

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **Formulações inibidoras verdes de compostos fenólicos para fluidos inorgânicos de acidificação**

Luana B. Furtado<sup>a</sup>, Rafaela C. Nascimento<sup>b</sup>, Maria J. O. C. Guimarães<sup>c</sup>, Peter R. Seidl<sup>d</sup>

### **Abstract**

Corrosion inhibiting formulations are being intensely used in oil well stimulation processes. Green inhibitors are an alternative to the conventional used formulas and can be potentially obtained by a variety of natural resources such as fruit peels, leaf extract, seeds and essential oils. The objective of this study was the development of corrosion inhibiting organic formulations for inorganic acidification fluids, from a byproduct of the cashew nut industry and products of its fractionation process. Ten different formulations were prepared and tested in an inorganic acidic fluid. The mass loss test's followed ASTM G1 and G31 standards. The chosen variables to be constant during the process were: immersion time (24 h), fluid volume/specimen area ratio (25 mL/cm<sup>2</sup>), liquid phase/gaseous phase (80/20) and the fluid type (inorganic acid). The variable parameters adopted were: specimen material (steel/inox steel), the specific formulation and temperature (60 °C and 80 °C). The most efficient inhibitors found were those that originated from the gross product and from the residue of its distillation. The values of the maximum inhibition efficiency's obtained during the study are located between 77 % and 84 %. The spectroscopic and thermal analysis confirmed the structure of the phenolic compounds. A possible structure of the distillation process residue was also proposed using the prior techniques.

### **Resumo**

Formulações inibidoras de corrosão têm sido muito utilizadas na estimulação de poços de petróleo. Os inibidores verdes são uma alternativa aos convencionais e diversas fontes naturais apresentam potencial como inibidores, como cascas de frutas, extratos de folhas, sementes, e óleos essenciais. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de formulações orgânicas inibidoras para fluidos inorgânicos de acidificação, a partir de um subproduto da indústria de castanha de caju e de produtos do seu fracionamento. Foram preparadas 10 formulações distintas que foram testadas em fluido ácido inorgânico. Os ensaios de perda de massa seguiram as normas ASTM G1 e G31. As variáveis mantidas constantes foram: tempo de imersão (24 h), relação volume de fluido/área de corpo de prova (25 mL/cm<sup>2</sup>), razão fase líquida/vapor (80/20), e tipo de fluido ácido (inorgânico); e os parâmetros variados foram: material (aços carbono e inoxidável), formulação, e temperatura (60 °C e 80 °C). Os inibidores mais eficientes foram aqueles cujos princípios ativos são o resíduo da destilação e o produto bruto. As eficiências máximas situaram-se entre 77% e 84%. Nas análises

<sup>a</sup> Química Industrial - Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>b</sup> Mestre, Química Industrial - Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>c</sup> Doutor, Professor Universitário - Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>d</sup> PhD, Professor Universitário - Universidade Federal do Rio de Janeiro

espectroscópicas e térmicas, foram confirmadas as estruturas dos compostos fenólicos, e proposta uma possível estrutura para o resíduo da destilação do produto bruto.

**Palavras-chave:** Inibidores verdes, Formulação, Corrosão, Fluidos de acidificação

## **Introdução**

---

Na indústria de óleo e gás, estruturas metálicas presentes em equipamentos sejam válvulas, árvores de natal ou tubulações, sofrem ataques corrosivos constantes em todas as etapas, da extração e refino até o transporte e armazenagem. Isso ocorre devido à uma grande variedade de ambientes e agentes corrosivos presentes nessa indústria (1).

Além dos problemas causados pela exposição a esses meios, existem atividades, como a decapagem ácida e estimulação de poços que utilizam soluções ácidas para fins industriais e que comprometem as estruturas metálicas (2,3). Uma das operações de estimulação de poços muito empregada consiste na acidificação da matriz rochosa aumentando a permeabilidade do poço e consequentemente sua produtividade, sendo, portanto, um artifício tecnológico importante (4,5).

Devido à utilização de soluções ácidas nas operações de estimulação, processo este agravado por operações a altas temperaturas, associado aos diversos ambientes e agentes corrosivos intrínsecos, faz-se necessária a utilização de métodos de mitigação da corrosão (6). Um dos métodos mais eficientes e empregados é o uso de inibidores. Os inibidores de corrosão são substâncias que ao serem adicionadas ao meio corrosivo reduzem, retardam ou impedem as reações de corrosão, sejam elas nas fases gasosas, aquosas ou oleosas.

Os inibidores sintéticos apresentam características estruturais favoráveis a adsorção, mas podem causar problemas ambientais. Nesse sentido, os inibidores verdes se apresentam como alternativas interessantes, Estes devem ser ambientalmente e ecologicamente aceitáveis; os produtos de plantas devem ser de baixo custo, devem estar prontamente disponíveis e ser de fontes renováveis. Esses inibidores verdes podem ser obtidos a partir de extratos de extratos de sementes (7), frutos (8), folhas (9), casca de frutas (10) e outros.

Nesse sentido, o líquido da casca da castanha de caju, conhecido como LCC, foi o foco deste trabalho com o objetivo de se obter formulações inibidoras. Esse produto natural apresenta em sua composição compostos fenólicos com cadeia lateral alquílica extensa e insaturada, representando um potencial inibidor de corrosão devido a elevada densidade eletrônica associada à presença de aromáticos (11). Essas características estruturais permitem agregar valor a este subproduto, em conjunto com o desenvolvimento de produtos com menor impacto ao meio ambiente e a saúde humana.

## **Metodologia**

---

A metodologia usada neste trabalho foi realizada em três etapas. A primeira consistiu na destilação do LCC, a segunda no preparo das formulações orgânicas com os princípios ativos e a última nos ensaios de perda de massa.

### **Destilação do LCC e Caracterização dos princípios ativos**

As destilações fracionadas foram conduzidas a pressão constante de  $13 \cdot 10^3$  Pa (100 mmHg), na faixa de 200 °C a 300 °C, por 4 h.

O Cardanol hidrogenado comercial, cardanol destilado, LCC e o resíduo da destilação foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H-RMN) e Análise Termogravimétrica (TGA).

### Preparo das formulações orgânicas

Foram desenvolvidas blendas homogêneas com os seguintes solventes orgânicos: ciclohexanona, glicerina comercial, álcool isoamílico, butilglicol, álcool propílico e etanol. Estes solventes foram combinados dois a dois e adicionados ao princípio ativo na proporção 1:1:1 para obtenção de misturas estáveis. Somente as formulações que apresentaram boa solubilidade do princípio ativo e estabilidade no fluido foram selecionadas para os ensaios de perda de massa. Esses testes foram realizados com os seguintes princípios ativos: Líquido da casca da castanha de caju (LCC), cardanol destilado, cardanol hidrogenado e resíduo da destilação.

### Ensaio gravimétricos

Corpos de prova de aço baixo carbono e inoxidável com dimensões de 8 cm x 20 cm x 5 cm, com orifício central foram utilizados em ensaios de perda de massa de acordo com as normas ASTM G1 (12) e G31 (13). Composição (%) do aço baixo carbono: C- 0,280; Mn-1,220; Si-0,280; P-0,016; S-0,002; Ni-0,010; Mo-0,110; Fe- 98,1. Composição (%) do aço inoxidável: C- 0,13; Mn-0,71; Si-0,32; P-0,021; S-0,001; Cr-14,03; Ni-0,12; Mo-0,001; Cu-0,005; Fe-84,7.

A composição (% v/v) do meio inorgânico ácido usado nos ensaios gravimétricos foi: ácido clorídrico (15%), butilglicol (10%), EDTA (1,5%) e inibidor (2%). Todos os reagentes são da VETEC Química Fina Ltda e apresentam grau de pureza superior a 85%.

A corrosão uniforme foi avaliada pela perda de massa dos materiais metálicos imersos no meio ácido em autoclaves. As autoclaves foram colocadas em estufas nas temperaturas dos ensaios, 60°C ou 80 °C, mantidos estáticos por 24 h. A taxa de corrosão foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K * W}{A * T * \rho} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde K é uma constante (mpy=3.45\*10<sup>6</sup>; mm/ano=87600), W é a perda de massa (g), A é a área do corpo de prova (cm<sup>2</sup>), T é o tempo de exposição (h) e ρ é a densidade do aço (g/cm<sup>3</sup>). A eficiência das formulações foi calculada pela Equação 2:

$$\eta\% = \frac{\text{Taxa de corrosão (Br)} - \text{Taxa de corrosão (Inib)}}{\text{Taxa de corrosão (Br)}} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde Taxa de corrosão (Br) é a taxa obtida nos ensaios sem inibidor, e Taxa de corrosão (Inib) é a taxa obtida nos ensaios com inibidor.

### Resultados e discussão

## Caracterização dos princípios ativos

O espectro de FTIR do LCC técnico se mostrou muito similar ao do cardanol hidrogenado devido à presença de deformação axial da hidroxila, aromáticos e cadeia carbônica lateral em ambos. No entanto, pelo fato do cardanol presente no LCC ser majoritariamente insaturado, associado a traços de outros compostos como cardol, ácido anacárdico e 2-metil-cardol, foram observadas bandas, no espectro de LCC, referentes a insaturações na cadeia lateral ( $992\text{ cm}^{-1}$  e  $911\text{ cm}^{-1}$ ), e anéis aromáticos orto-substituídos ( $722\text{ cm}^{-1}$ ), as quais não apareceram no espectro de cardanol hidrogenado, como já seria esperado.

No espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do LCC técnico são observados picos observado são referentes a: hidrogênios alifáticos da cadeia lateral (1,301 ppm); hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática (1,56 ppm e 1,57 ppm); hidrogênios alilílicos (2,01 ppm e 2,03 ppm); prótons benzílicos ligados ao anel (2,53 ppm); grupos metilênicos bis-alílicos (2,77 ppm e 2,78 ppm); deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais (5,34 ppm e 5,42 ppm); hidrogênio da hidroxila fenólica (4,97 ppm e 5,03 ppm); e hidrogênios ligados ao anel aromático em posições orto, para e meta (entre 6,66 ppm e 7,23 ppm).

O espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do cardanol hidrogenado, assim como o de FTIR, é bastante similar ao LCC, exceto pela ausência de picos referentes aos hidrogênios alílicos, bis-alilílicos e das olefinas.

A análise termogravimétrica mostrou que o LCC apresentou dois eventos térmicos, o primeiro a  $265,8\text{ °C}$  e o segundo a  $449,44\text{ °C}$ . O primeiro evento foi mais intenso que o segundo, e provavelmente, está associado à decomposição do componente majoritário, o cardanol. A massa residual de 4% está relacionada a substâncias inorgânicas como sais não degradáveis em ambiente inerte ( $\text{N}_2$ ). Enquanto que as curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado mostraram somente um evento térmico, e a perda de massa foi total, não restando resíduo.

O espectro de FTIR do resíduo da destilação destaca-se pela ausência deformação axial de hidroxila e deformação axial C-O do fenol, e a presença de uma banda bastante intensa referente a anéis policondensados em  $890\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do resíduo também se mostrou diferente em relação aos demais, com a intensificação do sinal relativo aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral, em 1,25 ppm, assim como os sinais entre 1,57 ppm e 1,58 ppm, relativos aos hidrogênios dos grupos metílicos da cadeia alifática, e redução do pico entre 2,49 ppm e 2,58 ppm relacionado aos prótons benzílicos ligados ao anel. Além disso, os sinais em 5,3 ppm relativo aos hidrogênios das olefinas não aparecem nesse espectro, o que indica uma menor presença de compostos com cadeia lateral insaturada no resíduo.

Dessa forma, é possível que o aquecimento durante a destilação tenha promovido a cisão das cadeias olefínicas laterais e ramificação de cadeias alquílicas, o que é confirmado pelo de aumento na intensidade dos picos de hidrogênios gama, e ausência de hidrogênios de olefinas, já que as insaturações nas cadeias laterais são instáveis e favoráveis a cisão. Além disso, ocorreu a condensação dos núcleos aromáticos, levando a formação de compostos de maior massa molecular, devido a ausência de bandas referentes a deformação axial da hidroxila e deformação axial C-O do fenol, e aparecimento de banda de anéis policondensados associado a redução na intensidade dos picos de prótons benzílicos ligados ao anel.

A análise termogravimétrica do resíduo apresenta dois eventos térmicos, com temperaturas um pouco inferiores as do LCC. A massa residual foi superior a gerada na análise de LCC, o que é mais um indicativo da presença de uma mistura de moléculas poliaromatizadas resistentes a degradação térmica nas condições de análise empregadas

## Preparo das formulações

Os solventes de melhor desempenho foram álcool isoamílico, álcool propílico e butilglicol. Estes foram combinados para verificação da solubilidade do princípio ativo e estabilidade em fluido aquoso. Após esses testes, foram preparadas 10 formulações, conforme pode ser encontrado na Tabela 2, as quais foram utilizadas nos ensaios de perda de massa.

**Tabela 2 - Códigos e especificações das formulações desenvolvidas**

<b>Código de identificação</b>	<b>Especificação</b>
L1	LCC + Álcool Propílico + Álcool Isoamílico
L2	LCC + Álcool Propílico + Butilglicol
L3	LCC + Álcool Isoamílico + Butilglicol
C1	Cardanol destilado + Álcool Isoamílico + Butilglicol
C2	Cardanol destilado + Álcool Propílico + Butilglicol
CH1	Cardanol hidrogenado + Álcool Propílico + Álcool Isoamílico
CH2	Cardanol hidrogenado + Álcool Propílico + Butilglicol
CH3	Cardanol hidrogenado + Álcool Isoamílico + Butilglicol
R1	Resíduo + Álcool Propílico + Butilglicol
R2	Resíduo + Álcool Isoamílico + Butilglicol

## Ensaio gravimétricos

Os resultados obtidos sem adição de inibidor (Branco) apresentaram menores taxas de corrosão para o aço inoxidável devido a presença de cromo neste material, conferindo maior resistência em meio aquoso nas duas temperaturas utilizadas.

Considerando uma margem de erro de 10 % (6), para o aço carbono somente as formulações L1, L2, L3, CH3, R1 e R2 apresentaram algum desempenho na proteção do material, enquanto que para o aço inoxidável, somente CH1, CH2 e CH3 não protegeram o material, nos ensaios a 60 °C. As formulações com cardanol, tanto destilado como hidrogenado funcionaram como intensificadores do processo corrosivo. No entanto, as formulações com resíduo apresentaram bom desempenho com taxas muito inferiores ao branco. Conforme mostra a Figura 2, a maior eficiência para o aço carbono foi de 77,64 %, e para o aço inoxidável foi de 83,64 %, ambas referentes ao inibidor R1. Já os inibidores CH3 e CH1 foram os de pior desempenho para o aço carbono e inoxidável, respectivamente.

Nos ensaios a 80 °C, o aço carbono não foi protegido por C1, C2 e CH2, e as formulações cujo princípio ativo é o resíduo indicaram a maior proteção do material. Para o aço inoxidável, todas as formulações protegeram o material. A formulação com pior desempenho para os dois aços foi CH2. Para o aço carbono, a melhor foi R1 (78,3 %), enquanto que para o inoxidável foi L1 (84,51 %), seguida de R2 (81,72 %), conforme mostra a Figura 3.

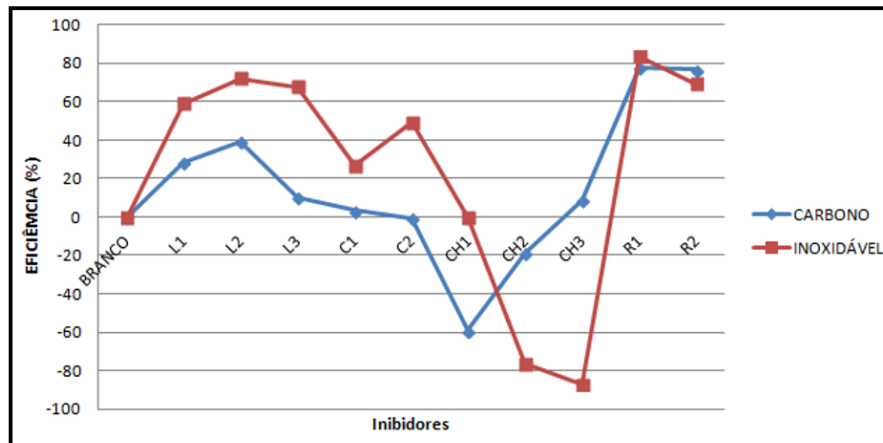


Figura 2 - Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 60 °C

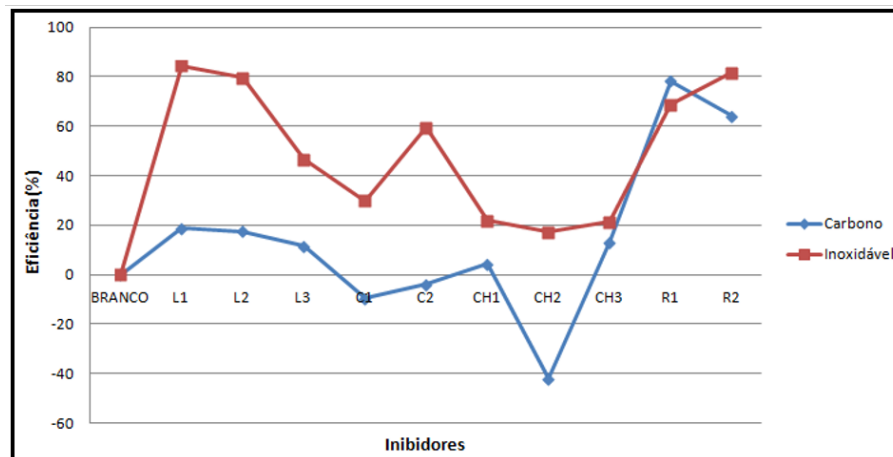


Figura 3 - Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 80 °C

### Analises microscópicas das superfícies

Os corpos de prova foram analisados antes e após os ensaios por meio de microscópio ótico a fim de verificar a morfologia da corrosão e a presença de pites. As micrografias dos corpos referentes às formulações que mais protegeram os materiais estão indicadas na Figuras 4 e 5. Nos ensaios a 80 °C há uma maior presença de pites devido à intensificação do processo corrosivo. No entanto, a corrosão uniforme é a predominante.

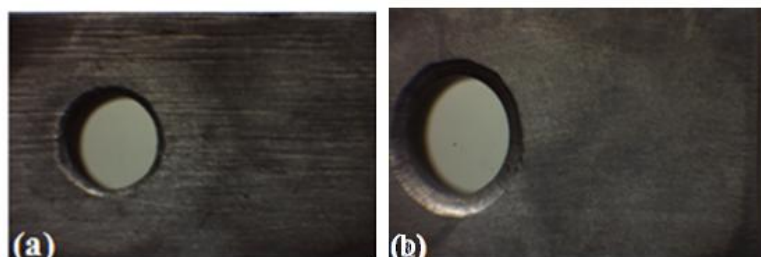


Figura 4 - Corpos do prova dos ensaios a 60 °C com inibidor R1:  
(a) aço carbono e (b) aço inoxidável

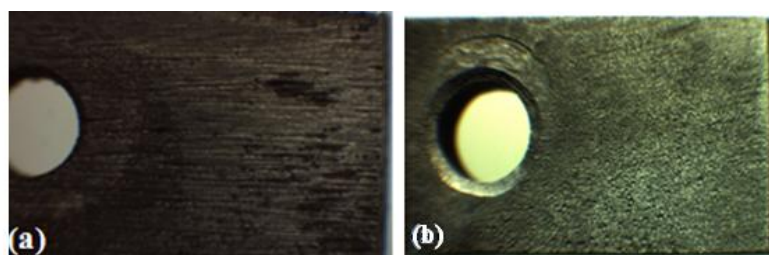


Figura 5 - Corpos de prova dos ensaios a 80 °C:  
(a) aço carbono com inibidor R1 e (b) aço inoxidável com inibidor L1

## Conclusões

Os solventes orgânicos avaliados de acordo com a polaridade apresentaram melhor desempenho na solubilização do princípio ativo quando combinados em proporções 1:1:1. O resíduo da destilação do LCC foi o princípio ativo menos solúvel, sendo necessário utilizar maiores proporções de solventes (1:2:2).

Os ensaios gravimétricos (perda de massa) permitiram uma avaliação do potencial de cada formulação na redução do processo corrosivo. Os dados obtidos em diferentes temperaturas indicaram um aumento do processo corrosivo com o aumento da temperatura, independente do aço utilizado.

De modo geral, as formulações baseadas em cardanol hidrogenado não protegeram os materiais, uma vez que não possuem insaturações em sua cadeia lateral, o que reduz sua densidade eletrônica, e consequentemente sua capacidade de adsorver sobre a superfície metálica. Já o cardanol destilado também não protegeu a superfície, porém não intensificou o processo corrosivo como o hidrogenado. O fato de o cardanol destilado apresentar insaturações na cadeia lateral aumenta sua capacidade protetora, contudo a molécula isolada não apresenta o mesmo desempenho que quando está na mistura.

Em relação ao resíduo da destilação, este apresenta produtos de alta massa molecular e uma elevada adesão aos corpos de prova, além da densidade eletrônica dos aromáticos condensados, o que promove uma maior proteção.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Prof<sup>a</sup> Ana Lúcia Nazareth (IMA/UFRJ) pela análise de TGA, a Amanda Pereira (EQ/UFRJ) pela análise de FTIR, e ao CNPq pela bolsa de mestrado.

## Referências bibliográficas

- 
- (1) FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, Abr. 2014.
- (2) GENTIL, V. Inibidores de corrosão. In: \_\_\_\_\_. *Corrosão*. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982, p. 212-219.
- (3) RAJEEV, P; SURENDRANATHAN, A. O.; MURTHY, C. S. N. Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 5, p. 856-869, 2012.
- (4) GOMES, J. S.; **O Universo da Indústria Petrolífera: da Pesquisa à Refinação**, Fundação Calouste-Gulbenkian, 2ª ed., Portugal, 2011.
- (5) THOMAS, J. E.; **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 1ª ed., 2001.
- (6) FURTADO, L. B. **Desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a base de compostos fenólicos para fluidos de acidificação**. 2015. 89 p. Projeto final de curso-Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- (7) SINGH, A; QURAIISHI, M. A. The extract of Jamun (*Syzygium cumini*) seed as green corrosion inhibitor for acid media. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 2901–2914, 2015.
- (8) UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M.; OBOT, I. B. Date palm (*Phoenix dactylifera*) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 62, n. 1, p. 19–28, 2015.
- (9) FOUUDA, A. S.; ETAIW, S. H.; ELNGGAR, W. Punica Plant extract as Green Corrosion inhibitor for C-steel in Hydrochloric Acid Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 4866 – 4883, 2014.
- (10) ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 239–247, 2015.
- (11) MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.
- (12) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G 1: Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken: ASTM, 1990 (2011), 7 p.
- (13) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G 31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. West Conshohocken: ASTM, 1972 (2004), 8 p.