

Ispitivanje inhibitornog efekta ekstrakta biljke *Camellia Sinensis* na koroziju gvožđa

Ispitivan je inhibitorni efekat ekstrakta biljke zelenog čaja (Camellia Sinensis), kao i polifenolnih komponenti i kofeina dobijenih iz čajnog ekstrakta, na koroziju gvožđa u 0.2 M rastvorima sumporne i hlorovodonične kiseline. Metodom gubitka mase izmereno je da ekstrakt polifenola u HCl pruža najveći stepen inhibicije za koroziju gvožđa, koji iznosi 98%.

Uvod

Korozija je posledica oksidoredukcionih reakcija metala sa različitim supstancama iz spoljašnje sredine, pri čemu metali prelaze u okside, koji su termodinamički stabilniji. Može biti hemijska i elektrohemijska: hemijska se odvija u gasovima, parama, tečnostima organskog porekla ili neelektrolitima, dok se elektrohemijska odvija u elektrolitima. Elektrohemijska korozija je najrasprostranjeniji oblik korozije jer se dešava u prirodnim uslovima – u vodi, tlu i atmosferi, kao i u industriji prilikom tretiranja metala elektrolitima.

Elektrohemijska korozija se može se podeliti u dva procesa:

1. Anodni proces: prelazak jona metala u rastvor



2. Katodni proces: redukcija jona rastvora, u kiselim sredinama vodonikovih jona, a ako je pH vrednost veća od 2, i rastvorom kiseonika (McCafferty 2010).

Smanjenje aktivnosti korozije postiže se otklanjanjem agenasa korozije ili inhibitorima korozije. Inhibitori korozije mogu da se oksiduju umesto metala, da reaguju sa potencijalnim korozivnim komponentama ili da se adsorbuju na površinu metala/legure i obrazuju zaštitni film.

Hemisorpcija inhibitora na površinu metala je najznačajniji metod inhibicije u kiselim sredinama. Ovakvi inhibitori najčešće sadrže atome sumpora, azota ili kiseonika, koji daju elektrone adsorbensu (McCafferty 2010). Takođe, inhibitori mogu biti aromatična jedinjenja ili jedinjenja sa konjugovanim dvostrukim vezama (Chauhan *et al.* 2007).

Toksičnost određenih sintetičkih inhibitora dovela je do korišćenja biljnih ekstrakata kao inhibitora korozije (Raja i Sethuraman 2008).

U ovom radu ispitan je inhibitorni efekat ekstrakta biljke *Camellia sinensis* na koroziju gvožđa u kiseloj sredini. Upoređen je inhibitorni efekat sirovog ekstrakta sa inhibitornim efektom polifenola i kofeina iz ekstrakta.

Materijal i metode

Priprema ekstrakata. Čajni ekstrakt je dobio iz 20 g suvog lišća zelenog čaja ekstrakcijom u 400 mL 50% vodenog rastvora acetonitrila tokom 2 h na temperaturi od 79°C uz konstantno mešanje (Perva-Uzunalić *et al.* 2006). Ekstrakt je uparen do suva na temperaturi 40–50°C. Masa 1.0427 g ekstrakta rastvorena je u 0.2 M H₂SO₄, a masa 1.1522 g u 0.2 M HCl. Masa 1.3040 g ekstrakta rastvorena je u 50 mL vode i ekstrahovana heksanom (2×20 mL) i hloroformom (2×20 mL) da bi se uklonili hlorofil i kofein. Vodena faza ekstrahovana je etil-acetatom (2×20 mL) (Ho *et al.* 1992). U organskoj fazi dobio je ekstrakt polifenola. Uzorak je sušen iznad natrijum sulfata, nakon čega je ekstrakt uparen do suva. Suvi ekstrakt mase 0.1504 g rastvoren je u

Mila Redžić (1998), Beograd, Bulevar Zorana Đinđića 123, učenica 3. razreda Devete gimnazije „Mihailo Petrović Alas”

0.2 M HCl, odnosno H₂SO₄. Kofein je ekstrahovan metilen-hloridom iz kiselog rastvora čajnog ekstrakta. Rastvor u metilen-hloridu je osušen nad natrijum-sulfatom i uparen do suva. Suvi ekstrakt ($m = 0.2392$ g) rastvoren je u 0.2 M HCl, odnosno H₂SO₄.

Metoda gubitka mase. Gvozdene pločice potopljene su u 0.2 M HCl, odnosno H₂SO₄, sa i bez dodatka inhibitora. Prvobitno su izmerene njihove dimenzije i masa, koja je merena i nakon 24 i 48 časova.

Brzina korozije B određena je pomoću formule:

$$B = \frac{G_0 - G_1}{S_0 \cdot t}$$

gde je G_0 – masa metala pre korozije, G_1 – masa metala posle korozije, S_0 – dodirna površina metala sa elektrolitom, tj. površina pločice, t – vreme korozije.

Inhibitorna delotvornost Z može se odrediti kao:

$$Z = \frac{B - B_{inh}}{B} \cdot 100$$

gde je B – brzina korozije u rastvoru bez inhibitora, B_{inh} – brzina korozije u rastvoru sa inhibitorom (Jeremić i Slijepčević 2007).

HPLC analiza uzorka kofeina. Masa kofeina u dobijenom ekstraktu određena je HPLC Agilent 1260 Infinity hromatografom. Korišćena je kolona Zorbax Eclipse XDB-C18 4.6 × 50 mm. Kao rastvarači su korišćeni voda i acetonitril. Na početku je procenat vode bio 90%, nakon 2 minuta 50%; nakon 7 minuta procenat acetonitrila bio je 100% i taj odnos je ostao konstantan naredna 2 minuta, a zatim je tokom narednog minuta vraćen na početni odnos (9 : 1). Post run time bilo je 2 minuta.

Protok kroz kolonu iznosio je 0.4 mL/min, detekcija je vršena pomoću DAD i apsorpcija je praćena na talasnoj dužini od 254 nm. Injektovana zapremina bila je 20 μL.

Nakon analize uzorka rastvoren je čist kofein u 0.2 M HCl i H₂SO₄, tako da njegova koncentracija bude jednaka koncentraciji kofeina iz ekstrakta. Zatim je rastvor čistog kofeina korišćen kao inhibitor korozije, čime je provereno da li je u fazi metilen-hlorida ekstrahovana još neka komponenta koja pospešuje ili inhibira koroziju.

Ukupan sadržaj polifenola. Ukupan sadržaj polifenola u ekstraktu određivan je Folin-Ciocalteu-ovim reagensom pre i posle njegovog korišćenja kao inhibitora. Koncentracije galne kiseline za standardnu seriju bile su 12.5, 50, 100, 200 i 400 μg/mL. Uzorci za spektrofotometar su pravljani na sledeći način: 0.5 mL uzorka + 7.5 mL vode + 0.5 mL Folin Ciocalteu-ovog reagensa (razblaženog 1:2) + 1.5 mL 20% rastvora natrijum-karbonata. Uzorci su pre snimanja stajali 60 min. na sobnoj temperaturi i zatim su snimani na Thermo Scientific Evolution 60 s spektrofotometru na talasnoj dužini od 765 nm.

Hemikalije. Sve korišćene hemikalije su pro analysis čistoće. Korišćeni su: acetonitril (Centrohlem), etil-acetat (Betahem), hloroform (Zorka Pharm), petrol-etar (Betahem), galna kiselina, natrijum-karbonat monohidrat (Kemika), Folin-Ciocalteu-ov reagens (Sigma Aldrich), kofein (Jugolek Beograd), sumporna kiselina (Centrohlem), hlorovodonična kiselina (Centrohlem), metilen-hlorid (Betahem), metanol (J. T. Baker), natrijum-sulfat (MP Hemija).

Rezultati i diskusija

Promene mase gvođenih pločica tokom korozije u sumpornoj i hlorovodoničnoj kiselini prikazane su u tabelama 1 i 2. Pokazano je da je brzina korozija veća u HCl nego u H₂SO₄ (tabela 3). Delotvornost inhibicije različitih čajnih ekstrakata predstavljena je u tabeli 3. Najveće inhibitorno dejstvo (97.9%) ima polifenolni ekstrakt u HCl, dok je njegov stepen inhibicije u H₂SO₄ 74.4% (tabela 3). U HCl veći stepen inhibicije pružaju i ekstrakt kofeina iz čaja i čist kofein. Kako su ovi ekstrakti dobijeni ekstrakcijom iz čajnog ekstrakta, pretpostavlja se da je smanjenje inhibitornog dejstva u H₂SO₄ posledica toga što su njihove koncentracije bile isuviše male da bi inhibirale koroziju. Inhibitorno dejstvo ekstrakta čaja je veće u H₂SO₄ (93.7%) nego u HCl (87.0%), što je rezultat za koji nije nađeno objašnjenje (tabela 3).

HPLC analiza ekstrakta kofeina. Na osnovu površina ispod pikova hromatograma izračunato je da je udeo kofeina u ekstraktu 41.94%. Retenciono vreme za standard bilo je 6.6 min, a za uzorak 6.3 min.

Tabela 1. Promena mase gvozdениh pločica koje su korodirale u H₂SO₄

Vreme korozije (h)	Masa pločice (g)				
	Bez inhibitora	Čajni ekstrakt	Ekstrakt polifenola	Ekstrakt kofeina	Čist kofein
0	0.9012	0.8992	0.8996	0.8581	0.9002
24	0.8057	0.8941	0.8834	0.8250	0.8527
48	0.6931	0.8861	0.8482	0.7749	0.8201

Tabela 2. Promena mase gvozdениh pločica koje su korodirale u HCl

Vreme korozije (h)	Masa pločice (g)				
	Bez inhibitora	Čajni ekstrakt	Ekstrakt polifenola	Ekstrakt kofeina	Čist kofein
0	0.9000	0.8998	0.8992	0.9040	0.8601
24	0.8930	0.8979	0.8986	0.9032	0.8586
48	0.8648	0.8954	0.8981	0.9016	0.8559

Tabela 3. Brzina korozije i delotvornost inhibicije

Inhibitor	Brzina korozije (mg m ⁻² s ⁻¹)		Delotvornost inhibicije (%)	
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl
Bez inhibitora	5.35	0.92	–	–
Čajni ekstrakt	0.34	0.12	93.66	87.04
Ekstrakt polifenola	1.37	0.03	74.37	97.88
Ekstrakt kofeina	2.18	0.07	59.17	93.25
Čist kofein	2.07	0.11	61.20	87.58

Ukupna količina polifenola. U tabeli 4 prikazane su koncentracija polifenola u rastvorima pre i nakon što su korišćeni kao inhibitori. Koncentracije su izračunate na osnovu kalibracionih pravih.

Tabela 4. Koncentracije polifenola u rastvorima pre i nakon što su korišćeni kao inhibitori

Rastvor	Koncentracija (μg/L)	
	pre	posle
HCl	41.4	24.7
H ₂ SO ₄	26.1	36.1

Koncentracija polifenola u rastvoru hlorovodonične kiseline se smanjila za 16.7 μg/mL, što je i očekivan rezultat ako se pretpostavi da su se polifenoli oksidovali i tako sprečili koroziju gvožđa. Koncentracija u rastvoru sumporne kiseline se povećala za 10.0 μg/mL. To može biti posledica greške u pravljenju standardnih rastvora za kalibracionu pravu, ali se pretpostavlja da je posledica toga što se neko drugo jedinjenje koje se nalazilo u istom ekstraktu redukovalo primivši elektrone od gvožđa koje korodira, a zatim je, kao i polifenoli, oksidovano Folinovim reagensom i tako uticalo na prividno povećanje ukupne količine polifenola.

Zaključak

Merenjem gubitka mase pokazano je da sva tri ekstrakta (ekstrakti polifenola i kofeina iz zelenog čaja, kao i sirov biljni ekstrakt) imaju izuzetno veliko inhibitorno dejstvo na koroziju gvožđa u kiseloj sredini. Brzina korozije gvožđa manja je u hlorovodoničnoj kiselini, pa je to verovatno i razlog što su u takvim rastvorima sva tri ekstrakta pokazala inhibitornu delotvornost od preko 87%. Najveću inhibitorna delotvornost (98%) ima polifenolni ekstrakt u hlorovodoničnoj kiselini. Poređenjem inhibitorne delotvornosti čistog kofeina i ekstrakta kofeina iz čaja može se zaključiti da u nepolarnoj fazi metien-florida nije ekstrahovana nijedna druga supstanca koja bi pospešila ili umanjila koroziju.

Literatura

Chauhan L. R., Gunasekaran G. 2007. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science*, **49** (3): 1143.

Ho C., Chen Q., Shi H., Zhang K. Q., Rosen R. T. 1992. Antioxidative effect of polyphenol extract prepared from various Chinese teas. *Preventive Medicine*, **21**: 520.

Jeremić R, Sljepčević I. 2007. Ispitivanje inhibitornog efekta formaldehida na koroziju gvožđa. *Petničke sveske*, 66: 233.

McCafferty E. 2010. *Introduction to Corrosion Science*. Springer

Perva-Uzunalić A., Škergeta M., Knez Ž., Weinreich B., Otto F., Grüner S. 2006. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. *Food Chemistry*, **96**: 597.

Raja P. B., Sethuraman M. G. 2008. Natural products as corrosive inhibitors for metals in corrosive media – a review. *Material Letters*, **62** (1): 113.

Mila Redžić

Investigation of the Inhibition Effect of *Camellia Sinensis* Extract on the Corrosion of Iron

The effect of green tea (*Camellia Sinensis*) extract as an inhibitor on the corrosion of iron in 0.2 M sulfuric and hydrochloric acid was studied. Polyphenolic and caffeine extracts obtained from the tea extract were also studied in order to compare their inhibitory effects. Weight loss method showed that the highest inhibitory effect on the corrosion of iron was given by polyphenolic extract in HCl (98%). 