

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Frações polares obtidas de vegetal sul-americano aplicadas no combate à corrosão na indústria petrolífera

Nadja M. C. Alves^a, Djalma R. da Silva^b, Cátia G. F. T. Rossi^c
Rosélia de S. Leal^d, Tereza N. C. Dantas^d, Afonso A. D. Neto^e

Abstract

Natural compounds obtained of *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire, Aquifoliaceae, can form a film on the surface of the steel AISI 1018 in sodium chloride solution 3,5%. They are adsorbed toward the surface of the metal reducing the corrosion process, reducing surface tension and forming micelles (1). This studies shown that *Ilex paraguariensis* is a good organic inhibitor for the control of corrosion of steel in NaCl 3,5% solution. The phytochemical study confirms that plant contain saponins, a natural surfactant, who justifies your application in the technology area because presents low surface tension and inhibitors properties. The organic compounds obtained give maximum inhibition around 96% in the electrochemical study (2). Green surfactants obtained from plant materials, like *Ilex paraguariensis*, have attracted great interest of the petroleum industries because they have been used as corrosion inhibitor in mild steel and they can also meet the sustainable development because natural products are low toxicity, biodegradable, low price and easy production (3). Therefore, polar fractions obtained of this vegetable to applied in the metallic equipments of the petroleum industry it has never been studied and they are an ecological alternative to the corrosion control.

Keywords: Polar fraction, Surfactants, Organic inhibitors.

Resumo

Compostos naturais obtidos a partir de *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire, Aquifoliaceae, podem formar um filme sobre a superfície do aço AISI 1018 em solução de cloreto de sódio a 3,5 %. Tais compostos são adsorvidos em direção à superfície metálica reduzindo o processo de corrosão, a tensão superficial e formando micelas (1). Esse estudo demonstrou que *Ilex paraguariensis* é um bom inibidor para o controle corrosivo do aço em solução de NaCl 3,5 %. O estudo fitoquímico confirmou que a planta contém saponinas, um tensoativo natural, que justifica a sua aplicação na área tecnológica, pois apresenta baixa tensão superficial e propriedades inibidoras. As frações orgânicas obtidas apresentaram inibição máxima em torno de 96 % no estudo eletroquímico (2). Inibidores orgânicos obtidos a partir de vegetais, como *Ilex paraguariensis*, têm atraído o interesse das indústrias de petróleo, pois eles têm sido

^a IC, Química do Petróleo – Instituto de Química, UFRN

^b Doutor, Químico - Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, UFRN

^c PHD, Química - Departamento de Engenharia Química, UFRN

^d Doutora, Química – Instituto de Química, UFRN

^e Doutor, Engenheiro Químico – Departamento de Engenharia Química, UFRN

utilizados como inibidores de corrosão em aço ao mesmo tempo em que atendem ao desenvolvimento sustentável, tendo em vista que produtos naturais são de baixa toxicidade, biodegradáveis, de baixo custo e de fácil produção (3). Portanto, as frações polares obtidas desse vegetal para aplicação nos equipamentos metálicos da indústria petrolífera nunca foram estudadas e se constituem em uma alternativa ecológica para o controle da corrosão.

Palavras-chave: Frações polares, Tensoativo, Inibidores orgânicos.

Introdução

A corrosão constitui-se em um fenômeno natural e severo que danifica os metais a partir de um processo químico ou eletroquímico proporcionado pelo ambiente (3,4). A oxidação das superfícies metálicas conduz o metal à sua origem, assim encontramos seus compostos iniciais como resultados da corrosão, em um processo que segue o sentido inverso ao da metalurgia (4,5).

O processo corrosivo somado a um meio aquoso, de pH ácido, rico em sais e óxidos, que é o ambiente geralmente encontrado na indústria petrolífera, tem causado prejuízos de ordem técnica, econômica e ambiental a esse setor produtivo. O desenvolvimento de substâncias com características inibidoras de corrosão surge como fator estratégico para o setor de óleo e gás (4). Atualmente, tensoativos naturais têm sido estudados como inibidores de corrosão, demonstrando eficiência e atendendo ao desenvolvimento sustentável, já que produtos naturais são de baixa toxicidade ou atóxicos, biodegradáveis, de baixo custo e de fácil produção (3).

Ilex paraguariensis Saint Hilaire é um vegetal de amplo cultivo e consumo na América do Sul (6). Essa espécie reúne em sua composição química um grande número de componentes bioativos, como glicosídeos de terpenos policíclicos, que atuam como promotores de adsorção, agente espumante, agente emulsificante e detergente (7). Tendo em vista essas propriedades dos compostos secundários da planta, este trabalho objetiva obter e caracterizar frações polares de *Ilex paraguariensis* para serem aplicadas nos equipamentos metálicos das atividades petrolíferas.

A fim de granjear frações polares de interesse da espécie foi realizado, preliminarmente, seu estudo fitoquímico, onde os constituintes vegetais foram extraídos em solução hidroetanólica e, posteriormente, em éter etílico, seguido de n-butanol, comprovando-se, então, a presença de agente espumante que justifique seu emprego, podendo, esse, ser aplicado na obtenção de surfactantes verdes aplicáveis na área tecnológica (8). Pretendendo caracterizar quantitativamente o ataque de um meio corrosivo, solução NaCl 3,5%, o tensoativo biodegradável foi solubilizado nessa solução salina e submetido a ensaios de corrosão em laboratório, adotando-se como corpo de prova o aço carbono AISI 1018 (5) Para esse estudo, as frações polares do vegetal apresentaram eficiência máxima de 96% no combate à corrosão quando utilizadas em uma concentração de 12,5 mg/L e 50 mg/L.

Portanto, o uso de tensoativo biodegradável oriundo de *Ilex paraguariensis*, como inibidor orgânico de corrosão estabelece-se no contexto da química verde como uma alternativa para o combate a um dos problemas enfrentados pela indústria do petróleo, que é a corrosão de seus equipamentos metálicos.

Metodologia

MATERIAL VEGETAL

O *Ilex paraguariensis* utilizado no estudo foi produzido e embalado por: Leão Junior S. A., da Fazenda Rio Grande, Paraná. As amostras são compostas por folhas e talos de *Ilex paraguariensis* St. Hil. tostadas, tendo sido o vegetal cultivado de acordo com as normas que regem o mercado da agricultura de cultura orgânica (certificada por auditoria pelo IBD).

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLARES

O vegetal foi, inicialmente, submetido ao estudo fitoquímico preliminar desenvolvido por MATOS (1997). Essa análise corresponde a um processo prático-experimental que detecta a presença de determinados compostos orgânicos que são o alvo de estudo da química dos produtos naturais. De acordo com a metodologia de MATOS (1997), foi realizada a prospecção qualitativa de seus constituintes polares, a partir do extrato hidrofílico, do vegetal para evidenciar a ocorrência dos seguintes grupos de constituintes químicos: alcalóides, bases quaternárias, esteróides, saponinas e triterpenóides (9).

EXTRAÇÃO DO TENSOATIVO

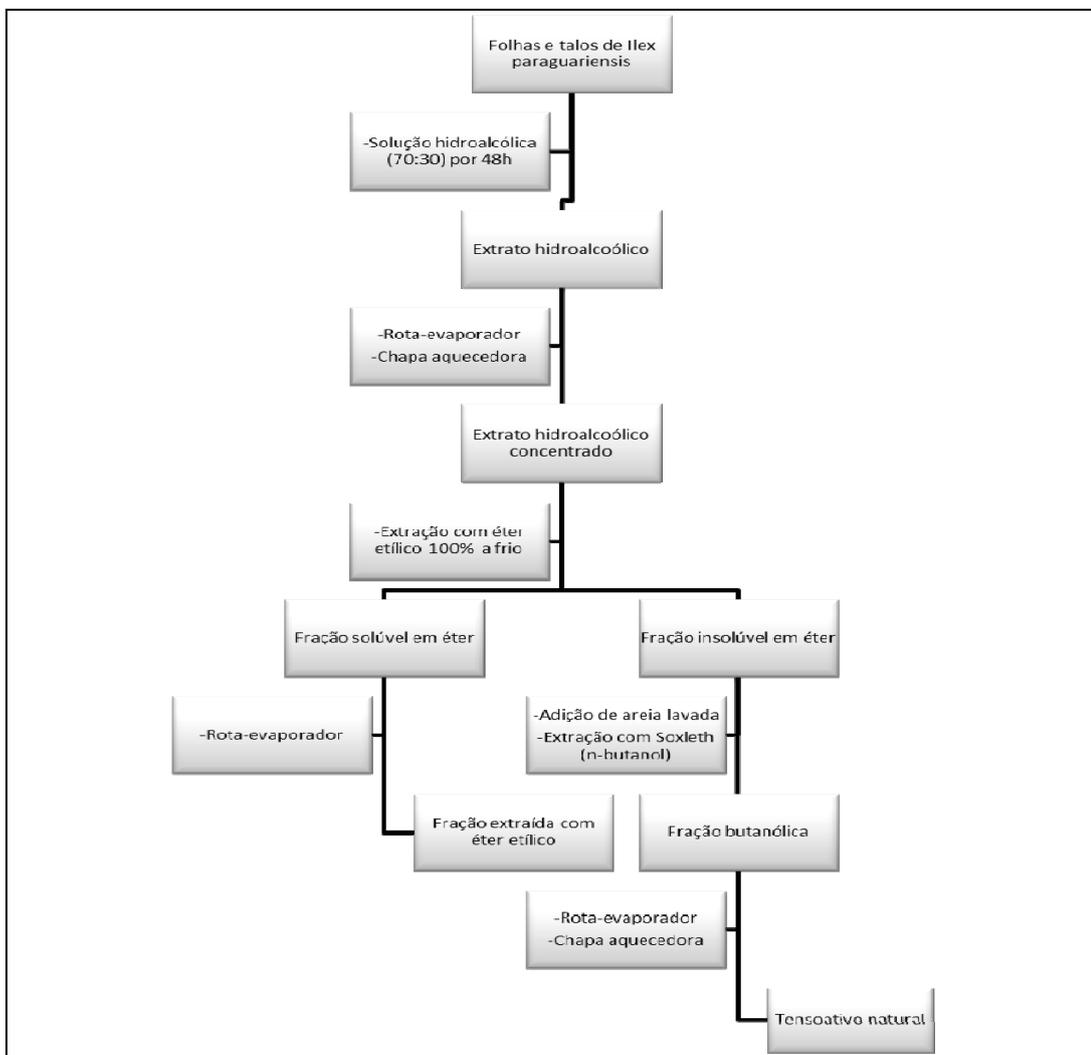
Para obtenção da fração polar da espécie vegetal foram seguidos os procedimentos descritos a seguir: Deixou-se a erva extraído a frio por 48 horas em solução etanol-água (70:30), essa solução hidroalcoólica foi filtrada e concentrada em um rota-evaporador (Figura 1). Em seguida foi levada em uma chapa de aquecimento, para garantir a evaporação do solvente. Ao extrato hidroetanólico obtido foi adicionado éter etílico, a frio, para prospecção dos compostos menos polares. O resíduo dessa etapa foi posto em chapa de aquecimento para total retirada do solvente. Esse resíduo foi posto em um extrator modelo Soxhlet com n-butanol puro (Figura 2), por 24 horas, a solução butanólica obtida foi filtrada e concentrada em rota-evaporador, seguida de chapa de aquecimento, a fração butanólica alcançada corresponde às frações polares, onde se encontram as classes mais polares de metabólitos secundários (Fluxograma 1).



Figura 1 – Rota-evaporador



Figura 2 – Aparelho de Soxhlet



Fluxograma 1 - Representação da extração do tensoativo natural, a partir do extrato hidroalcolólico do vegetal *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire

MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL

O teste de tensão superficial foi executado utilizando-se do aparelho Sensadyne Tensiometer que se fundamenta na pressão máxima da bolha, empregando dois capilares com diâmetros de 1 mm e 4 mm com o intuito de suprimir, de maneira precisa, a interferência de componentes hidrostáticos (Figura 3). O capilar que apresenta um maior diâmetro verifica o efeito de profundidade de imersão, ao passo que o capilar de menor diâmetro calcula o valor de pressão máxima da bolha do capilar, esse valor é transformado em tensão superficial, de maneira que a esfericidade da bolha seja assegurada entre as fases fluidas (4).

Foram preparadas soluções de tensoativo natural em água destilada. A tensão superficial de várias dessas soluções foram precisadas, tendo, a solução inicial, uma concentração de 0,019 g/mL.



Figura 3 – Experimento de tensão superficial de solução do tensoativo natural

ESTUDO ELETROQUÍMICO

Para determinar quantitativamente a eficiência de inibição à corrosão das frações polares biodegradáveis obtidas do vegetal *Ilex paraguariensis* as medições eletroquímicas, curvas de polarização, foram realizadas em um potenciostato/galvanostato. O ensaio de corrosão realizado em laboratório foi feito em uma célula eletrolítica que continha o inibidor natural de corrosão, a solução corrosiva e três eletrodos (2):

- O eletrodo de trabalho, que apresentou um corpo de prova constituído por aço carbono AISI1018, que foi o metal analisado, sendo, esse, polarizado a partir do seu E_{corr} (4);
- O eletrodo de referência, que avaliou o potencial corrosivo, foi o eletrodo de calomelano;
- Um fio de platina inteirou a célula eletroquímica como contra-eletrodo, um eletrodo auxiliar.

As análises de inibição à corrosão por técnicas eletroquímicas foram realizadas a partir de soluções corrosivas preparadas por diluição do reagente analítico cloreto de sódio (3,5%) em

água destilada. As soluções dos compostos orgânicos polares da planta em solução salina de NaCl 3,5% apresentavam concentrações de 12,5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L e 75 mg/L.

A eficiência do inibidor corrosivo (η) frente ao ataque empreendido pela solução salina pode ser calculada usando a equação:

$$\eta = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100$$

onde i_{corr} e i_{corr}^0 representam, respectivamente, as taxas de corrosão do aço carbono com e sem o inibidor (3, 10).



Figura 4 – Experimento de curvas de polarização em potenciostato/galvanostato

Resultados e discussão

A execução do roteiro analítico tem sido útil na caracterização de substâncias químicas micromoleculares a partir de extratos vegetais brutos, sendo capaz de garantir a presença dos metabólitos secundários (MATOS, 1997).

O teste de Lieberman-Burchard indicou a presença de triterpenóides pentacíclicos livres, já a presença do agente espumante (saponinas), foi indicada pela presença de espuma persistente e abundante e confirmada, em seguida, por meio de sua hidrólise.

Tabela 1 – Resultado dos testes fitoquímicos preliminares

Presença de frações polares em <i>Ilex paraguariensis</i> Saint Hilaire	
Alcaloides	Negativa
Bases quaternárias	Negativa
Esteroides	Negativa
Saponinas	Positiva
Triterpenóides	Positiva

Através da Tensão Superficial do tensoativo natural da planta *Ilex paraguariensis* St. Hil foi calculada a concentração micelar crítica (c.m.c), o cálculo desta concentração foi efetuado a partir da intersecção das duas retas, obtendo-se um valor de $6,17 \times 10^{-3}$ mol/L (Figura 5).

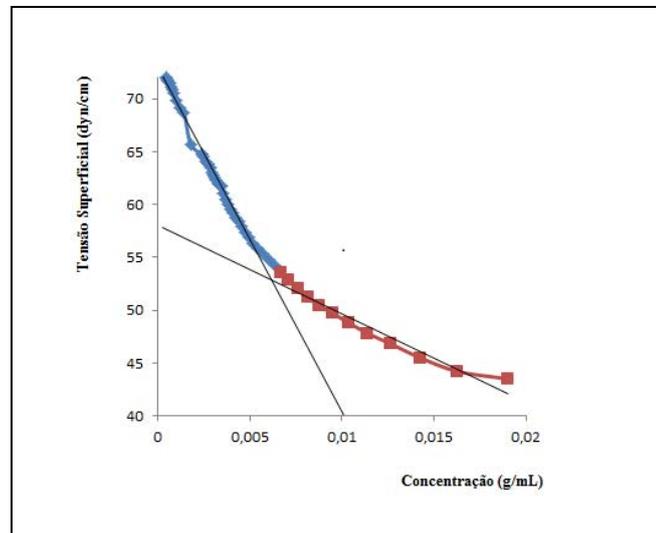


Figura 5 – Gráfico da concentração micelar crítica

A partir do valor da c.m.c foi possível observar que as concentrações 12,5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L e 100 mg/L estavam na forma micelar. Para tanto, o cálculo da eficiência de inibição à corrosão das frações polares em estudo foi realizado a partir da extrapolação da curva de Tafel (Figura 6), que forneceu o valor da corrente de corrosão e consequentemente o valor do percentual de inibição. Observou-se uma eficiência máxima de inibição à corrosão de 96% às concentrações de 12,5 mg/L e 50 mg/L. Tendo o conhecimento desses dados podemos afirmar que a aplicação do tensoativo natural de *Ilex paraguariensis* à concentração de 12,5 mg/mL torna-se ideal, pois atinge a inibição máxima de 96% fazendo uso de uma pequena quantidade de saponinas (Figura 7).

A formação de uma camada protetora, como um filme, no metal estudado deu-se a partir da adsorção dos tensoativos verdes na superfície do metal, o aço carbono AISI 1018, reduzindo sua área superficial para o ataque corrosivo empreendido pela solução de cloreto de sódio (2).

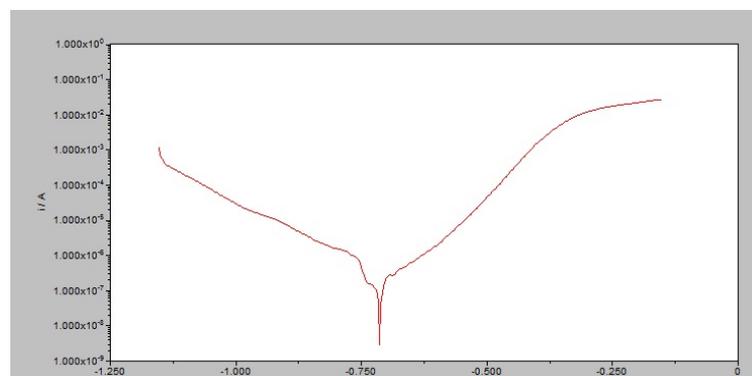


Figura 6 – Curva de Tafel referente à concentração de 12 mg/L

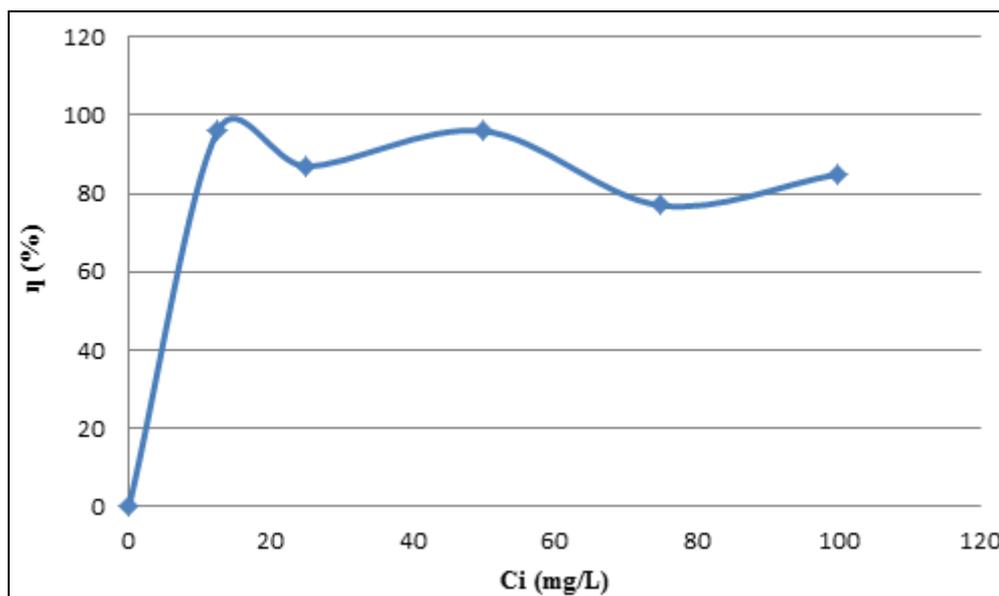


Figura 7 – Gráfico da eficiência de inibição à corrosão

Conclusões

Com o crescimento do setor petrolífero nacional inserido em um contexto global de conservação e desenvolvimento sustentável, a necessidade de introduzir meios biotecnológicos eficazes no combate à corrosão, têm incentivado a pesquisa e o desenvolvimento da “química verde”. Observando a baixa toxicidade dos tensoativos naturais aliada às suas eficiências anticorrosivas, quando aplicadas nos instrumentos dos processos produtivos e de distribuição do petróleo e derivados, o estudo das saponinas obtidas a partir do vegetal *Ilex paraguariensis*, possibilitou a avaliação dessas frações polares como eficientes inibidores corrosivos em meio salino, o que foi confirmado pelos estudos de caracterização e aplicação dos tensoativos naturais.

Referências bibliográficas

- (1) BALBO, A.; FRIGNANI, A.; GRASSI, V.; ZUCCHI F. Corrosion inhibition by anionic surfactants of AA2198 Li-containing aluminium alloy in chloride solutions. **Corrosion Science**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.027> acessado em 25 de fevereiro de 2014.
- (2) SUEDILE, F.; ROBERT, F.; ROOS, C.; LEBRINI, M. Corrosion inhibition of zinc by *Mansoa alliacea* plant extract in sodium chloride media: Extraction, Characterization and Electrochemical Studies. **Electrochimica Acta**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.070> acessado em 24 de fevereiro de 2014.
- (3) ADEWUYI, A.; GÖPFERT, A.; WOLFF T. Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium. **Industrial Crops and Products**, 2014. Ed. 52, p. 439– 449.
- (4) WANDERLEY NETO, A.O. **Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleodutos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em Química) –

Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN

- (5) GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1996.
- (6) GNOATTO, S.; SCHENKEL, E.; BASSANI, V. HPLC Method to Assay Total Saponins in *Ilex paraguariensis* Aqueous Extract. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 16, No. 4, 723-726, 2005.
- (7) TAMASI, O.; FILIP, R.; FERRARO, G.; CALVIÑO, A.; **Anais do 4° Congresso Sudamericano de la Yerba Mate**, Posadas, Argentina, 2006.
- (8) CANTO, G. S. **Avaliação físico-química e tecnológica da fração saponosídica dos frutos de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. : potencialidade como adjuvante espumógeno**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. 215 p. Tese (Doutorado em Farmácia).
- (9) MATOS, F. J. A. **Introdução à Fitoquímica Experimental**. 2ª ed. – Fortaleza: Edições UFC, 1997.
- (10) LAKHRISSI, L.; LAKHRISSI, B.; TOUIR, R.; TOUHAMI, M.; MASOUI, M.; ESSASSI, M. Mild steel corrosion inhibition in 200 ppm NaCl by new surfactants derivatives of bis-glucobenzimidazolones, **Arabian Journal of Chemistry** (2013). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.005> acessado em 25 de fevereiro de 2014.

* * *