

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

UTILIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESPINHEIRA SANTA (*Maytenus ilicifolia Martius ex Reissek*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS PARA COMPLETAÇÃO

AUTORES:

Jardel Hugo Gonçalves Paiva, Jardel Dantas da Cunha, Victor Augusto Freire Costa, Gecilio Pereira da Silva, Andrea Francisca Fernandes Barbosa

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

UTILIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESPINHEIRA SANTA (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS PARA COMPLETAÇÃO

Abstract

The espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) is one of the few phytotherapies that have pharmacological effects proven by the Central of Medicines (CEME) of the Ministry of Health of Brazil. of its use. In this sense, its application can be highlighted as a possible organic corrosion inhibitor, which are extremely advantageous when compared to commercial inhibitors, although some synthetic compounds such as nitrates, chromates, have good anti-corrosive activity, most of them are quite toxic to humans. alive as regards the environment. Thus the safety and environmental problems caused by commercial corrosion inhibitors used in industry have been questioned. In this aspect, several researches appear for natural organic compounds acting as inhibitors, due to some advantages such as: they are considered low cost, non toxic, and mainly to be ecologically acceptable. The objective of the present work is to evaluate the use of Espinheira Santa as a potential inhibitor of green corrosion, and thus to verify its efficiency and optimization parameters in the extraction process. For this, its application in chloride-based completion fluids was used. sodium The tests were carried out for 50, 100 and 150 lb / gal of concentration of this salt, being varied the parameter of organic inhibitor dosage, being these concentrations of 2000, 4000, 6000, 8000 and 10000 ppm of espinheirasanta extract. The obtained results led to the conclusion that the extract of the plant in question had low efficiency when added in small concentrations, but with measures that increased its dosage there was a linear growth of its efficiency and a noticeable reduction of the corrosive rate. In this context for a less aggressive medium, in the case of a fluid with a concentration of 50 lb / gal, good inhibition efficiencies were reached, reaching up to 80%, but as the medium became more aggressive this efficiency in passivating cell size decreases, being the maximum values of 70% for 100 lb / gal and 65% for 150 lb / gal, obviously considering the use of 10000 ppm of the studied extract. Thus, as expected in practice, the presence of a more degrading medium to the material has a decrease in absolute efficiency values, although this gradual increase and its potential passivation power is always observed.

Introdução

O processo corrosivo é um mal que atinge diretamente todo o setor sócio econômicos de um país, dessa forma independente do espaço na qual essa deterioração aconteça, seja em ambiente rural, urbano, industrial, ou até mesmo marinho, a corrosão contribui significativamente para o surgimento de uma série de fatores danosos para o bem estar da sociedade, como também na relação com recursos naturais. No setor econômico, este processo acarreta em prejuízos elevados em decorrência da perda de investimentos. Nesse contexto, destaca que 30% do material metálico produzido são direcionados a reposição ou reparos provenientes da corrosão. Esse fenômeno também é responsável por ocasionar contaminações, induzir a exploração de material não renovável, e contribuir para uma serie de perdas sociais devido aos acidentes proporcionados por essa degradação [1].

O fluido de completação é, por definição, uma solução isenta de sólidos, podendo ser salina, emulsões invertidas e petróleo com baixo teor de sólidos. Ele deve ser capaz de carrear os sólidos do poço até a superfície, controlar as pressões de superfície com a variação de densidade, ser estável na temperatura do poço, como também não trapear gás facilmente [2]. Nesse sentido os fluidos de completação mais usados na industria do petróleo são os caracterizados como soluções salinas,

especialmente o NaCl. Entretanto existe um grande problema de utilizar-se esse tipo de solução, pois as mesmas podem provocar corrosão na coluna, revestimento e outros equipamentos, devido ao alto teor de sal presente que influencia no processo. Esta corrosão pode ser reduzida com o uso de um inibidor adequado, ainda possuem baixa viscosidade, o que dificulta o controle do filtrado.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades, diminuem grandemente o processo corrosivo. Uma primeira classificação dos inibidores pode ser feita quanto a sua composição (orgânico e inorgânico) ou de acordo com a reação que cada um controla no meio de estudo. Sendo assim, podem ser classificados como anódicos, catódicos ou mistos, o qual se vale dos efeitos sinérgicos. Outra classificação seria quanto a natureza química do inibidor como orgânico ou, mais comumente chamado, filmico [3]. Os compostos mais utilizados comercialmente são a base de nitratos, cromatos, e derivados de tiouréia, eles apresentam boa atividade anticorrosiva, porém destaca-se o grande problema da sua toxicidade, tanto aos seres vivos, quanto ao meio ambiente, dessa forma devido a esses percalços ambientais os inibidores usados com maiores frequência na indústria têm sido questionado e recebido forte atenção.

Devido às exigências ambientais impostas atualmente, para que inibidores de corrosão sejam considerados ambientalmente adequados, existe o crescente interesse pelos antioxidantes naturais de extratos de plantas [4], pois apresentam baixa toxicidade em relação aos antioxidantes sintéticos. Os inibidores naturais são obtidos a partir de extratos de plantas ou de material biodegradável e acarretam a redução da intensidade de dissolução dos metais, diminuindo a sua taxa de corrosão. Os taninos (substâncias encontradas nas plantas) e seus derivados têm sido usados há algum tempo para proteger o aço [5]. Os extratos de plantas são baratos e podem ser obtidos por um simples processo de extração [6], como exemplo, citamos a extração por infusão.

As plantas da espécie espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) ocorrem naturalmente e se desenvolvem em ambiente sombreado, em solos ricos em matéria orgânica, dispersa nas matas e com umidade de média a alta [7]. O estudo fitoquímico da espinheira-santa determinou nas folhas a presença de flavonoides e taninos, e a maior parte dos flavonoides dessa planta se encontra na forma de heterosídeo [8]. De acordo com Cirio et al. (2003), as folhas de espinheira-santa (*M. ilicifolia*) possuem grande interesse farmacêutico. Isso ocorre em razão de essa planta apresentar comprovados efeitos sobre acidez e ulcerações do estômago [7]. Essas duas atividades medicinais são comprovadas por pesquisas coordenadas pela Central de Medicamentos (Ceme) do Ministério da Saúde do Brasil [9].

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização da Espinheira Santa como um potencial inibidor de corrosão verde, e assim verificar seus parâmetros de eficiência e otimização no processo de extração. Para isso foram usados ensaios de polarização e técnicas de perda de massa com o tempo. A relevância científica e social do trabalho está na busca por novas observações e evidências que mostrem o incremento e uso de novos inibidores orgânicos, e relacionar a sua maior taxa de eficiência de acordo com a sua devida concentração.

Metodologia

a) Preparação dos inibidores orgânicos:

Inicialmente as folhas de espinheira santa necessárias para o processo foram obtidas através do comércio local. Após a obtenção da planta, a mesma foi submetida ao procedimento prévio de separação, em que foram primeiramente separadas as folhas do caule e raízes, ficando para uso somente as folhas com seus devidos espinhos característicos. Seguida a separação, foi realizado um processo de trituração dessas folhas, em um triturador industrial, diminuindo o tamanho das mesmas até granulometria desejada, para então realizar o procedimento de extração.

Os extratos vegetais foram submetidos a uma extração Soxhlet para obtenção do suco extrator, e logo obtido as concentrações desejadas para posterior análise e estudo. Para a extração foram utilizados o álcool etílico de grau PA com volume de 250 mL e quantidade de espinheira santa foi de 7 g. A temperatura foi controlada por volta de 80 a 90°C num tempo pré estabelecido de extração. A figura 01 reporta o processo de extração.



Figura 1.Extratorsoxhlet montado realizando o processo com espinheira santa. (autoria própria)

b)Preparação dos fluidos de completação:

Os fluidos de completação foram preparados empregando o sal cloreto de sódio (NaCl), nas concentrações de 50, 100 e 150 lb/Gal, seguindo os seguintes procedimentos:Primeiramente, foi utilizado o NaCl (cloreto de sódio) para as três concentrações (50lb/gal, 100lb/gal e 150lb/gal).Em seguida, cada concentração, foi colocada separadamente no Hamilton beach com 230 ml de água, sendo misturado por cerca de 10minutos e depois reservado.

c) Teste de corrosão:

Os testes foram procedidos em célula de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi confeccionado a partirdo aço 1018 com composição: C, 0.14 a 0.20; Mn, 0.6 a 0.9; P, 0.04; S, 0.05 e área de 1,2568 cm². O contraeletrodo empregado foi de platina e o eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). As medidasforam feitas em cima de um potencial de circuito aberto em uma faixa de potencial de -300 mV a +500 Mv e com uma varredura de 0,001 V/s. Para ser verificado se os parâmetros estudados apresentam influência no potencial de corrosividade dos fluidos de completação, foi realizada uma análise dos parâmetros: tipo do sal e concentração do sal.

Resultados e Discussões

a)Extrato Espinheira Santa:



Figura 2.Extrato de espinheira santa, 1 e 3 horas. (autoria própria)

A tabela 1 mostra os extratos obtidos, de acordo com o tempo aos quais foi realizado o seu processo de obtenção, nesse sentido a seguir tem-se de acordo com cada tempo, o quanto de massa da folha da espinheira santa foi possível extrair, observando assim três diferentes concentrações para cada tempo de extração. O cálculo para obter-se essas concentrações apresentadas abaixo dá-se pela relação da massa utilizada de espinheira santa em grama pelo volume final, em litros, de extrato obtido em cada diferente concentração, logo a equação é a seguinte:

Tabela 1. Dados de extração obtidos experimentalmente.(autoria própria)

Espinheira Santa (Processo de Extração)	Tempo extração	Massa utilizada	Concentração
Extrato 1	1 hora	0,8718 g	9,6866 g/l
Extrato 2	3 horas	0,9326 g	8,400 g/l
Extrato 3	5 horas	1,2350 g	12,350 g/l

De acordo com a tabela 01, percebe-se que foram obtidos 3 extratos diferentes, e eles estão correlacionados de acordo com cada tempo de extração, dessa forma observa-se que a medida que o tempo de extração aumenta, tem-se um aumento notório também na massa utilizada da folha da espinheira santa no processo de extração, em outras palavras, conforme esperado na teoria intensificando o processo de obtenção do extrato, e aumentando o tempo, tem-se um aumento considerado de massa presente no produto final. Esse parâmetro é importante quando analisa-se os ensaios de corrosão, uma vez que cada extrato apresentando quantidades diferentes da folha de espinheira santa, isso irá impactar na eficiência desses possíveis extratos como potenciais inibidores de corrosão, tendo uma possibilidade de eficiência maior nos extratos que passaram por maiores tempos para serem obtidos, uma vez que terão maior massa, e conseqüentemente irão inibir melhor o processo corrosivo. Outro aspecto importante de salientar é a diferença de coloração nítida em cada extrato, isso é explicado devido a concentração maior nos processos que se submeteram ao maior período de extração, logo apresenta maior quantidade de folha presente, o que visualmente é observado por uma coloração verde mais intensa nos extratos com maiores tempos processo.

Ainda nesse contexto é importante ressaltar que o extrato utilizado para as próximas etapas do trabalho foi o formulado no tempo de 5 horas, em que no mesmo obteve-se maior concentração, e logicamente maior presença da folha espinheira santa, notada pela maior incidência de massa da planta. Dessa maneira o extrato 3 foi usado como base para todos os ensaios seguintes de corrosão, afim de verificar a total aplicabilidade e comprovar da melhor maneira possível, no parâmetro mais fortemente adequado, o uso da espinheira santa como inibidor de corrosão verde.

b) Ensaio de Corrosão:

Inúmeros critérios são adotados na avaliação de um inibidor de corrosão entre eles a eficiência de proteção é um dos pontos principais para a sua avaliação. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completção com concentração de 50 lb/gl.

Tabela 2. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completção com concentração de 50 lb/gl.(autoria própria)

Fluido	Ecorr (V)	Corrosão (mm/ano)	Eficiência(%)
Branco_50 lb/gl	-634,65	0,203	-----
Inibido_50lb/gl_0,2%	-640,23	0,171	15,79
Inibido_50lb/gl_0,6%	-712,81	0,096	52,83
Inibido_50lb/gl_1,0%	-655,44	0,038	80,85

De acordo com a tabela acima se percebe que é evidente que o uso do extrato diminui a taxa de corrosão, onde a eficiência máxima obtida foi de 80,85%. As demais concentrações, estudadas não foram eficientes no processo de passivação da superfície, onde o uso do mesmo pode implicar na

ocorrência do processo corrosivo localizado. Estudos preliminares apontaram que concentrações superiores a 2% promoveram eficiências acima de 92%.

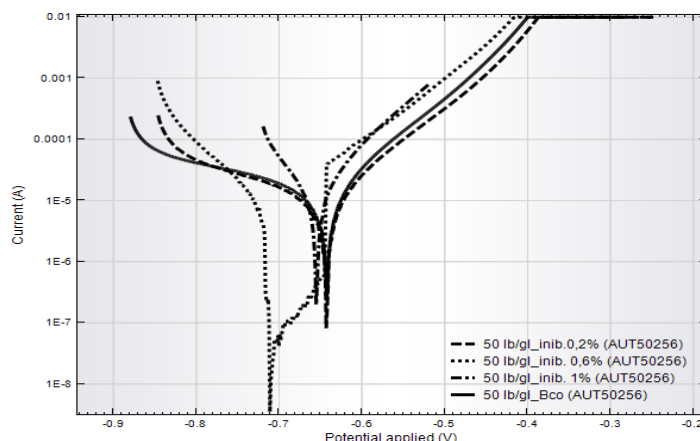


Figura 03 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 50 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 03) apresentam mudanças pouco significativas, 21 mV, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. As curvas com ausência de inibidor de corrosão e a curva com adição de inibidor à 1% observa-se uma modificação no ramo catódico com potencial redução na liberação de íons H^+ .

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completção com concentração de 100 lb/gl.

Tabela 3. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl. (autoria própria)

Fluido	Ecorr (V)	Corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
Branco_100 lb/gl	-622,68	0,141	-----
Inibido_100lb/gl_0,2%	-658,04	0,096	33,61
Inibido_100lb/gl_0,6%	-667,82	0,093	36,05
Inibido_100lb/gl_1,0%	-644,03	0,086	69,74

Os inibidores apresentaram comportamento semelhante, ao fluido confeccionado a 50 lb/gl, onde observa-se um aumento na eficiência com aumento na dosagem do inibidor, sendo constatada a eficiência máxima de 69,74%. Estudos preliminares apontaram que concentrações superiores a 2% promoveram eficiências acima de 93%.

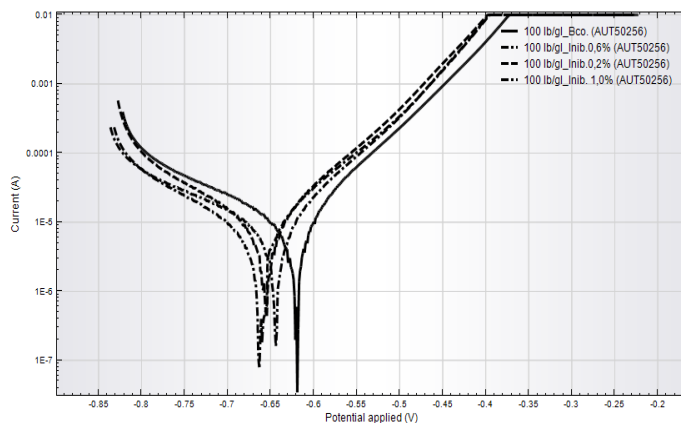


Figura 04 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 04) apresentam mudanças pouco significativas, 55mV, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. As curvas com ausência de inibidor de corrosão e a curva com adição de inibidor à 1% diferem da concentração do fluido com 50 lb/gl não observou-se uma modificação dos ramos anódicos e catódicos.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completação com concentração de 150 lb/gl. Os inibidores apresentaram comportamento semelhante, ao fluido confeccionado a 50 e 100lb/gl, onde observa-se um aumento na eficiência com aumento na dosagem do inibidor, sendo constatada a eficiência máxima de 65%. Estudos preliminares apontaram que concentrações superiores a 2% promoveram eficiências máximas de 88%.

Tabela 4. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl. (autoria própria)

Fluido	Ecorr (V)	Corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
Branco_100 lb/gl	-653,05	0,100	-----
Inibido_100lb/gl_0,2%	-682,64	0,094	12,43
Inibido_100lb/gl_0,6%	-719,63	0,085	26,13
Inibido_100lb/gl_1,0%	-709,56	0,038	65,00

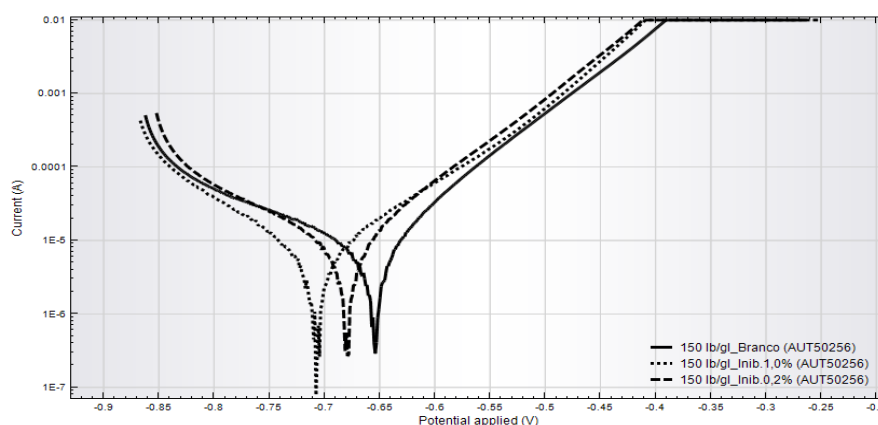


Figura 05 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 05) apresentam mudanças pouco significativas, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. Ocorrendo um deslocamento, das curvas, para potenciais mais anódicos.

Conclusões:

O extrato da espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia Martius ex Reissek*) quando aplicado como inibidor de corrosão, para fluidos de completação confeccionados com NaCl, apresentaram reduções significativas nas taxas corrosivas para os fluidos estudados na concentração de 50, 100 e 150 lb/gl ocorrendo a eficiência máxima em concentrações dos inibidores acima de 2%. As demais concentrações estudadas, até 1%, promoveram eficiências máximas de 80, 69 e 65% para os fluidos confeccionados nas concentrações de 50, 100 e 150 lb/gl.

Nesse contexto outro aspecto relevante trata-se do nítido aumento da eficiência de inibição corrosiva do fluido com maior concentração de extrato, isso ocorre devido à maior presença de extrato

no meio, fato extremamente importante, pois fica claro que quanto maior a quantidade de folha da espinheira santa, consequentemente maior concentração do extrato final, maior será a inibição da corrosão do material, pois promove uma melhor passivação do aço, o que comprova e credencia a espinheira santa como um inibidor de corrosão verde.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à Universidade Federal Rural do Semi-Árido pela infraestrutura disponível para serem feitas as análises.

Referências Bibliográficas:

- [1] Análise do processo corrosivo – Equipamentos e tubulações. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/analise-do-processo-corrosivo-sofrido-nos-equipamentos-e-tubulacoes-do-reservatorio-de-abastecimento-hidrico-da-cidade-de-pau-dos-ferrosrn/>>. Acesso em: 10 de junho de 2019.
- [2] CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. - *Fluidos de Perfuração e Completação - Composição e Propriedades*; Tradução da 6ª edição; Editora Elsevier; Rio de Janeiro, 2014.
- [3] Jambo, H. (2009). *Corrosão*. 2nd ed. Rio de Janeiro (RJ): Ciência Moderna.
- [4] VALEK, L. M. "Copper corrosion inhibitor by *Azadirachaindica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid", *Materials Letters*, v. 61, v.1, pp. 148-151, Jan. 2007.
- [5] FAROOQ, I. H., SAINI, P.A., QUARAISHI, M.A. "Recent Trends in Cooling Water Inhibitors", *Corrosion 2000* – Paper N° 00332, Mar. 2000.
- [6] EL-ETRE, A. Y., 2008, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Materials Chemistry and Physics*, v.108, n. 2-3, pp. 278–282, Apr. 2008.
- [7] CIRIO, G. M.; DONI FILHO, L.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G.; ZANIN, S. M. W. Inter-relação de parâmetros agrônômicos e físicos de controle de qualidade de *Maytenus ilicifolia*, Mart. Ex. Reiss (espinheira-santa) como insumo para a indústria farmacêutica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v. 4, n. 2, p.67 76, jul./dez.2003. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/academica/article/view/525/438>>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2019.
- [8] NEGRI, M. L. S. **Secagem das folhas de espinheira-santa – *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss. sob diferentes temperaturas e influência nos teores de polifenóis, na atividade antioxidante e nos aspectos microbiológicos.** 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/12096/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20DEFINITIVA.pdf>>. Acesso em: 10 junho 2019.
- [9] DI STASI, L. C. Aspectos químicos e farmacológicos da espinheira-santa: uma análise da utilidade dos dados. In: REIS, M. S.; SILVA, S. R. (Org.). **Conservação e uso sustentável de plantas medicinais e aromáticas: *Maytenus* spp., espinheira-santa.** Brasília: Ibama, 2004. p. 67-92.