABDELLAH, M.; TOUZANI, R.; AOUNITI, A.; DAFALI, A.; EL KADIRI, S.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M. Inhibitive action of some bipyrzolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl: Part I: Electrochemical study, *Materials Chemistry Physics*, v. 105, n. 2-3, p. 373-379, 2007.

BENTISS, F.; TRAISNEL, M.; LAGRENEE, M. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, v.42, p. 127-46, 2000.

BONOLI, M.; VERARDO, V.; MARCONI, E.; CABONI, M.F. Antioxidant phenols in barley *Hordeum vulgare* L. flour: comparative spectrophotometric study among extraction methods of free and bound phenolic compounds. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v. 52, n. 5, p. 5195-5200, 2004.

BOUKLAH, M.; HAMMOUTI, B.; LAGRENE, M.; BENTISS, F. Thermodynamic properties of 2-5-bis(4-methoxy phenyl)-1,3,4-oxidiazole as corrosion inhibitor for mild steel in normal sulphuric acid medium. *Corrosion Science*, v. 48, p. 2831-2842, 2006.

BRANDY, R.; JONES, D.A. Analysis of errors in measuring corrosion rates by linear polarization. *Corrosion*, v. 32, p. 126-134, 1976.

- BUCHWISHAIJA, J., Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review. College of Natural and Applied Sciences. Chemistry department, University of Dar es Salaam, box 35061, dare s salaam, Tanzania.2009
- CAO, C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science*, v. 38, p. 2073-2082, 1996.
- CAPECKA, E.; MARECZEK, A.; LEJA, M. Antioxidant activity of fresh and dry herbs of some *Lamiaceace species*. *Food Chemistry*, v. 93, n. 2, p. 223-226, 2005.
- CASCUDO, O. Controle da corrosão de armaduras em concreto armado: inspeção e técnicas eletroquímicas. 237p. São Paulo: PINI, 1997.
- CHAN, E.W.C.; SOH, E.Y.; TIE, P.P.; LAW, Y.P. Antioxidant and antibacterial properties of green, black and herbal teas of *Camellia sinensis*. *Pharmacognosy Research*, v. 3, n. 4, p. 266-272, 2011.
- CHATURVEDULA, V.S.P.; PRAKASH, I. The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 5, p. 2110-2124, 2011.
- CHEONG, W. J.; PARK, M.H.; KANG, G.W.; KO, J.H.; SEO, Y. J. Determination of catechin compounds in Korean Green tea infusions under various extraction conditions by high performance liquid chromatography. *Bulletin of Korean Chemical Society*, v. 26, n. 5, p. 747-754, 2005.
- CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos - Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos. Tipos. Publicação da Associação Brasileira de Metais. São Paulo, SP. 1999.
- COOK, N.C.; SAMMAN, S. Flavonoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *Journal of Nutrition Biochemical*, v. 7, n.2, p. 66-76, 1996
- D'ELIA, E.; SÁ, C.F.; AMADO, R.S. Avaliação dos extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020, INTERCORR, 2010.
- 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.
- DERRINGER, G. & SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.
- DAMIANI, E.; BACCHETTI, T.;PADELLA, L.; TIANO, L.; CARLONI, P. Antioxidant activity of different white teas: Comparision of hot and cold tea infusions. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.33, p. 56-66, 2014.
- DE LUIS, D.A.; ALLER, R. Papel de los flavonoides del té em la protección cardiovascular. *Anales de Medicina Interna*, v. 25, p. 105-107, 2008.

DONAHUE, M.; NOBE, K. Theory of Organic Corrosion Inhibitors – Adsorption and Linear free Energy Relationships. *Journal Electrochemical Society*, v. 112, n. 9, p. 886, 1965.

DRAZIC, D.M. Modern aspect of eletrochemistry. Plenum press, NY 1989.

EKPE, U.J.; EBENSO, E.E.; IBOOL, U.J. Inhibitory action of Azadirachta leaves extract on corrosion of mild steel in tetraoxosulphate (VI) acid, *Journal West African Associate*, v. 37, p.13-30, 1994.

EL- EGAMY, S.S. Corrosion and corrosion inhibition of Cu-20%Fe alloy in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, v. 50, p. 928-937, 2008.

EL-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, n. 2, p. 578-583, 2007.

EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M.; EL-TANTAWY, Z.E. Corrosion inhibition of some metals using *lawsonia extract*. *Corrosion Science*, v. 47, n. 2, p. 385-395, 2005.

FLITT, H.J.; SCHWEINSBERG, D.P. A guide to polarisation curve interpretation: desconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system. *Corrosion Science*, n. 47, p. 2125-2156, 2005.

GABRIELLI, C. Use and application of electrochemical impedance techniques. Solatron analytical. Technical report number 24, 1997.

GENTIL, V. Corrosão. 4^oed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GENTIL, V. Corrosão. 4^oed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GRAHAM, H.N. Green tea composition, and polyphenol chemistry. *Preventive Medicine*, v. 21, n. 3, p. 334-350, 1992.

GREEF, R., PEAT, R., PETER, L.M., PLETVHER, D., ROBINSON, J. Instrumental methods in electrochemistry. Department of Chemistry, University of Southampton, Ellis Horwood Limited, 3^oed, NY, USA, p.257, 1985.

GUO, Q.; ZHAO, B.; SHEN, S.; HOU, J.; HU, J.; XIN, W. ESR study on the structure-antioxidant activity relationship of tea catechins and their epimers. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, v. 1427, n. 1, p. 13-23, 1999.

GURSOY, N.; SARIKURKCU, C.; CENGIZ, M.; SOLAK, M.H. Antioxidant activities, metal contents, total phenolics and flavonoids of seven Morchella species. *Food and Chemical Toxicology*, v. 47, n. 9, p. 2381-2388, 2009.

HARBORNE, J.B.; WILLIAMS, C.A. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, v. 55, n. 6, p. 481-504, 2000.

HASHIM, N.M.; RAHIM, A.A.; OSMAN, H.; Raja, P.B. Quinazolinone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid medium. *Chemical Engineering Communications*, v.199, n. 6, p. 751-766, 2012.

HASLAM, E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *Journal of Natural Products*, v. 59, p. 205-215, 1996.

HASLER, C.M. Functional foods: benefits, concerns and challenges: a position paper from the American Council on Science and Health. *Journal of Nutrition*, v. 132, n. 12, p. 3772-3781, 2002.

HIGDON, J.V.; FREI, B. Tea catechins e Polyphenols: Health effects, metabolism, and antioxidant functions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 43, p. 89-143, 2003.

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.

HJERESSEN, D.L; Green Chemistry and the global crisis. *Pure Applied Chemistry*, vol. 73. n. 8, p. 1237-1241, 2001.

HOSSEINI, M.G.; EHTESHAMZADEH, M.; SHAHRABI, T. Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0,5M H₂SO₄ solution. *Electrochemical Acta*, v. 52, p.3680-3685, 2007.

HUSSIM, M.H.; KASSIM, M.J. Electrochemical, Thermodynamic and Adsorption studies of catechin hydrate as natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl. *International Journal Electrochemical Science*, v.6, p. 1396-1414, 2011

JORCIN, J. B. Spectroscopie d'impedance electrochimique locale : Caracterisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Tese de Doutorado. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

JOUKOSKI, A., Estudo de desempenho de concretos para artefatos de rede de distribuição de energia elétricas destinados a ambientes litorâneos, 242p. Dissertação - Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A.I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J.P.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T.S.; HEINONEM, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v. 47, p. 3954-3969, 1999.

KOMATSU, Y.; SUEMATSU, S.; YOSHIHIRO, H.; SAIGO, H.; MATSUDA, R.; HARA, K. Effects of pH and temperature on reaction kinetics of catechins in green tea infusion. *Bioscience Biotechnology and biochemical*, v. 57, p. 907-910, 1992.

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, A.G.; GARCÍA-PARILLA, M.C.; TRONCOSO, A.M.; FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianicos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, n. 4, p. 691-693, 2004.

LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F.; SOARES, E.C.S.; SILVA, L.F.; FERNANDES, D.S.; LUNA, A.S.; D'ELIA, E. The use of experimental design for the study of the corrosion of bronze pretreated with AMT in artificial Rainwater. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p. 1289-1295, 2013

LAGRENEE, M.; MEMARI, B.; BOUANIS, M.; TRAISNEL, M.; BENTIS, F. Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, v. 44, n. 3, p. 573, 2002.

LARABI, L., HAREK, M., TRAISNEL, A., MANSRI. Synergistic influence of poly (4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in HCl 1 mol/L. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, n. 8, p. 833-839, 2004.

LEITE, J.A.C.; BOEMEKE, V.H.; CASTAGNO, K.R.L. 21º Congresso de Iniciação Científica, 4º Mostra Científica - Universidade Federal de Pelotas, realizado em outubro, 2012, CIC Ufpelotas.

LI, N. TAYLOR, L.S.; FERRUZZI, M.G.; MAUER, L.J. Kinetic study of catechin stability: effects of pH, concentration, and temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.60, p. 12532-12539, 2012.

LI, N.; TAYLOR, L.S.; MAUER, L.J. Degradation kinetics of catechins in green tea, temperature and relative humidity. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 59, n. 11, p. 6082-6090, 2011.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl , H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, v. 62, p. 163-175, 2012.

LOTO, C.A. The effect of Vernonia amydalina (bitter leaf) extracts on corrosion of mild steel in 0,5M HCl and H₂SO₄ solutions. *Niger. Corrosion Journal*, v.1, n.1, p. 19-20, 1998.

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 (alfa e beta) Brassis in 1M nitric acid. *International Journal of Electrochemical Science*. v. 6, p. 4900-4914, 2011.

MAINIER, F.B. Curso de corrosão e inibidores. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Abraco, Porto Alegre, 2005.

MARTÍNEZ-FLÓREZ, S., GONZÁLEZ-GALLEGO, J. Culebras J.M., Tuñón M.J. Los flavonóides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutrition Hospitalaria*, v. 17, n. 6, p. 271-8, 2002.

MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methos of corrosion protection. *Electrochimical Acta*. v. 35, n. 10, p. 1533-1544, 1990.

MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Conteúdo de miricetina, quecetina e kaempferol em chás comercializados no Brasil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, n. 2, p. 380-385, 2006

METALS HANDBOOK - v.8 "Metallography, Structure and phase diagrams", 8ed, ASM American Society for Metals, Handbook Committee

MICHALAK, A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.15, n. 4, p. 523-530, 2006.

MILIÉ, B.L.; DJILAS, S.M.; CANADANOVIC-BRUNET, J.M. Antioxidative activity of polyphenolic compounds on the metal-ion breakdown of lipid peroxidation system. *Food Chemistry*, v. 61, p. 443-447, 1998.

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.

MORETTI, G.; QUARTARONE, G.; TASSAN, A.; ZINGALES, A. 5-amino-and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1N sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 13, p. 1971-1980, 1996.

MULAZUMOGLU, I.E.; OZKAM, E.; SOLAK, A.O. High energetic body source and strong antioxidant quercetin, morin and rutin: Their covalent grafting onto the glassy carbon electrode surfaces and investigation of surface properties. *Energy Education Science Technology*, v. 28, p. 957-968, 2011.

NANJO, F.; HONDA, M.; OKUSHIO, K.; MATSUMOTO, N.; ISHIGAKI, F.; ISHIGAMI, T.; HARA, Y. Effects of dietary tea catechins on alpha-tocopherol levels, lipidperoxidation, and erythrocyte deformability in rats fed on high palm oil and perilla oil diets. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, v. 16, n. 11, p. 1156-1159, 1993.

NAZZER, A.A.; EL-ABBASY.H.M.; FOUNDA, A.S. Antibacterial drugs as environmentally-friendly corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium. *Research on Chemical Intermediates*, v. 39, p. 921-939, 2013.

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.

NIJVELDT, R.J.; NOOD, E.; HOORN, D.E.; BOELEN, P.G.; NORREN, K.; LEEUWEN, P.A. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 74, n. 4, p. 418-25, 2001.

ORTIZ, J.; FERRUZZI, M.G.; TAYLOR, L.S.; MAUER, L.J. Interaction of environmental moisture with powdered Green tea formulations: effect on catechin chemical stability. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 4068-4077, 2008.

ORUBITE, K.O.; OFORKA, N.C. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. *Materials Letters*, v. 58, p.1768-1772, 2004.

PAGANINI-COSTA, P.; SILVA, C. Uma xícara (chá) de Química. *Revista Virtual de Química, UFMG*, v. 3, n. 1, p. 27-36, 2011.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v.1, 1ªedição, p. 112, 1993.

PATEL, N.; MEHTA, G. New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors in Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges. Ed S. K. Sharma, 2011.

PAYARES, Y. U. Estudo do crescimento bacteriano e da aplicação de procedimentos de limpeza e desinfecção no aço inoxidável 304L. 121p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (UERJ) – Rio de Janeiro – RJ, 2012.

PERVA-UZUNALIC, A.; SKERGET, M.; KNEZ, Z.; WEINREICH, B.; OTTTO, F.; GRUNER, S. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. *Food Chemistry*, v. 96, n. 3, p. 597-605, 2006.

PETERSON, J.; DWYER, J.; BHAGWAT, S.; HAYTOWITZ, D.; HOLDEN, J.; ELDRIDGE.A.L.; BEECHER, G.; ALADESANMI, J. Major Flavonoids in dry tea. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 18, p. 487-501, 2005.

POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHERA, S.; CHRISTOV, M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corrosion Science*, v. 45, n. 1, p. 33-58, 2003.

POTRICKOS, R.; KLETCKE, V.; LOCATELLI, C.; ZANCANARO, V.; SANTOS, P. Determinação de fenóis totais em infusões aquosas de chá verde (*Camellia sinensis*) e de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) preparada na forma de chimarrão. *Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde*, v. 2, n. 1, 2013.

QURAIISHI, M.A., AHMAD, S., ANSARI, M.Q. Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid. *British Corrosion Journal*, v. 32, n. 4, p. 297-300, 1997.)

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.

QURAIISHI, M.A.; YADAV, D.K.; AHAMAD, I. Green Approach to corrosion inhibition by Black pepper extract in hydrochloric acid solution, *The open Corrosion Journal*, v. 2, p. 56-60, 2009.

RABIOT, D.; CAIRE, J.-P.; NGUYEN, B.; CHAINET, E. & GERARD, F. (1998) Optimizing an electrochemical deposition process by use of design of computer experiments. *Analisis*, Vol. 26, No. 8 (October 1998), pp. 281-284. ISSN: 0365-4877.

RAJA, P.B.; QURESHI, A.K.; RAHIM, A.B.; OSMAN, H.; AWANG, K. *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media. *Corrosion Science*, v. 69, p. 292-301, p. 2013.

RAJA, P.B.; SETHURAMAN, M.G. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media – A review. *Material letters*, v. 622, p. 113-116, 2008.

RICE-EVANS, C.A.; MILLER, N.J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and fenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 20, n. 7, p. 933-956, 1996.

RIGGS, O.L. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition in corrosion inhibitors by C.C. Nathan NACE International, 1973.

RIJKEN, P.J.; WISEMAN, S.A.; WEISGERBER, U.M.; VAN MIERLO, C.A.J.; QUINLAN, P.T.; VAN DE PUT, F. Antioxidant and other properties of Green and Black tea. In: CADENAS, E., PACKER, L. *Handbook of Antioxidants*. 2nded. New York: Marcel Dekker, 1996. Cap.19

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. *Internacional Journal of Electrochemical Science*, v.7, p. 11941-11956, 2012.

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.

ROSSI, C.G.F.T. Inibição à corrosão do aço AISI 1020 em meios ácidos e salinos, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionadas. 162p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

RUSAK, G.; KOMES, D.; LIKIC', S.; HORZ'IC', D.; KOVAC, 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.

SALEH, R.M.; ISMAIL, A.A.; El Hosary, A.A. Corrosion inhibition naturally occurring substances. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. *British Corrosion Journal*, v. 17, n. 3, p. 131-135, 1982.

SANG, S.; LEE, M. J.; HOU, Z.; HO, C.T.; YANG, C.S. Stability of tea polyphenol (-) epigallocatechin-3-gallate and formation of dimers and epimers under common experimental conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, n. 24, p. 9478-9484, 2005.

SASTRI, V.S. Corrosion inhibitors: Principles and Applications. Chichester. New York; Wiley, 1998.

SCHAFTINGHEN, T.; LE PEN, C.; TERRY, H.; HORZENBERGER, F. Investigation of the significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids. *Corrosion Science*, v. 12, p. 867-868, 1972.

SENNA, L.F., LUNNA, A. S. Experimental design and response surface analysis as available tools for statistical modelling and optimization of electrodeposition processes. In: *Electroplating*. InTech Open Access Edition. Croatia, 2011.

SILVA, D.R. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado visando a melhoria na sua durabilidade. 194p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SINGH, A.; SINGH, V.K.; QURAIISHI, M.A. Inhibition of mild steel corrosion in HCl 1 mol/L solution using Pipali (*Piper longum*) fruit extract. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 38, p. 85-97, 2013.

SINGH, A.K.; QURAIISHI, M.A. Effect of cafazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, v. 52, p. 152-160, 2010.

SINGH, A.; QURAIISHI, M.A.; EBENSO, E.E. Application of Butea monosperma (Palasha) leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution: A theoretical and electrochemical approach. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 14545-12557, 2012.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M.; LESTER, P. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology. Oxidants and Antioxidants. Part A.*, v. 299. Academic Press, San Diego, CA, USA, pp. 152-178, 1999.

SLINKARD, K.; SINGLETON, V.L. Total phenol analysis: Automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 28, p. 49-55, 1977.

SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. *Revista de Nutrição*, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOUZA, F.S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, v. 51, p. 642-649, 2009.

SOUSA, C.M.M.; SILVA, H.R.; VIEIRA-JR, G.M.; AYRES, M.C.C.; COSTA, C.L.S.; ARAÚJO, D.S.; CAVALCANTE, L.C.D.; BARROS, E.D.S.; ARAÚJO, P.B. M.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M.H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Química Nova*, 30, 351-355, 2007.

STRATTON, S. P; DORR, R.T.; ALBERT, D.S. The state-of-the-art chemoprevention of skin cancer. *European Journal of Cancer*, v. 36, n. 10, p. 1292-1297, 2000.

SUZUKI, M., Adsorption Engineering, Tokio: Kodansha LTD e Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

TANAKA, T.; KOUNO, I. Oxidation of tea catechins: chemical structures and reaction mechanism. *Food Science and Technology Research*, v. 9, n. 2, p. 128-133, 2003.

TANG, L.; LI, X.; LI, L.; MU, G.; LIU, G. The effect of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the corrosion of cold rolled steel in acid media: Part 2: Inhibitive action in 0.5 M sulfuric acid. *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, n. 2-3, p. 301-307, 2006.

TAYLOR, L.P.; GROTEWOLD, E. Flavonoids as developmental regulators. *Current Opinion in Plant Biology*, v. 8, n. 3, p. 317-323, 2005.

TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; SÁ, C.F.; FERNANDEZ, T.L.F.; RIEHL, C.A.S.; TORRES, 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.

TSAO, R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients*, v. 2, n. 12, p.1231-1246, 2010

UHLIG, H.H. Corrosion and Corrosion control: An Introduction to Corrosion Science . 2th edition. John Wiley and Sons, 1971.

UMOREN, S.A.; OBOT, I.B.; OBI-EGBEDI, N.O. The synergistic inhibitive effect and some quantum chemical parameters of 2,3-diaminonaphthalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium. *Corrosion Science*, v. 51, n. 2, p. 276-282, 2009.

VAN VLACK, L.L. Princípios de Ciência dos Materiais, , Ed. Edgard Blucher Ltda, p. 241-250, 1970

VELAYUTHAN, P.; BADU, A.; LIU, D. Green tea catechins and cardiovascular health: an update. *Current Medicinal Chemistry*, v. 15, n. 18, p. 1840-1850, 2008.

VELIOGLU, Y.S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B.D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grains products. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v. 46, n. 10, p. 4113, 1998.

VINSON, J.A.; DABBAGH, Y.A. Effect of green tea e and black tea supplementation on lipids, lipid oxidation and fibrinogen in the ramister: mechanism for the epidemiological benefits of tea drinking. *Febs letter*, v. 433, p. 44-46, 1998.

WANG, H.; HELLIWELL, K. Determination of flavonols in green tea and black tea leaves and green tea infusions by high-performance liquid chromatography. *Food Research International*, v. 34, p. 223-227, 2001.

WANG, R.; ZHOU, W.; WEN, R.A.H. Kinetic study of the thermal stability of tea catechins in aqueous systems using a microwave reactor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 4, p. 5924-5932, 2006.

WANG, R.; ZHOU, W.B.; JIANG, X.H. Reactions kinetics of degradation and epimerization os epigallocatechin gallate (EGCG) in aqueous system over a wide temperature range. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , v. 56, p. 2694-2701, 2008.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo, Edusp, 2003.

XU, F.; DUAN, J.; ZHANG, S.; HOU, B. The inhibition of mild steel corrosion in 1M hydrochloric acid solutions by triazole derivative. *Materials Letters*, v. 62, n. 25, p. 4072-4074, 2008.

YARO, A.S.; KHADOM, A.A.; WAEL, R.K. Apricot juice as Green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal*, v. 52, n. 1, p. 129-135, 2013.

YILDINM, A.; CETIN, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, v. 50, n. 1, p. 155-165, 2008.

ZAVERI, N.T. Green tea and its polyphenolic catechins: medicinal uses in cancer and noncancer applications. *Life Sciences*, v. 78, n. 18, p. 2073-2080, 2006.

ZHENG, W.; WANG, S.Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural and food chemistry*, v. 49, n. 11, p. 5165-5170, 2001.

ZHU, Q.Y.; ZHANG, A.; TSANG, D.; HUNANG, Y.; CHEN, Z.Y. Stability of Green tea catechins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, n. 12, p. 4624-4628, 1997.

ZIMERI, J.; TONG, C. H. Degradation kinetics of (-) epigallocatechin gallate as a function of pH and dissolved oxygen in a liquid model system. *Journal Food Science*, v. 64, p. 753-758, 1999.