



# Desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a base de compostos fenólicos para fluidos de acidificação

Luana Barros Furtado

## Projeto Final de Curso

Orientadores

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc.

Rafaela da Conceição Nascimento, MSc.

Peter Rudolf Seidl, PhD

Agosto de 2015

# **DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES INIBIDORAS VERDES A BASE DE COMPOSTOS FENÓLICOS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO**

*Luana Barros Furtado*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química Industrial.

Aprovado por:

---

Fernanda Barbosa da Silva, DSc.  
(CETEM)

---

Maria Elisabeth Ferreira Garcia, DSc.  
(COPPE/UFRJ)

---

Janaina Cardozo da Rocha, DSc.  
(POLITÉCNICA/UFRJ)

Orientado por:

---

Maria José O. C. Guimarães, DSc.

---

Rafaela da Conceição Nascimento, MSc.

---

Peter Rudolf Seidl, PhD

Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Agosto de 2015

Furtado, Luana Barros.

Desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a base de compostos fenólicos para fluidos de acidificação.

Luana Barros Furtado. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015

xiv, 89 f.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Maria José O. C. Guimarães e Rafaela da Conceição Nascimento e Peter Rudolf Seidl.

1. Inibidores verdes. 2. Formulação. 3. Corrosão. 4. Projeto Final de Curso (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Maria José O. C. Guimarães, Rafaela da Conceição Nascimento e Peter Rudolf Seidl. I. Desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a base de compostos fenólicos para fluidos de acidificação.

Aos meus pais, sem os quais não conseguiria alcançar meus objetivos.

## **AGRADECIMENTOS**

**Aos meus pais, Marcelo Furtado e Fátima Rosane,**

os quais me incentivaram e apoiaram durante todos esses anos.

**Ao meu namorado, Leandro Vieira,**

que foi compreensivo e me ajudou nas etapas difíceis.

**A minha orientadora, Rafaela C. Nascimento,**

que contribuiu para meu conhecimento e me ajudou em vários momentos de dificuldade.

**Aos técnicos e amigos, Yasmin Guimarães e Alex Silva,**

os quais me auxiliaram em várias etapas deste projeto.

**Aos orientadores, Maria José O. C. Guimarães e Peter R. Seidl,**

pela oportunidade do estágio, do projeto final, pelo conhecimento e apoio.

**Ao professor, Estevão Freire,**

por meio de quem soube da oportunidade de estágio, e pela preocupação.

**A professora, Ana Lúcia Nazareth do IMA/UFRJ,**

pelas análises de TGA.

**A Amanda Pereira do LABCOM/EQ/UFRJ,**

pelas análises de FTIR.

E finalmente a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Resumo do Projeto Final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Química Industrial.

## **DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES INIBIDORAS VERDES A BASE DE COMPOSTOS FENÓLICOS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO**

Luana Barros Furtado

Agosto, 2015

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc.

Rafaela da Conceição Nascimento, MSc.

Peter Rudolf Seidl, PhD

O uso de inibidores verdes têm recebido especial atenção como alternativa aos convencionais, os quais causam impactos ao meio ambiente e problemas a saúde humana. Os inibidores ecologicamente corretos apresentam em sua estrutura átomos como oxigênio e nitrogênio, e insaturações com elevada densidade eletrônica que possibilitam a adsorção sobre a superfície metálica, e conseqüentemente a proteção desta. Diversas fontes naturais apresentam potencial como inibidores, como cascas de frutas, extratos de folhas e sementes, e óleos essenciais. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de formulações orgânicas inibidoras a partir de um subproduto da indústria de castanha de caju e de suas frações. Foram realizados ensaios para avaliar a interação dos princípios ativos isolados do produto bruto e suas frações, obtidas após destilação fracionada a vácuo, com solventes orgânicos. Os princípios ativos geraram 10 formulações distintas que foram estabilizadas em fluidos ácidos, orgânico e inorgânico. O estudo de prospecção tecnológica realizado motivou a escolha das temperaturas e do tempo de imersão em que a eficiência das formulações foi avaliada. Dessa forma, foram realizados ensaios a 60° e 80°C, em dois aços, baixo carbono e inoxidável, empregando ensaios de perda de massa, de acordo com as normas ASTM G1 e G31, com tempo de imersão de 24 horas. Os materiais foram analisados em microscópio óptico, e os princípios ativos foram caracterizados por FTIR, TGA e RMN de <sup>1</sup>H. Observou-se no meio inorgânico menores taxas de corrosão e que a corrosão aumenta com a elevação da temperatura. Os inibidores mais eficientes foram aqueles cujo princípio ativo é o resíduo da destilação do produto bruto, enquanto que algumas frações apresentaram comportamento antagônico, intensificando a corrosão. Nas análises espectroscópicas foi confirmada a presença dos compostos fenólicos e a microscopia revelou a presença de pites em alguns materiais, apesar da morfologia predominante da corrosão ser uniforme.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1- Introdução.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.2.1 - Objetivo Geral.....	2
1.2.2 - Objetivos Específicos.....	2
1.3 - Estrutura do trabalho .....	2
CAPÍTULO 2 - ASPECTOS RELACIONADOS A CORROSÃO .....	4
2.1- Corrosão na indústria de óleo e gás .....	4
2.1.1- Acidificação de poços de petróleo .....	5
2.2- Mecanismos de corrosão .....	7
2.2.1-Mecanismo eletroquímico.....	7
2.3- Corrosão em solventes orgânicos .....	9
2.4- Métodos de prevenção da corrosão .....	10
CAPÍTULO 3 - INIBIDORES .....	12
3.1- Inibidores de Corrosão.....	12
3.2- Classificação dos inibidores .....	13
3.2.1- Inibidores anódicos .....	13
3.2.2- Inibidores catódicos .....	15
3.2.3- Inibidores de adsorção .....	16
3.3- Fatores que influenciam a eficiência dos inibidores.....	16
3.3.1-Concentração do inibidor.....	16
3.3.2-Temperatura .....	17

3.3.3-Estrutura do inibidor .....	17
3.3.4 - pH.....	19
3.4- Inibidores Verdes.....	20
3.5- Líquido da casca da castanha de caju (LCC).....	21
3.5.1-Definição e contextualização .....	21
3.5.2-Composição Química do LCC .....	23
3.5.3- Obtenção do LCC .....	24
3.6- Métodos analíticos de caracterização .....	25
3.6.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	26
3.6.2-Espectroscopia de Infravermelho.....	27
3.6.3-Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) .....	28
CAPÍTULO 4 - PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	30
4.1- Classificação dos artigos científicos.....	30
4.1.1- Evolução do número de publicações.....	30
4.1.2- Países publicantes .....	31
4.1.3-Quanto a matéria prima utilizada.....	32
4.1.4- Parâmetros estudados .....	32
4.1.4.1- Temperatura .....	32
4.1.4.2- Tempo de imersão .....	33
CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
5.1-Materiais .....	35
5.1.1-Reagentes .....	35
5.1.2-Equipamentos.....	36
5.2-Procedimento experimental .....	37
5.2.1- Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido .....	37
5.2.2- Influência do tipo de solvente orgânico na solubilidade do LCC .....	38



5.2.3- Preparo das formulações contendo LCC, cardanol destilado e cardanol hidrogenado .....	38
5.2.4-Destilação do LCC e obtenção do resíduo .....	39
5.2.5- Ensaio de Corrosão em meios orgânico e inorgânico .....	40
5.2.5.1-Procedimento geral.....	40
5.2.5.2-Preparo e limpeza dos corpos de prova.....	41
5.2.5.3- Preparo das soluções ácidas com inibidores .....	42
5.2.5.4- Montagem do Ensaio Estático.....	42
5.2.5.5- Cálculo da perda de massa .....	43
5.2.5.6- Eficiência do inibidor .....	44
5.3- Caracterizações espectroscópica e termogravimétrica .....	45
5.3.1 - Análise de Infravermelho (FTIR) .....	45
5.3.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear De Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup> H) 45	
5.3.3 - Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) .....	45
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
6.1- Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido .....	46
6.2- Influência do Tipo de Solvente Orgânico na Solubilidade.....	46
6.3- Influência da combinação de solventes orgânicos na solubilidade/estabilidade do LCC.....	47
6.4- Avaliação da interação do Cardanol destilado com as misturas de solventes .....	48
6.5- Formulações de cardanol hidrogenado com misturas de solventes.....	50
6.6- Destilação do LCC e obtenção do resíduo.....	50
6.7- Ensaio de corrosão .....	52
6.7.1-Temperatura de 60°C .....	53
6.7.2- Temperatura de 80°C .....	57
6.8- Análises microscópicas das superfícies .....	61
6.9- Caracterização espectroscópica e térmica .....	64
6.9.1- Análise de Infravermelho.....	64

6.9.2- Análise de RMN de $^1\text{H}$ .....	68
6.9.3-Análise Termogravimétrica .....	75
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....	78
CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	81
CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
APÊNDICE A1-ARTIGOS USADOS NA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representações esquemáticas: (a) Fratura hidráulica; (b) Reservatório antes e após a fratura .....	6
Figura 2.2: Diferentes tipos de materiais .....	6
Figura 2.3: Representação esquemática do ciclo dos metais .....	7
Figura 2.4: Reações anódicas e catódicas referentes ao mecanismo eletroquímico .....	8
Figura 2.5: Corrosão de liga de níquel em diferentes solventes .....	9
Figura 2.6: Projeto de estruturas .....	10
Figura 3.1: Consumo mundial de inibidores .....	13
Figura 3.2: Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor, (b) sem inibidor .....	14
Figura 3.3: Reação de inibição anódica com carbonato. ....	14
Figura 3.4: Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico: (a) com inibidor; (b) sem inibidor .....	15
Figura 3.5: Estrutura da anilina. ....	19
Figura 3.6: Estruturas do tiofenol e fenol. ....	19
Figura 3.7: Caju, castanha de caju e LCC .....	22
Figura 3.8: Principais constituintes do LCC.....	24
Figura 3.9: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico .....	25
Figura 3.10: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do cardanol hidrogenado .....	27
Figura 3.11: Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado .....	28
Figura 4.1: Número de publicações por ano.....	31
Figura 4.2: Países publicantes dos artigos selecionados.....	31
Figura 4.3: Fontes inibidoras usadas nos artigos selecionados .....	32
Figura 4.4: Temperaturas dos ensaios gravimétricos usadas nas publicações .....	33
Figura 4.5: Tempo de imersão dos ensaios gravimétricos usados nas publicações .....	33
Figura 5.1: Diagrama de blocos das etapas envolvidas na elaboração do trabalho.....	34
Figura 5.2: Corpos de prova utilizados nos ensaios. ....	36
Figura 5.3: Autoclave cilíndrica: parte externa (a); partes internas em teflon (b).....	37
Figura 5.4: (a) Estufa de rolos; (b) parte interna mais detalhada. ....	37
Figura 5.5: Solventes orgânicos avaliados. ....	38
Figura 5.6: Frasco âmbar com formulação inibidora .....	39

Figura 5.7: Aparelhagem de destilação: (a) Balão na manta de aquecimento; (b) Coluna de destilação e condensador; (c) Termômetro. ....	39
Figura 5.8: Diagrama esquemático das etapas do ensaio de corrosão. ....	40
Figura 5.9: Informações dos corpos de prova. ....	42
Figura 5.10: Montagem do ensaio na autoclave: (a) CP's na base de teflon; (b) autoclaves e soluções teste. ....	43
Figura 5.11: Planilha com as massas após as decapagens. ....	44
Figura 6.1: (a) Líquido da casca da castanha de caju; (b) Balões volumétricos com concentrações crescentes de tensoativo. ....	46
Figura 6.2: Principais constituintes do LCC. ....	47
Figura 6.3: (a) Tubos de ensaio contendo solvente e produto fenólico na proporção 1:1; (b) Ensaios de estabilidade em fluido ácido. ....	47
Figura 6.4: Testes de estabilidade em fluido ácido. ....	48
Figura 6.5: Cardanol destilado (F2BR). ....	49
Figura 6.6: Ensaios de estabilidade do cardanol destilado em fluido ácido. ....	50
Figura 6.7: Cardanol hidrogenado. ....	50
Figura 6.8: Destilação: (a) Resíduo; (b) IL3VE. ....	51
Figura 6.9: Ensaios de interação do resíduo com misturas de solventes: (a) proporção de 1:1:1; (b) proporção de 1: 1.5: 1.5; (c) proporção de 1:2:2. ....	52
Figura 6.10: Gráfico de perda de massa para aço inoxidável. ....	53
Figura 6.11: Taxas de corrosão (mm/ano) em meio inorgânico a 60°C. ....	54
Figura 6.12: Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 60°C. ....	55
Figura 6.13: Taxas de corrosão (mm/ano) em meio orgânico a 60°C. ....	56
Figura 6.14: Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 60°C. ....	57
Figura 6.15: Taxas de corrosão (mm/ano) em meio inorgânico a 80°C. ....	58
Figura 6.16: Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 80°C. ....	59
Figura 6.17: Taxas de corrosão (mm/ano) em meio orgânico a 80°C. ....	60
Figura 6.18: Eficiência das formulações inibidoras em meio orgânico a 80°C. ....	61
Figura 6.19: Corpos de aço carbono em ensaios a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor CH3. ....	61
Figura 6.20: Corpos de prova de aço carbono em ensaios a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH1; (b) meio orgânico com inibidor CH1. ....	62
Figura 6.21: Corpos de prova de aço inoxidável a 60°C: (a) meio orgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor L3. ....	62

Figura 6.22: Corpos de prova de aço inoxidável a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH3; (b) meio orgânico com inibidor CH1.....	62
Figura 6.23: Corpos de aço carbono em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor R2.....	63
Figura 6.24: Corpo de aço carbono em ensaio a 80°C meio inorgânico com inibidor CH2.....	63
Figura 6.25: Corpos de aço inoxidável em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor L1; (b) meio orgânico com inibidor R1.....	63
Figura 6.26: Corpos de aço inoxidável em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH2; (b) meio orgânico com inibidor CH1.....	64
Figura 6.27: Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado.....	65
Figura 6.28: Espectro de FTIR do LCC.....	66
Figura 6.29: Espectro de FTIR da terceira fração da destilação.....	66
Figura 6.30: Espectro de FTIR do resíduo da destilação do LCC.....	67
Figura 6.31: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do cardanol hidrogenado.....	68
Figura 6.32: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do cardanol destilado.....	69
Figura 6.33: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da primeira fração de destilação do LCCVE.....	70
Figura 6.34: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da segunda fração de destilação do LCCVE.....	71
Figura 6.35: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da terceira fração de destilação do LCCVE.....	72
Figura 6.36: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do resíduo de destilação do LCCVE.....	73
Figura 6.37: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do LCCVE.....	74
Figura 6.38: Curvas térmicas de TG do LCC.....	75
Figura 6.39: Curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado.....	76
Figura 6.40: Curvas térmicas de TG da terceira fração de destilação.....	77
Figura 6.41: Curvas térmicas de TG do resíduo de destilação.....	77

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Relação entre os elementos e a resistência a formação de pites .....	11
Tabela 3.1: Extratos de plantas da Caatinga e suas respectivas eficiências de inibição	21
Tabela 3.2: Exportações brasileiras de castanha de caju e LCC .....	23
Tabela 3.3: Composição dos componentes fenólicos do LCC natural obtida por cromatografia em camada delgada e espectrometria de massas .....	23
Tabela 3.4: Composições químicas dos LCC natural e técnico .....	25
Tabela 3.5: Divisão das regiões espectrais do infravermelho .....	27
Tabela 4.1: Estratégias usadas na pesquisa .....	30
Tabela 5.1: Especificação dos reagentes. ....	35
Tabela 5.2: Composição química dos aços carbono e inoxidável .....	36
Tabela 5.3: Composição dos fluidos ácidos. ....	42
Tabela 6.1: Especificações e Resultados das formulações de LCC. ....	48
Tabela 6.2: Especificações das formulações de cardanol destilado. ....	49
Tabela 6.3: Especificações das formulações de cardanol hidrogenado.....	50
Tabela 6.4: Informações das frações de destilação.....	51
Tabela 6.5: Especificações das formulações de resíduo.....	52
Tabela 6.6: Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio inorgânico a 60°C.....	53
Tabela 6.7: Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio orgânico a 60°C.....	55
Tabela 6.8: Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio inorgânico a 80°C.....	58
Tabela 6.9: Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio orgânico a 80°C.....	59

## NOMENCLATURA

<b>Código</b>	<b>Descrição</b>
LCC	Líquido da casca da castanha de caju.
LCCVE	Amostra de LCC da UFF do ano de 2010.
LCCBR	Amostra de LCC da UFF do ano de 2008.
L1	Formulação inibidora contendo LCC + álcool propílico + álcool isoamílico.
L2	Formulação inibidora contendo LCC + álcool propílico + butilglicol.
L3	Formulação inibidora contendo LCC + álcool isoamílico + butilglicol.
C1	Formulação inibidora contendo cardanol destilado + álcool isoamílico + butilglicol.
C2	Formulação inibidora contendo cardanol destilado + álcool propílico + butilglicol.
C3	Formulação inibidora contendo cardanol destilado + álcool propílico + álcool isoamílico.
CH1	Formulação inibidora contendo cardanol hidrogenado + álcool propílico + álcool isoamílico.
CH2	Formulação inibidora contendo cardanol hidrogenado + álcool propílico + butilglicol.
CH3	Formulação inibidora contendo cardanol hidrogenado + álcool isoamílico + butilglicol.
IL1VE	Primeira fração de destilação do LCCVE.
IL2VE	Segunda fração de destilação do LCCVE.
IL3VE	Terceira fração de destilação do LCCVE.
ILRVE	Resíduo de destilação do LCCVE
R1	Formulação inibidora contendo resíduo + álcool propílico + butilglicol.
R2	Formulação inibidora contendo resíduo + álcool isoamílico + butilglicol.

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1- Introdução

A operação de acidificação durante a extração do petróleo, visando a estimulação de poços, e consequente aumento da produtividade é um artifício tecnológico importante, porém deve-se considerar a preservação da integridade das tubulações e equipamentos. Para isso, faz-se necessária a utilização de substâncias que promovam a inibição da corrosão causada pelas soluções ácidas, processo este agravado por operações a altas temperaturas. Como os metais são empregados desde as operações de extração até a armazenagem e distribuição, os prejuízos causados pela corrosão podem representar custos extremamente elevados, tanto diretos quanto indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento (LUNA, 2012).

Os inibidores de corrosão são substâncias que ao serem adicionadas ao meio corrosivo reduzem ou impedem as reações de corrosão, sejam elas nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas, bem como da severidade do meio. Os mecanismos de atuação destes inibidores são baseados na formação de uma barreira ou filme na superfície do material, e na alteração do meio corrosivo, tornando-o menos agressivo (MAINIE et al., 2004).

A pesquisa por novos produtos, orientada para atender aos objetivos industriais, passa por critérios rigorosos. Estudos científicos envolvendo a elaboração de um novo inibidor implicam em pesquisas de alto grau de complexidade e entre as variáveis envolvidas estão:

- número elevado de substâncias orgânicas com potencial para serem utilizadas nas formulações;
- escolha de substâncias cujos princípios ativos apresentem eficiência de inibição de corrosão comprovada para diferentes aços;
- estudo de efeitos sinérgicos ou antagônicos;
- estabilidade da formulação no fluido;
- distribuição homogênea no fluido de acidificação.

Portanto, a estabilidade e o adequado potencial são requerimentos críticos no desenvolvimento de uma formulação ou princípio ativo inibidor. Além desses requisitos, os impactos ambientais ocasionados por compostos inibidores devem ser



evitados e ,neste contexto, a pesquisa por inibidores ecologicamente corretos tem sido alvo de grande interesse tanto em nível acadêmico quanto industrial.

Os inibidores chamados de ecologicamente corretos são uma alternativa aos convencionais que apresentam como objetivo a utilização de compostos provenientes de fontes naturais, os quais geram menos impactos ao meio ambiente. Estudos utilizando extratos de folhas, sementes e cascas comprovam que é possível proteger estruturas metálicas através de resíduos de fontes renováveis.

## **1.2 - Objetivos**

### **1.2.1 - Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a partir de um subproduto da indústria de castanha de caju para prevenção da corrosão em fluidos ácidos.

### **1.2.2 - Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência de solventes orgânicos na solubilização e estabilização dos princípios ativos.
- Analisar a estabilidade das formulações orgânicas em fluidos aquosos.
- Desenvolver formulações orgânicas inibidoras a partir do produto bruto e suas frações.
- Identificar os compostos orgânicos empregando diferentes técnicas analíticas, tais como Espectrometria de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H), Espectrometria de Infravermelho (FTIR) e Termogravimetria (TGA/DTG);
- Realizar análise de prospecção tecnológica a fim de mapear as principais matérias primas utilizadas nos estudos de inibidores e os parâmetros adotados;
- Testar a eficiência das diferentes formulações orgânicas como inibidores em aços carbono e inoxidável em meios ácidos orgânico e inorgânico.

## **1.3 - Estrutura do trabalho**

Este trabalho está estruturado em 9 capítulos. O capítulo 1, já apresentado, contém a contextualização do tema e os objetivos do trabalho. O capítulo 2 mostra a revisão bibliográfica abordando conceitos sobre corrosão e a importância desta na

indústria de óleo e gás. O capítulo 3 refere-se aos conceitos sobre inibidores convencionais e verdes. O capítulo 4 contém a prospecção tecnológica realizada. No capítulo 5 encontra-se descrita a metodologia experimental empregada no desenvolvimento das formulações inibidoras e nos ensaios de perda de massa realizados. O capítulo 6 apresenta e discute os resultados obtidos nos experimentos e as caracterizações das amostras, enquanto que o capítulo 7 expõe as conclusões do trabalho. As sugestões para continuação da pesquisa encontram-se no capítulo 8 e as referências bibliográficas no capítulo 9.

## CAPÍTULO 2 - ASPECTOS RELACIONADOS A CORROSÃO

### 2.1- Corrosão na indústria de óleo e gás

Os equipamentos, sejam eles válvulas, árvores de natal<sup>1</sup> ou tubulações, sofrem ataques corrosivos constantes em todas as etapas da indústria de óleo e gás, da extração e refino até o transporte e armazenagem. Isso ocorre devido a uma grande variedade de ambientes e agentes corrosivos presentes nessa indústria, sendo alguns exclusivos da mesma.

A produção de óleo e gás, bem como de derivados, deve ser contínua a fim de suprir as demandas do mercado e retornar o elevado custo do investimento. No entanto, esse setor deve minimizar os custos diretos e indiretos ocasionados pela corrosão através de métodos de proteção e processos de remoção de agentes potencialmente corrosivos.

O mecanismo de corrosão que mais afeta esse setor é o eletroquímico, devido aos constituintes de águas de produção e fluidos de perfuração. Esses constituintes são sais, gases dissolvidos e microorganismos, associados à temperatura e pressão. No entanto, a corrosão que afeta esse setor só começou a receber atenção no final dos anos de 1940 e início de 1950, devido a maior necessidade de produção, utilizando petróleos com teor de constituintes ácidos mais elevado, o que provocou elevação dos custos com corrosão (FRAUCHES-SANTOS, 2014).

Alguns gases como  $H_2S$  e  $CO_2$ , causam aumento da acidez, intensificando os processos corrosivos que atingem tubulações e equipamentos. O gás sulfídrico e os óxidos de enxofre têm recebido especial atenção devido a capacidade de se transformarem em um potencial agente corrosivo, o ácido sulfúrico concentrado, durante os processos de extração e refino de petróleo. Já o dióxido de carbono dissolvido em água, forma o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), o qual também acarreta na redução do pH. Apesar de não ser tão corrosivo quanto o oxigênio, pode causar corrosão por pites (FRAUCHES-SANTOS, 2014; LYONS, 2005).

A água também é um agente corrosivo nesta indústria, pois está presente no óleo bruto e sua remoção completa é difícil, atuando não só como eletrólito, mas também hidrolisando cloretos, o que aumenta a acidez do meio. Esta água salgada é produzida

---

<sup>1</sup> Equipamento utilizado na indústria de óleo e gás para exploração de petróleo. Contém diversas válvulas e conectores para controlar o fluxo de óleo e gás extraídos (FMC TECHNOLOGIES, 2015).

na maioria dos poços de petróleo, e pode entrar em quantidades grandes na refinaria, seja como água emulsificada ou sob a forma cristalina dispersa no petróleo bruto. Os principais sais presentes são cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de sódio. Apesar de passar por processos de dessalinização, através dos quais sais e água são geralmente removidos o mais rápido possível, essas operações são frequentemente incompletas, e levam a formação de ácido clorídrico, comprometendo a estrutura metálica de equipamentos (FRAUCHES-SANTOS, 2014).

### **2.1.1- Acidificação de poços de petróleo**

Além da corrosão ocasionada pelos contaminantes presentes no petróleo e gás natural, os quais se combinam com água e são responsáveis pela redução do pH do meio, acarretando desgaste de superfícies metálicas, existe um outro fator relacionado a atividade de extração, a acidificação de poços de petróleo (FRAUCHES-SANTOS, 2014; RAJEEV, 2012).

Esse processo é utilizado para estimulação de poços de petróleo a fim de aumentar sua produtividade, e se caracteriza pela abertura de novos canais na rocha a fim de que ocorra maior escoamento de óleo e gás. O procedimento de acidificação é geralmente realizado com soluções quentes de ácido clorídrico. Apesar de eficientes na estimulação dos poços, essas soluções ácidas causam desgaste das tubulações, equipamentos e revestimentos (RAJEEV, 2012).

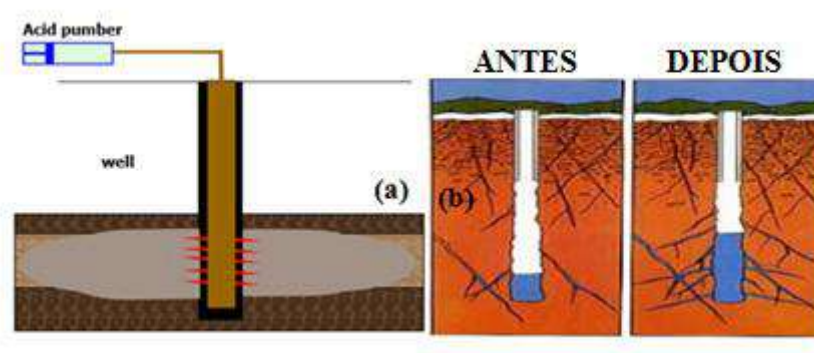
Três processos de estimulação de poços são geralmente utilizados: explosivos para quebrar a rocha, ácidos para dissolver a rocha parcialmente, e fratura hidráulica para quebrar a rocha e manter a fratura aberta com auxílio de materiais específicos para essa aplicação .

O uso de explosivos para estimulação de poços foi o método mais usado entre os anos 1860 e 1940. Esse método consistia em detonar explosivos dentro do poço para quebrar as rochas do reservatório. Apesar de eficiente no processo de estimulação, era uma operação perigosa, e ocorria através da introdução de nitrogênio líquido no poço via um cilindro de titânio (RAJEEV, 2012).

A acidificação consiste em uma técnica de estimulação utilizada para aumentar a permeabilidade em regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço. Ocorre através da injeção de uma substância ácida na formação com pressão inferior a pressão de fraturamento a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do

poço. Os ácidos clorídrico e fluorídrico são geralmente os mais utilizados. É importante ressaltar que a técnica de acidificação é efetiva em formações de permeabilidade de regular a boa, enquanto que em formações de baixa permeabilidade o mais indicado é o fraturamento.

Já a fratura hidráulica consiste na injeção de um fluido na formação sob pressão alta o suficiente para ocasionar a ruptura da rocha por tração (Figura 2.1), junto com um material de sustentação, o qual mantém a fratura da rocha aberta, originando assim um caminho preferencial que facilitará o fluxo de fluidos do reservatório para o poço e vice-versa (RAJEEV, 2012).



**Figura 2.1:** Representações esquemáticas: (a) Fratura hidráulica; (b) Reservatório antes e após a fratura (RAJEEV, 2012).

Alguns materiais introduzidos nos poços são: água, ácidos, polímeros e areia. Após a fratura do reservatório, os vazios destes são preenchidos com materiais de sustentação a fim de manter os canais abertos, de acordo com a Figura 2.2.



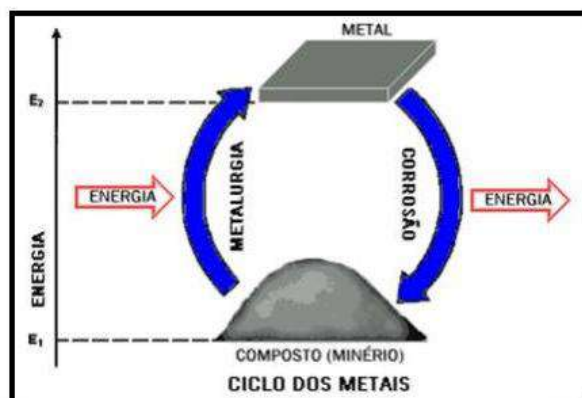
**Figura 2.2:** Diferentes tipos de materiais de sustentação (RAJEEV, 2012).

Atualmente, os métodos de estimulação mais usados são a fratura hidráulica e acidificação da matriz. Devido à utilização de soluções ácidas, é necessário o uso de inibidores ou outros métodos de inibição para proteger os equipamentos, revestimentos e tubulações usadas nessas operações.

## 2.2- Mecanismos de corrosão

O estudo de processos corrosivos deve considerar três variáveis importantes, o material metálico utilizado, as características do meio corrosivo e as condições operacionais, a fim de escolher o material mais adequado a uma determinada aplicação ou equipamento (GENTIL, 1982).

Nos processos de corrosão os metais reagem com elementos não metálicos presentes no meio, como  $O_2$ , S,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Assim, pode-se interpretar que o processo de corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos (Figura 2.3).



**Figura 2.3:** Representação esquemática do ciclo dos metais (ABRACO, 2015).

De acordo com o meio corrosivo e as características do material, podem ocorrer alguns tipos de mecanismos de corrosão, sendo estes inseridos em dois grupos, o dos mecanismos químicos ou o dos eletroquímicos. Os mecanismos eletroquímicos são aqueles em que ocorre a transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito, enquanto que no mecanismo químico ocorrem reações diretamente entre o material metálico ou não metálico com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica (GENTIL, 1982).

### 2.2.1-Mecanismo eletroquímico

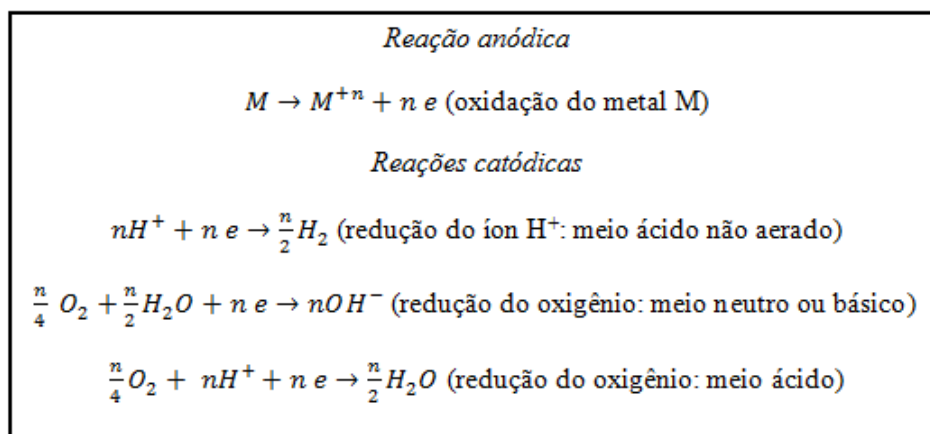
Os processos de corrosão eletroquímicos são os mais frequentes na natureza. Neste mecanismo há transferência de elétrons de uma região para outra, através da

formação de uma pilha de corrosão. Há três tipos básicos de reações eletroquímicas: reações de oxidação, de redução e redox (oxidação-redução). Na reação de oxidação uma espécie química perde elétrons tornando-se mais positiva, como por exemplo, um metal que compõe uma liga metálica. A redução é a reação inversa da oxidação onde uma espécie recebe elétrons (ROBERGE, 1999).

Uma célula eletroquímica é constituída por dois eletrodos, ou condutores metálicos, em contato com um eletrólito (condutor iônico que pode ser uma solução, um líquido ou um sólido). O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de anodo e onde ocorre a redução, catodo (ATKINS, 2003).

Esse processo pode ser decomposto em três etapas: a primeira é caracterizada pela passagem dos íons para a solução, no chamado processo anódico; a segunda é a transferência de elétrons da região anódica para a catódica por meio do circuito metálico, enquanto há difusão de ânions e cátions na solução; e a última etapa se caracteriza pela recepção de elétrons na região catódica por moléculas ou íons na solução, no chamado processo catódico (GENTIL, 1982).

Pode-se generalizar para um metal M a fim de representar as possíveis reações anódicas e catódicas, conforme Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Reações anódicas e catódicas referentes ao mecanismo eletroquímico (Adaptado de GENTIL, 1982).

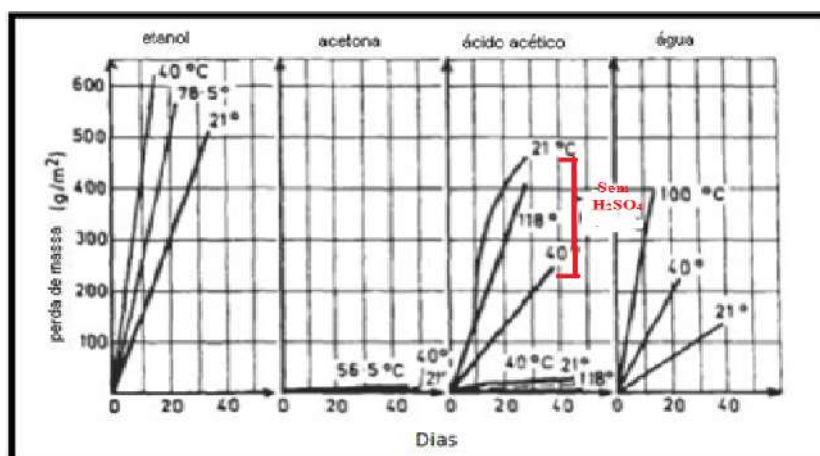
A partir das reações representadas na figura 2.4, pode-se concluir que o processo corrosivo será tão mais intenso quanto maior for a concentração de íons  $H^+$  no meio, ou seja, menor o pH, e quanto mais aerado for este. No entanto, o oxigênio pode ser considerado um fator de controle em processos corrosivos, uma vez que em processos não aerados, a reação catódica ocorre de forma lenta, e conseqüentemente a anódica, e o hidrogênio formado pode se adsorver na superfície metálica, polarizando a pilha

formada e reduzindo o processo corrosivo. Porém em meio aerados, ocorre a redução do oxigênio, e inexistência do processo de polarização da pilha pelo hidrogênio, o que intensifica o processo corrosivo (GENTIL, 1982).

No entanto, o oxigênio não funciona somente como estimulador das reações corrosivas, mas também como protetor, uma vez que pode reagir diretamente com a superfície metálica formando uma camada de óxido protetor, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , o que reduz o contato com o meio corrosivo, retardando as reações, e o oxigênio pode, ainda, se adsorver sobre a superfície do material passivando-o (GENTIL, 1982).

### 2.3- Corrosão em solventes orgânicos

As reações de corrosão em solventes orgânicos se tornaram mais frequentes com o avanço das indústrias química e petroquímica. Estas reações podem causar tanto a deterioração do material quanto modificações indesejáveis no solvente. SHREIR (1994) estudou o mecanismo destas reações e suas similaridades em relação as reações que ocorrem em meios aquosos. A Figura 2.5 mostra a curva de perda de massa x tempo de ligas de níquel em diferentes solventes contendo 0,05%, em massa, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em várias temperaturas. O comportamento das taxas de corrosão em solventes orgânicos é imprevisível visto que o etanol, por exemplo, tem maiores taxas do que o meio aquoso, e em acetona as taxas são praticamente nulas.



**Figura 2.5:** Corrosão de liga de níquel em diferentes solventes contendo 0,05% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (SHREIR, 1994).

Entretanto, em ácido acético contendo ácido sulfúrico as taxas são reduzidas a valores próximos de zero, enquanto que ácido acético sem a presença de ácido sulfúrico apresenta taxas maiores (NASCIMENTO, 2012).



Conclui-se que apesar de se esperar maiores taxas de corrosão em meio inorgânico, como é o caso do ácido sulfúrico em meio aquoso, alguns meios orgânicos apresentam taxas superiores aos inorgânicos. Além disso, enquanto alguns meios orgânicos intensificam bastante o processo corrosivo, outros não apresentam influência relevante. Dessa forma, os solventes orgânicos apresentam comportamento imprevisível, e muitas vezes são mais severos que os meios inorgânicos.

## 2.4- Métodos de prevenção da corrosão

Segundo Vernon (1957), os métodos de combate a corrosão podem ser classificados nos seguintes grupos: modificação de processo, modificação do meio corrosivo, modificação do metal e revestimentos protetores (GENTIL, 1982).

Os métodos baseados na modificação de processo se caracterizam pela utilização de condições reacionais que reduzam a formação de possíveis substâncias que intensificam as reações de corrosão, como é o caso de substâncias que na presença de umidade se tornam altamente corrosivas. Dessa forma, opta-se por reações em fases diferentes ou com outros reagentes, a fim de proteger o material. Além disso, em termos de *design* de equipamentos e tubulações, deve-se evitar áreas com ângulos retos onde a ação do fluido é muito erosiva e outras considerações relacionadas ao projeto com o objetivo de reduzir o ataque ao material. Na Figura 2.6, pode-se observar uma ilustração do que deve ser evitado no projeto de estruturas, e as formas mais adequadas de fazê-lo (GENTIL, 1982).



**Figura 2.6:** Projeto de estruturas (GENTIL, 1982).

Com relação aos métodos baseados na modificação do metal, alguns elementos podem ser adicionados as ligas a fim de conferir menores taxas de corrosão do material em determinado meio. E algumas ligas formam camadas de óxidos que protegem o material, devido ao menor contato com o meio corrosivo. Inclusive, alguns óxidos são

bastante resistentes em meios ácidos, apresentando lenta corrosão. Na Tabela 2.1, pode-se observar os elementos que aumentam e diminuem a corrosão localizada por pites<sup>2</sup>.

**Tabela 2.1:** Relação entre os elementos e a resistência a formação de pites (GENTIL, 1982).

<b>Elemento</b>	<b>Resistência à Formação de Pite</b>
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensitizado
Cromo	Aumenta
Enxofre e selênio	Diminui
Molibdênio	Aumenta
Níquel	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Silício	Diminui; aumenta quando presente com molibdênio
Titânio e nióbio	Diminui em FeCl <sub>3</sub> ; sem efeito em outros meios

As técnicas de modificação do meio corrosivo auxiliam na redução das taxas de corrosão através do controle de pH, desareação e emprego de inibidores de corrosão. Ao manter o pH mais alcalino, há tendência de passivação dos metais, porém deve-se atentar para meios muito alcalinos que também podem trazer problemas a esses metais. Além disso, o oxigênio funciona como um agente despolarizante, logo, a sua remoção permite a polarização catódica, reduzindo as reações de corrosão. Essa remoção de oxigênio pode ser química, com agentes sequestradores, ou mecânica, como arraste por outros gases. O último fator relacionado a modificação do meio corrosivo é o emprego de inibidores de corrosão, os quais podem atuar em áreas somente anódicas, somente catódicas, ou em ambas, através do emprego de substâncias em determinado meio corrosivo, reduzindo assim as taxas de corrosão dos materiais (FRAUCHES-SANTOS, 2014).

---

<sup>2</sup> Corrosão por pites: a corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro (GENTIL, 1982).

## CAPÍTULO 3 - INIBIDORES

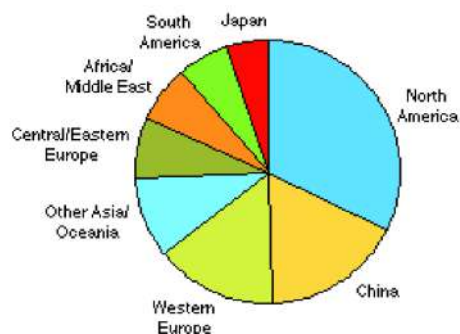
### 3.1- Inibidores de Corrosão

Os inibidores de corrosão constituem uma das formas de proteção mais utilizadas pelas indústrias. Estes se caracterizam por serem substâncias ou misturas de substâncias empregadas em pequenas quantidades em meios corrosivos a fim de reduzir ou impedir as reações de corrosão (GENTIL, 1982).

O emprego dos inibidores deve ser avaliado sob quatro aspectos: o econômico, a funcionalidade, os mecanismos de ação, e as condições de uso e controle. O primeiro se refere ao custo do inibidor e se o emprego deste reduz os problemas com substituições de equipamentos, manutenções, contaminações de produtos, acidentes por problemas estruturais ocasionados por corrosão e paradas inesperadas. O segundo aspecto traduz o potencial do inibidor em reduzir as reações no meio em que está sendo aplicado. O terceiro diz respeito à compatibilidade dos inibidores com o meio em que está sendo aplicado, a fim de evitar reações indesejadas, como efeitos antagônicos dos inibidores, em que atuam como intensificadores de corrosão para alguns metais, ou adsorvem sobre catalisadores, reduzindo sua eficiência. E o último aspecto está relacionado as condições de uso dos inibidores a fim de evitar reações indesejadas como a formação de espumas, depósitos de fosfatos, silicatos e carbonatos em caldeiras, efeitos tóxicos, perda de inibidor por insolubilidade no meio e outros (GENTIL, 1982).

Fatores como viabilidade, toxicidade e impactos ao meio ambiente também devem ser considerados antes de usar esse método de mitigação da corrosão, por exemplo, na indústria de óleo e gás. A viabilidade e custo dos inibidores devem ser tais que não encareçam tanto o método de proteção, de forma que outras técnicas mais viáveis possam substituí-los. Além disso, a escolha do tipo de inibidor deve considerar o impacto ao meio ambiente, seja pelos constituintes do mesmo ou pelos produtos formados pela sua reação com o meio corrosivo (GENTIL, 1982).

O gráfico da Figura 3.1, indica o consumo mundial de inibidores por regiões globais, em relação ao ano de 2008. Pode-se observar que os países mais desenvolvidos tecnologicamente são os que apresentam maiores consumos de inibidores.



**Figura 3.1:** Consumo mundial de inibidores (RAJEEV, 2012).

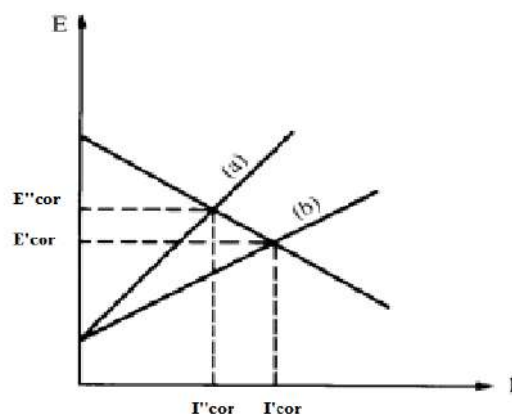
Para que um composto químico possa ser utilizado como inibidor deve apresentar alguns requisitos relativos à estrutura e comportamento químico. Os compostos inorgânicos, por exemplo, devem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície. Enquanto os compostos orgânicos devem possuir em sua estrutura molecular constituintes responsáveis pela capacidade inibidora. Entre esses constituintes estão insaturações, grupamentos fortemente polares com a presença de átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, e elevada massa molecular. Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácido por meio de um filme firmemente ligado a superfície metálica (ROCHA, 2013).

### 3.2- Classificação dos inibidores

Os inibidores podem ser classificados quanto ao seu comportamento e a sua composição. Em relação ao comportamento podem ser anódicos, catódicos e de adsorção. E quanto à composição, em orgânicos e inorgânicos. Os inibidores anódicos, catódicos e de adsorção serão brevemente descritos a seguir (GENTIL, 1982).

#### 3.2.1- Inibidores anódicos

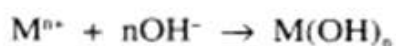
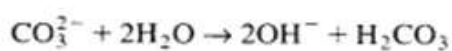
Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, as reações que acontecem no anodo. A Figura 3.2 representa o diagrama de polarização com e sem o inibidor anódico.



**Figura 3.2:** Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor, (b) sem inibidor (GENTIL,1982).

Estes reagem com os produtos de reação que se formam no anodo, gerando produtos insolúveis que aderem à superfície metálica como um filme protetor.

Os inibidores anódicos são, geralmente, hidróxidos, carbonatos, boratos, silicatos e fosfatos terciários de metais alcalinos. Pode-se exemplificar a proteção anódica com os carbonatos, que por hidrólise liberam íons hidroxila, e estes reagem com os íons metálicos gerados no anodo, formando o hidróxido do respectivo íon metálico, o qual por ser insolúvel, precipita formando uma película protetora sobre a superfície metálica. A Figura 3.3 representa as reações de formação do inibidor anódico, utilizando-se o carbonato como exemplo (GENTIL, 1982).



**Figura 3.3:** Reação de inibição anódica com carbonato.

Ao optar pelo uso de inibidores anódicos, deve-se conhecer a concentração crítica em que este protege a superfície, uma vez que abaixo desta não haverá formação do produto insolúvel por toda a extensão metálica, acarretando em áreas desprotegidas. Dessa forma, para garantir que haverá concentração homogênea e acima do valor crítico em todas as partes do sistema, deve-se utilizar a agitação do meio, velocidade adequada de escoamento, e evitar frestas (GENTIL, 1982).

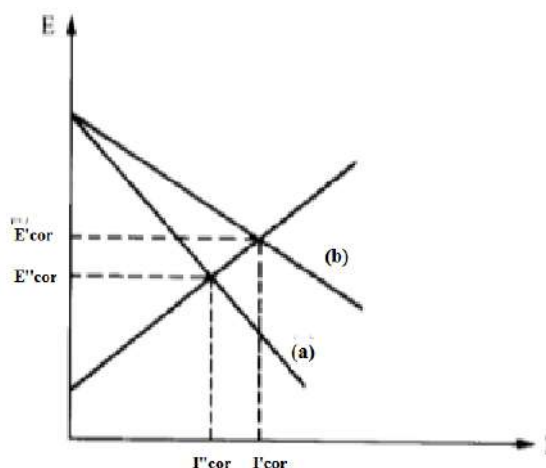
Além disso, após a aplicação inicial de inibidor considerando a concentração crítica mencionada acima, pode-se reduzir a concentração de aplicação do mesmo de forma que o metal não sofra ataque, ou até mesmo aplicá-lo em intervalos determinados

de tempo apenas para proteger regiões que possam ter perdido a película protetora por ação do equipamento (GENTIL, 1982).

Uma prática muito utilizada é o uso de dois inibidores anódicos juntos a fim de aumentar o sinergismo de proteção, em vez de utilizá-los separadamente. Esse método é chamado de dianódico.

### 3.2.2- Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações catódicas, uma vez que liberam íons metálicos que reagem com a alcalinidade da região catódica, gerando compostos insolúveis, que por sua vez protegem essa região, impedindo a difusão de oxigênio e condução de elétrons. Esses inibidores provocam polarização catódica, como pode ser observado na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico: (a) com inibidor; (b) sem inibidor (GENTIL,1982).

Os inibidores catódicos mais usados são os sulfatos de zinco, magnésio e níquel, pois os cátions destes formam com as hidroxilas, os respectivos hidróxidos,  $Zn(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$ , os quais são insolúveis e protegem a região catódica. Os sais de zinco são os mais comuns, principalmente em tratamento de águas de sistemas de refrigeração (GENTIL, 1982).

Como os inibidores catódicos provocam uma polarização catódica, e os íons do metal não vão para a solução na região do catodo, o material é protegido independente da concentração do inibidor, ao contrário do que ocorre com os inibidores anódicos.

Dessa forma, os inibidores catódicos são considerados mais seguros para a proteção do material do que os anódicos.

### **3.2.3- Inibidores de adsorção**

Os inibidores de adsorção atuam formando uma película sobre a superfície metálica, reprimindo tanto reações anódicas como catódicas, pois interferem na ação eletroquímica. Esses inibidores são geralmente colóides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com grupos fortemente polares como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, e estruturas com alta densidade eletrônica, como anéis benzênicos e insaturações. Algumas substâncias como aldeídos, aminas e compostos heterocíclicos nitrogenados funcionam como tais inibidores.

Um exemplo da aplicação desses inibidores seria na indústria de petróleo, através do uso de aminas de ácidos graxos, já que as mesmas aderem sobre a superfície metálica, protegendo-a do ataque corrosivo. Uma característica importante dessas aminas é a propriedade de remoção de quaisquer produtos de corrosão já existentes na superfície metálica, o que contribui para maior aderência do inibidor sobre esta, aumentando o potencial de proteção. Inibidores a base de aminas de ácidos orgânicos e derivados de aminas são, então, usado para proteger o interior de gasodutos devido à presença de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , potenciais agentes corrosivos (GENTIL, 1982).

### **3.3- Fatores que influenciam a eficiência dos inibidores**

A eficiência de proteção é influenciada por fatores como: concentração e volume de inibidor, temperatura, estrutura, pH, e outros (velocidade de escoamento, solubilidade, composição do fluido, características do substrato em que vai aderir, tempo de interação entre o inibidor e o substrato) (RAJEEV, 2012).

#### **3.3.1-Concentração do inibidor**

Muitos estudos acerca da proteção de materiais utilizando inibidores de corrosão comprovaram que o aumento da concentração de inibidor provoca decréscimo das taxas de corrosão, e conseqüentemente, a eficiência de inibição aumenta com a maior concentração do mesmo. No entanto, esse aumento da eficiência de inibição ocorre até certa concentração limite do inibidor (RAJEEV, 2012).

As curvas que relatam a dependência das taxas de corrosão de aços em meios ácidos pela concentração dos inibidores orgânicos têm a forma de isotermas de adsorção para a maioria dos inibidores, o que indica um mecanismo de adsorção. No entanto, em alguns casos a eficiência reduz e as taxas de corrosão são aceleradas em concentrações mais elevadas de inibidores (SANYAL, 1981).

### **3.3.2-Temperatura**

As taxas de corrosão variam linearmente com o aumento da temperatura. Dessa forma, em um meio corrosivo a temperaturas elevadas e na presença de inibidores, ocorrem reações complexas que influenciam o ataque à superfície metálica, e causam as seguintes consequências (SANYAL, 1981; RAJEEV, 2012):

- Dessorção das moléculas constituintes do inibidor, as quais se encontravam adsorvidas sobre a superfície metálica;
- Possível decomposição e rearranjo das moléculas inibidoras;
- Aumento das taxas de corrosão devido a reações heterogêneas na superfície metálica desprotegida.

Os processos de adsorção e dessorção das moléculas constituintes do inibidor ocorrem continuamente na superfície metálica, porém, à certa temperatura, o equilíbrio entre esses processos é atingido. No entanto, com o aumento da temperatura do meio em que estão inseridas, a taxa de dessorção é maior que a de adsorção, o que desloca esse equilíbrio, reduzindo, assim, a eficiência de proteção do material.

Uma relação entre o logaritmo da taxa de corrosão ( $K$ ) e a temperatura foi elucidada por Calcott e Wetzel (1924), e está representada na equação 3.1.

$$\text{Log } K = a + b t \quad (3.1)$$

Onde,  $a$  e  $b$  são constantes experimentais e  $t$  é a temperatura em °C. A taxa de corrosão é função da temperatura na faixa de 20 a 100°C, havendo uma relação linear entre o logaritmo de  $K$  e o termo  $1/T$ , para variações moderadas de temperatura (RAJEEV, 2012).

### **3.3.3-Estrutura do inibidor**

A estrutura do inibidor contribui para o fenômeno de adsorção sobre a superfície metálica, e consequentemente, para a proteção do material e eficiência do inibidor.



Deste modo, inibidores cujas moléculas apresentam heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, se adsorvem na superfície do metal por meio destes compostos, os quais atuam como doadores de elétrons, enquanto o metal funciona como um receptor. Além disso, quanto maior a massa molecular e o momento dipolo, maior a eficiência de inibição dessas moléculas (RAJEEV, 2012).

Associado a essas características estruturais, existem outros fatores que apresentam influência na eficiência do inibidor, como: tamanho da molécula, comprimento da cadeia, aderência ao substrato, solubilidade no meio, e presença de aromáticos. Por exemplo, se uma molécula com alta densidade eletrônica como um anel aromático ou um heteroátomo de oxigênio apresentar, ainda, uma cadeia carbônica lateral extensa com presença de insaturações, o processo de adsorção é intensificado, contribuindo para a proteção do material (NEGM, 2013).

Durante a formulação do inibidor, devem-se avaliar suas características estruturais a fim de que o mesmo seja solúvel e estável no meio. Quanto menor a solubilidade no meio haverá formação de mais de uma fase, e uma menor interação das moléculas inibidoras com o material, reduzindo assim sua proteção.

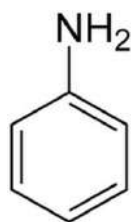
Muitos estudos têm avaliado a influência de compostos orgânicos na corrosão de metais por meio do uso de solventes orgânicos. Artigos encontrados na literatura (VRACAR, 2002; FANG, 2002) demonstram que tais solventes apresentam efeito de adsorção química sobre a superfície metálica reduzindo o ataque corrosivo.

A planaridade de compostos heterocíclicos com presença de heteroátomos com pares de elétrons isolados são características importantes que determinam a adsorção dessas moléculas sobre a superfície. Devido a adsorção sobre a superfície, essas moléculas podem bloquear sítios ativos do metal, e assim, reduzir a taxa de corrosão (NABI, 2012).

Além dos heteroátomos e cadeias carbônicas extensas, a presença de anéis aromáticos contribui para a proteção do metal, devido a alta densidade eletrônica destes. Porém, um fator importante é a orientação dessas moléculas orgânicas adsorvidas sobre a superfície metálica. Granese (2002) e Plieth (2002) relataram que a adsorção de compostos heterocíclicos, como anéis aromáticos ocorre em paralelo à superfície.

A fim de exemplificar algumas estruturas e as características mencionadas que tornam certos compostos eficientes na redução das taxas de corrosão, serão abordados de forma breve alguns compostos mencionados na literatura. Vracar (2002) mostrou

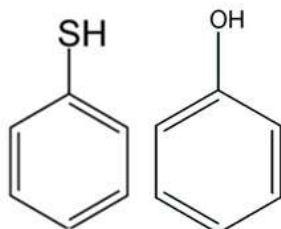
que a anilina apresenta efeito inibidor para aço mole em ácidos clorídrico e sulfúrico. Pode-se observar a estrutura da anilina na Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Estrutura da anilina.

Na Figura 3.5 observa-se a presença de insaturações responsáveis pela alta densidade eletrônica e um átomo de nitrogênio com elétrons livres, o que facilita a quimisorção na superfície metálica.

Ainda sobre a anilina, estudos compararam a eficiência desta com fenol e tiofenol, e observou-se um melhor resultado para o tiofenol. Na Figura 3.6, pode-se observar as estruturas destes compostos. A maior eficiência do tiofenol foi atribuída a interações dos pares eletrônicos isolados do enxofre e de seus orbitais vazios (VRACAR, 2002).



**Figura 3.6:** Estruturas do tiofenol e fenol.

Dessa forma, pode-se destacar a importância de certas características estruturais que possibilitam que as moléculas apresentem potencial como inibidores de corrosão.

### 3.3.4 - pH

Muitos inibidores apresentam comportamento insatisfatório em valores de pH acima e abaixo dos valores ótimos. Isso pode ocorrer devido a não formação de filmes insolúveis sobre a superfície metálica em determinados valores de pH (SANYAL, 1981).

### 3.4- Inibidores Verdes

Os inibidores sintéticos apresentam características estruturais que os tornam eficientes em reduzir as reações de corrosão. No entanto, devido às regulações ambientais crescentes aliadas a preocupação com os prejuízos causados ao meio ambiente, estes inibidores vêm sendo cada vez mais substituídos pelos inibidores intitulados de verdes.

Esses inibidores sintéticos causam problemas ambientais por apresentarem metais pesados, cromatos, fosfatos, silicatos e outros compostos tóxicos, o que acarreta em maior toxicidade, eutrofização e persistência no meio ambiente, sendo a remoção de tais compostos cara e complexa. Devido a esses fatores, os inibidores verdes têm recebido atenção pois podem ser obtidos a partir de extratos de plantas, sementes, frutos, folhas e solventes orgânicos biodegradáveis (NEGM, 2013).

Por exigência dos órgãos reguladores em países como Reino Unido, Noruega, Dinamarca e Holanda, para utilização de produtos mais amigáveis ambientalmente principalmente em ambientes *offshore*, foram estabelecidos critérios de biodegradabilidade, toxicidade marinha e bioacumulação para produtos usados no mar do norte. Essas regulações geraram demanda por inibidores de corrosão verdes (BNDES, 2014).

Inicialmente, extratos de farelo foram usados associados a outras substâncias para inibir reações de corrosão do ferro em meio ácido. Alguns anos depois, a primeira patente surgiu nessa área usando produtos naturais, como o melão e óleos vegetais. Estes inibidores têm recebido especial atenção incluindo produtos como tabaco, e oriundos da agricultura, tais como sementes, polpa e casca (NEGM, 2013).

Como não existem regras bem definidas quanto a escolha de inibidores verdes, pode-se definir algumas técnicas visando uma redução dos impactos ambientais gerados, mediante o encapsulamento do inibidor; inibidores sob a forma sólida; desenvolvimento de formulações biodegradáveis e eliminação de formulações com alto teor tóxico (ALENCAR, 2013). Os inibidores verdes devem ser ambiental e economicamente aceitáveis e, para isso, os produtos de plantas devem ser de baixo custo, devem estar prontamente disponíveis e ser de fontes renováveis. Algumas espécies orgânicas que estão presentes nos extratos e que promovem esse efeito inibidor são taninos, alcalóides, bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas (ALENCAR, 2013).

Há um grande número de trabalhos sobre plantas da Caatinga brasileira utilizadas como inibidores verdes (CHAUHAN e GUNASEKARAN, 2007; ASSUNÇÃO, 2008; ABIOLA e OTAIGBE, 2009). A Tabela 3.1 mostra a variedade de extratos naturais provenientes do nordeste brasileiro com os correspondentes meios corrosivos, tipo de metal protegido, eficiência de proteção, temperatura de ensaio e concentração do inibidor.

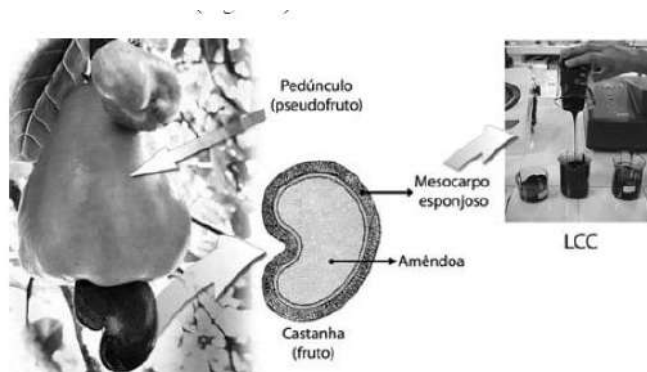
**Tabela 3.1:** Extratos de plantas da Caatinga e suas respectivas eficiências de inibição (ALENCAR, 2013).

Planta	Concentração (ppm)	Meio corrosivo	Temperatura (°C)	Metal	Eficiência de inibição (%)
<i>Zanthoxylum alatum</i> ("limãozinho")	2400	HCl 5%	30	Aço	95
	2400	HCl 15%	30	Aço	91
<i>Ricinus communis</i> ("mamona")	300	NaCl	30	Aço	84
<i>Azadirachta indica</i> ("neem")	4000	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	25	Aço	82
<i>Allium sativum</i> L ("alho")	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	25	Aço	94
<i>Ocimum tenuiflorum</i> ("alfavaca")	-	HCl 1M	30	Aço	99
<i>Zanthoxylum syncarpum</i> Tull ("limãozinho bravo")	50	HCl 1M	25	Cobre	85
<i>Caricata papaya</i> ("mamão")	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	Aço	92
<i>Phyllanthus amarus</i> ("quebra-pedra")	4000	HCl 2M	30	Aço	94,1
	4000	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	30	Aço	88,6
<i>Gossipium hirsutum</i> L. ("algodão herbáceo")	-	NaOH	30	Alumínio	92
<i>Pectis oligocephala</i> ("alecrin-do-mato")	266	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	25	Alumínio	62,2
<i>Ruellia asperula</i> ("melosa")	943	HCl 1M	25	Aço	58,4
<i>Bysonima sericea</i> ("murici da praia")	260	HCl 1M	25	Aço	36,4
<i>Manihot esculenta</i> ("mandioca").	100	Água do mar	30	Alumínio	91,4

### 3.5- Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

#### 3.5.1-Definição e contextualização

O fruto do cajueiro, popularmente conhecido como castanha de caju, possui comprimento e largura variáveis, casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, repleto de um líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável, chamado de líquido da casca da castanha do caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* (CNSL) como é conhecido internacionalmente (MAZZETTO, 2009). Na Figura 3.7, pode-se observar o caju, a castanha de caju e o LCC.



**Figura 3.7:** Caju, castanha de caju e LCC (MAZZETTO, 2009).

A amêndoa após ser processada pode ser consumida como castanha, torrada, farinha, no preparo de doces, pratos quentes e é exportada para todo o mundo. O LCC, obtido a partir do mesocarpo, apresenta aplicação industrial em resinas e freios, e na indústria medicinal, em antissépticos e vermífugos. Existem inúmeras possibilidades de utilização dessa matéria-prima, porém estão concentradas em segmentos de baixo valor agregado (MAZZETTO, 2009).

O parque industrial do agronegócio do caju no Brasil é composto por 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio Grande do Norte e 1 no Piauí) e concentra-se na exportação da amêndoa de castanha de caju (ACC). Juntas, essas empresas têm capacidade de processar até 420 mil toneladas/ano de amêndoa e 45 mil toneladas de LCC por ano (SINDICAJU, 2015).

O LCC tem sido adquirido por empresas como a Cardolite Company, nos Estados Unidos, e pela Satya Cashew Chemicals, na Índia, que fabricam produtos de fricção, resinas líquidas, materiais de revestimento e adesivos. No entanto, os preços desse subproduto são muito baixos e dependem da política adotada pelas multinacionais. A variação dos preços nos últimos anos é mostrada na Tabela 3.2.

O baixo custo do LCC já vem sendo explorado por algumas empresas em busca por fontes renováveis para matérias primas alternativas a petroquímica, menor dependência das oscilações do preço do petróleo e menores impactos ao meio ambiente.

**Tabela 3.2:** Exportações brasileiras de castanha de caju e LCC (SINDICAJU, 2015; MAZZETTO, 2009).

Ano	Exportação de ACC			Exportação de LCC		
	US\$ FOB	Qtde (kg) Líquido	Containers	US\$ FOB	Qtde (kg) Líquido	Preço Médio (US\$/kg)
2001	112.251.250	29.356.397	1849	4.851.105	19.508.083	0,25
2002	105.131.659	30.114.329	1897	2.063.639	12.341.151	0,17
2003	143.759.914	41.568.892	2618	2.795.985	18.147.840	0,15
2004	186.375.523	47.441.525	2988	4.096.192	23.696.135	0,17
2005	187.126.443	41.856.059	2636	5.566.157	35.986.847	0,15
2006	187.537.640	43.231.464	2723	4.753.141	19.393.350	0,25
2007	225.194.990	51.556.489	---	4.803.619	19.464.904	---
2008*	76.915.068	14.782.892	---	3.231.177	7.336.900	---

\* Média dos meses de Janeiro a Setembro/2008

### 3.5.2-Composição Química do LCC

O LCC representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto da indústria de castanha de caju, de baixíssimo valor agregado. Este produto é uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural, cuja composição química principal pode ser vista na Figura 3.8 (MAZZETTO, 2009; RODRIGUES, 2006).

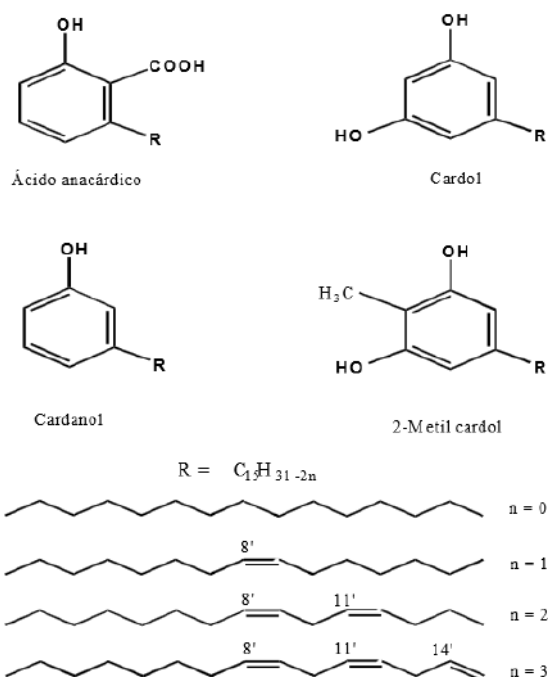
O radical R mostrado na Figura 3.8, representa uma cadeia longa alifática, a qual pode ser saturada ou insaturada. No caso desta última, pode ocorrer de uma a três insaturações na cadeia carbônica lateral, sendo que a primeira ligação olefínica ocorre no carbono 8.

Na tabela 3.3, encontram-se as composições médias dos constituintes do LCC (RODRIGUES, 2006).

**Tabela 3.3:** Composição dos componentes fenólicos do LCC natural obtida por cromatografia em camada delgada e espectrometria de massas (RODRIGUES, 2006).

Constituinte	Ácido anacárdico %	Cardanol %	Cardol %	2-metil cardol %
saturado	2,2 - 3,0	3,9 - 4,4	0,2 - 2,7	0,9 - 1,3
monoeno (8')	25,0 - 33,3	21,6 - 32,2	8,4 - 15,2	16,3 - 25,3
dieno (8',11')	17,8 - 32,1	15,4 - 18,2	24,2 - 28,9	20,6 - 24,4
trieno (8',11',14')	36,3 - 50,4	45,2 - 59,0	36,5 - 67,2	49,8 - 62,2

Nota-se que o trieno está presente em maior proporção, enquanto o saturado é o menos presente. Já o monoeno está presente em maiores proporções no ácido anacárdico e cardanol, e em menores no cardol e 2-metil cardol. Além disso, as duplas ligações ocorrem nas posições carbônicas 8, 11 e 14 (RODRIGUES, 2006).

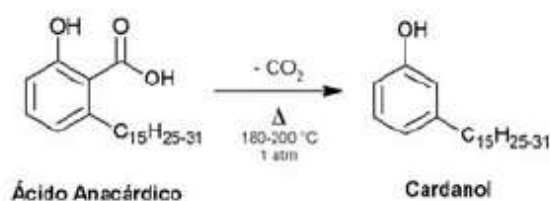


**Figura 3.8:** Principais constituintes do LCC (RODRIGUES, 2006).

### 3.5.3- Obtenção do LCC

Esse subproduto pode ser obtido por meio de processos diversos, como a extração a frio por prensas; a extração por solventes (KUMAR, 2002); o processo térmico-mecânico onde o LCC quente é usado para aquecer as castanhas *in natura* a aproximadamente 190°C, ocorrendo o rompimento da casca externa e liberação dos alquilfenóis presentes no mesocarpo (casca porosa), seguido de remoção da casca interna, permitindo a obtenção das amêndoas e, ainda, a extração supercrítica com CO<sub>2</sub> (PATEL, 2006).

A altas temperaturas (180°C), o ácido anacárdico sofre descarboxilação a cardanol, dando origem ao LCC técnico (MAZZETTO, 2009). A reação está esquematizada na Figura 3.9.



**Figura 3.9:** Processo de descarboxilação do ácido anacárdico (MAZZETTO, 2009).

Após análises das composições químicas dos LCC natural e técnico, notou-se uma grande diferença na composição de ácido anacárdico e cardanol, como pode ser constatado pela Tabela 3.4 (GEDAM, 1986).

**Tabela 3.4:** Composições químicas dos LCC natural e técnico (MAZZETTO, 2009).

Componentes Fenólicos*	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	---	0,34 – 21,63

Na Tabela 3.4 nota-se que o LCC natural apresenta grande quantidade de ácido anacárdico e ausência de material polimérico, enquanto que o LCC técnico contém elevada proporção de cardanol e presença de material polimérico. Isso corrobora para a reação de descarboxilação, uma vez que o alto percentual de ácido anacárdico presente no LCC natural é convertido em cardanol a altas temperaturas, as quais também contribuem para formação de macromoléculas poliméricas.

No Brasil, a recuperação das amêndoas é exclusivamente realizada para fins alimentícios, logo, o processo empregado é o térmico-mecânico, o que acarreta na obtenção do LCC técnico (MAZZETTO, 2009; OLIVEIRA, 2007).

### 3.6- Métodos analíticos de caracterização

A utilização de diferentes métodos analíticos permite a elucidação das estruturas moleculares presentes nas substâncias analisadas. As técnicas quando usadas em conjunto possibilitam maior compreensão dessas estruturas. O desenvolvimento de técnicas estatísticas e matemáticas, aliado ao desenvolvimento indispensável de



sistemas computacionais, tem acompanhado a evolução dos métodos analíticos, possibilitando o tratamento de grande quantidade de dados (LÔBO, 2009; NASCIMENTO, 2012).

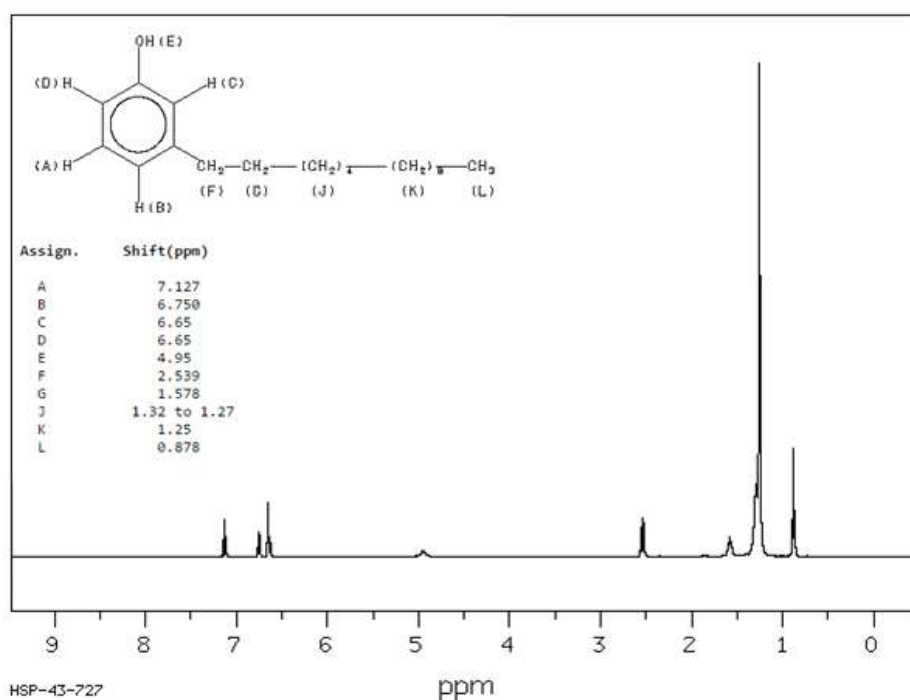
### 3.6.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é um método espectroscópico versátil e um dos mais poderosos para elucidar a estrutura de compostos químicos. Esta técnica é adequada para o estudo de compostos contendo elementos com um núcleo magnético, ou seja, núcleos com número atômico e de massa ímpares que possuem número de spin diferente de zero (SHRIVER, 2008).

A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin, permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis (DONOSO, 2003; SILVA, 2013). Assim, ao submeter a amostra a um campo magnético intenso (a partir da excitação com radio-frequência específica) os núcleos de hidrogênio (H) e carbono (C), que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a radiofrequência aplicada a esta amostra, que absorve a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. Registra-se então um espectro de radiofrequência versus absorção. Um composto de referência comum para o espectro de RMN de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) é o tetrametilsilano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , abreviado como TMS, uma vez que possui hidrogênios equivalentes em sua estrutura e corresponde ao sinal em 0 ppm.

Dessa forma, o espectro gerado pela técnica permite visualizar bandas características da amostra, o que possibilita a comparação entre diferentes compostos a fim de descobrir suas diferenças e semelhanças estruturais.

A Figura 3.10 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do cardanol hidrogenado (SDBS, 2015). Ao analisar o espectro, nota-se que em 0,878 ppm há um sinal referente aos hidrogênios do grupo metila terminal da cadeia carbônica lateral; entre 1,25 e 1,32 ppm há sinais dos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática lateral; em 1,578 ppm existe um sinal relativo aos hidrogênios ligados ao carbono próximo ao anel benzênico, ou seja, hidrogênios  $\beta$ ; o sinal relacionado aos prótons ligados ao anel ocorre em 2,539 ppm, hidrogênios  $\alpha$ ; em 4,95 ppm é o sinal do deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila; os hidrogênios em posições orto saem em 6,65 ppm; o sinal referente ao hidrogênio em posição para é em 6,75 ppm; e por último o hidrogênio em posição meta em 7,127 ppm.



**Figura 3.10:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do cardanol hidrogenado (SDBS, 2015).

### 3.6.2-Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho compreende a faixa de radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm<sup>-1</sup>. Usualmente é dividido em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR) conforme mostra a Tabela 3.5 (SKOOG, 2002).

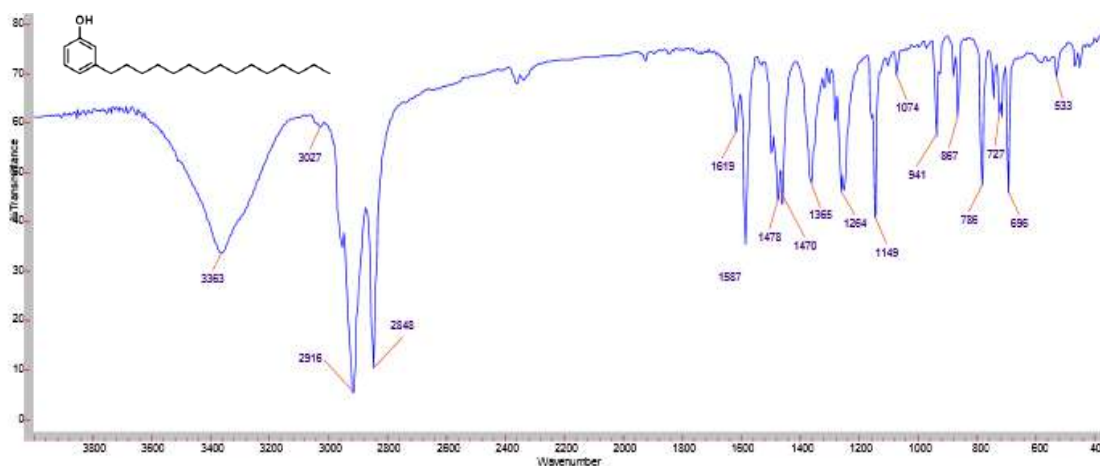
**Tabela 3.5:** Divisão das regiões espectrais do infravermelho (SKOOG, 2002).

Região	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda (nm)
NIR	12800 – 4000	780 – 2500
MIR	4000 – 400	2500 – 5000
FIR	400 – 10	5000 – 100.000

Para que haja absorção da radiação infravermelha é necessário que a molécula apresente variações no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações o campo elétrico alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Moléculas homonucleares como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub> não sofrem variações

efetivas no momento de dipolo durante a vibração e rotação e, conseqüentemente, não absorvem na região do infravermelho. Ao contrário, moléculas diatômicas heteronucleares (HCl, CO, entre outras) apresentam modos vibracionais de absorção ativos no infravermelho (SKOOG, 2002).

O espectro de infravermelho do cardanol hidrogenado obtido da literatura (SOARES, 2013) é apresentado na Figura 3.11. A análise do espectro de FTIR permite a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em  $3363\text{ cm}^{-1}$ ; bandas em  $2916$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$ ; atribuídas a deformação axial de ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ ; bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em  $1587\text{ cm}^{-1}$ ; uma banda em  $1264\text{ cm}^{-1}$  associada à deformação axial de ligação C-O do fenol; o aparecimento do sinal relativo a deformação axial C-H de carbono  $\text{sp}^2$  do anel aromático a  $3027\text{ cm}^{-1}$ ; em  $696\text{ cm}^{-1}$  tem-se a deformação angular do O-H.



**Figura 3.11:** Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado (SOARES, 2013).

### 3.6.3-Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

Essa técnica termoanalítica permite acompanhar o ganho ou perda de massa em função do tempo ou temperatura, enquanto que a termogravimetria derivada é um arranjo matemático em que a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Logo, a DTG é a derivada primeira da TGA (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A temperatura pode se manter constante ao longo do tempo de análise, pode variar de forma constante ou essa variação pode ser programada no aparelho. A curva gerada pelo equipamento permite saber a quantidade de água e produtos voláteis presentes na amostra. A curva de DTG é de mais fácil observação do que a de TGA na

maioria das vezes, pois permite a identificação dos eventos (picos), os quais seriam difíceis de visualizar na curva de TGA.

Algumas das aplicações da termogravimetria são: composição de mistura complexa, ou seja, determinação do teor de voláteis e cargas em materiais poliméricos; umidade, voláteis e teor de resíduos em materiais inorgânicos (SILVA, 2013).

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a se decompor, adquirem composição química fixa, definida e constante, podendo-se também acompanhar reações como desidratação, oxidação, combustão, etc. (SILVA, 2013).

## CAPÍTULO 4 - PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Os estudos de prospecção tecnológica fazem uso de métodos sistemáticos de mapeamento de informações e de inovações científicas e tecnológicas, de modo a antecipar o entendimento das potencialidades, características e evolução de um determinado assunto de interesse.

Para a pesquisa de prospecção tecnológica foi utilizada a base de dados *Web of Science* de modo a avaliar as publicações relativas a inibidores de corrosão. As palavras-chave utilizadas e a estratégia de pesquisa empregada são mostradas na Tabela 4.1. Inicialmente, foi adotada a estratégia de excluir os artigos que abordassem ensaios eletroquímicos, já que o interesse se concentrou em ensaios de perda de massa.

Um total de 60 artigos foi selecionado após exclusão dos trabalhos fora do escopo, e foram classificados de acordo com o ano de publicação, país, fonte do princípio ativo avaliado como inibidor, o tempo de imersão e a temperatura dos ensaios de perda de massa (APÊNDICE A1).

**Tabela 4.1:** Estratégias usadas na pesquisa (Elaboração Própria).

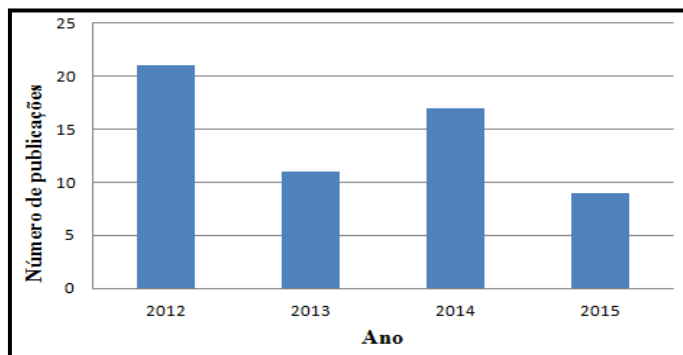
<b>Critérios da pesquisa</b>	<b>Resultados</b>
Title = (Corros* and inhib* and acid* and (friendly or green))	60
Artigos	
Últimos 3 anos	
Restringindo para as áreas de: Electrochemistry or Metallurgy Metallurgical Engineering or Chemistry or Material Science or engineering	

### 4.1- Classificação dos artigos científicos

#### 4.1.1- Evolução do número de publicações

A pesquisa mostrou que nos últimos três anos foi publicado um número considerável de trabalhos na área de desenvolvimento de inibidores eco-amigáveis (Figura 4.1). Isso está relacionado a crescente preocupação com o meio ambiente, associado a possibilidade de substituição dos inibidores convencionais oriundos da petroquímica por produtos "verdes". No entanto, para essa substituição ser viável, esses inibidores devem apresentar um real potencial de proteção dos materiais, por isso existem pesquisas acerca de inúmeras fontes naturais. Esses inibidores, além de

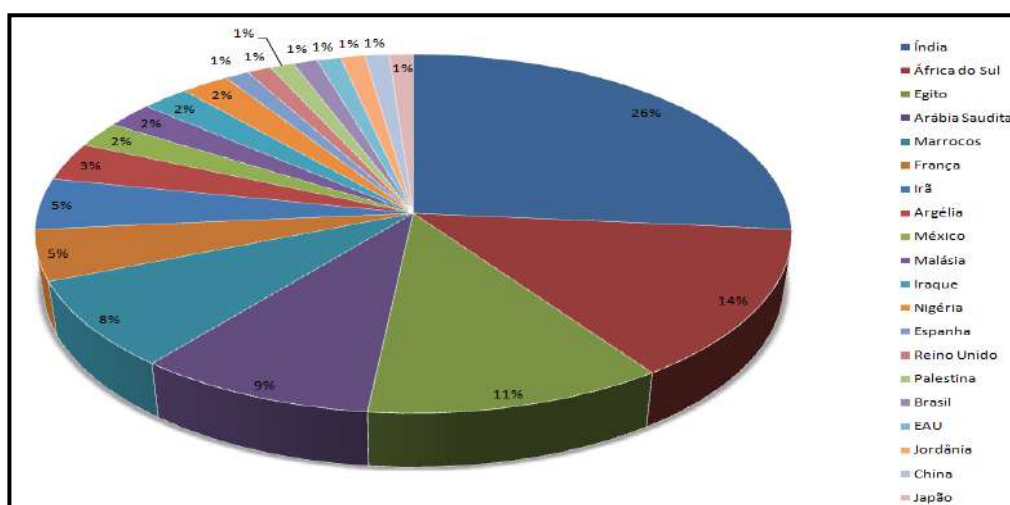
reduzirem as dependências em relação as oscilações de preços da indústria de óleo e gás, constituem uma alternativa barata por serem oriundos, geralmente, de fontes residuais.



**Figura 4.1:** Número de publicações por ano (Elaboração própria a partir de dados do *Web of Science*).

#### 4.1.2- Países publicantes

Três países se destacaram no número de publicações, representando juntos mais da metade do número total de artigos. Esses países são Índia, África do sul e Egito, como mostra a Figura 4.2. Além disso, observou-se que muitos trabalhos foram parcerias entre faculdades da Índia e da África do sul (VERMA, 2013; SINGH, 2012), e de todos os artigos, 50% eram provenientes de países do continente asiático. Tal fato pode ser atribuído a diversidade de fontes naturais, como folhas e frutos, os quais podem ser usados como fontes de inibidores, e que estão presentes nesses países.

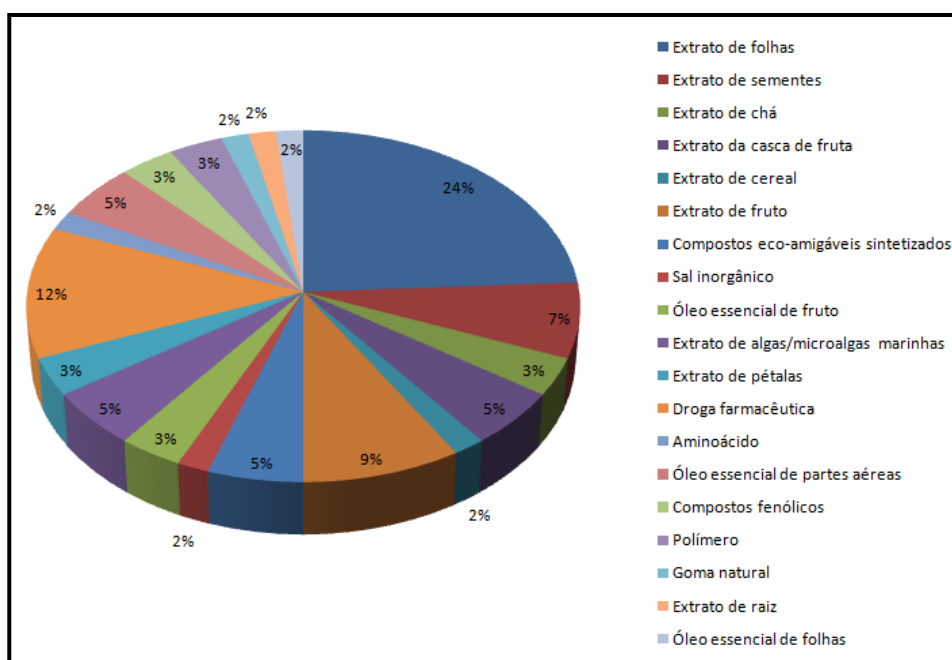


**Figura 4.2:** Países publicantes dos artigos selecionados (Elaboração própria a partir de dados do *Web of Science*).

### 4.1.3-Quanto a matéria prima utilizada

Os artigos também foram analisados quanto ao tipo de fonte de compostos com potencial para emprego como inibidores de corrosão. A maior parte dos trabalhos (24%) utiliza extratos de folhas (VICTORIA, 2015; FOUUDA, 2014), e o segundo maior uso (12%) é em drogas farmacêuticas (HAMEED, 2014; MATAD, 2014). Os demais artigos usam fontes diversas de obtenção de inibidores (Figura 4.3).

Em alguns trabalhos são estudados o uso de substâncias isoladas e em outros, misturas de compostos presentes no produto bruto (VICTORIA, 2015; BOUMHARA, 2014). Foi, ainda, analisada a aplicação de técnicas cromatográficas em produtos naturais cujos constituintes eram desconhecidos.



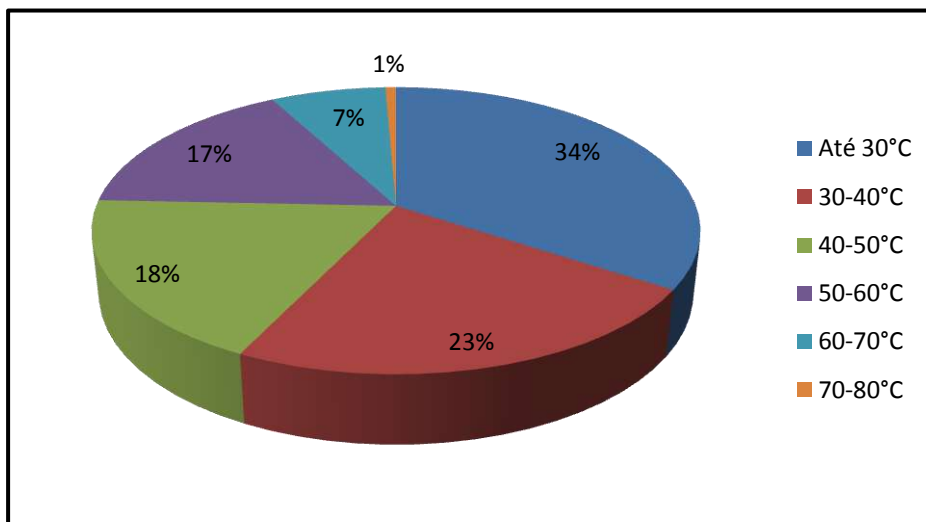
**Figura 4.3:** Fontes inibidoras usadas nos artigos selecionados (Elaboração própria a partir de dados do *Web of Science*).

### 4.1.4-Parâmetros estudados

#### 4.1.4.1- Temperatura

As temperaturas dos ensaios de perda de massa foram agrupadas em faixas como mostra a Figura 4.4. Cerca de 56% dos trabalhos realizou ensaios em mais de uma temperatura a fim de avaliar o efeito desta sobre o potencial de inibição. Observa-se que 57% das publicações realizou ensaios até 40°C, e apenas 8% usou temperaturas acima de 60°C (BOUMHARA, 2014; VERMA, 2013). Devido ao pequeno número de

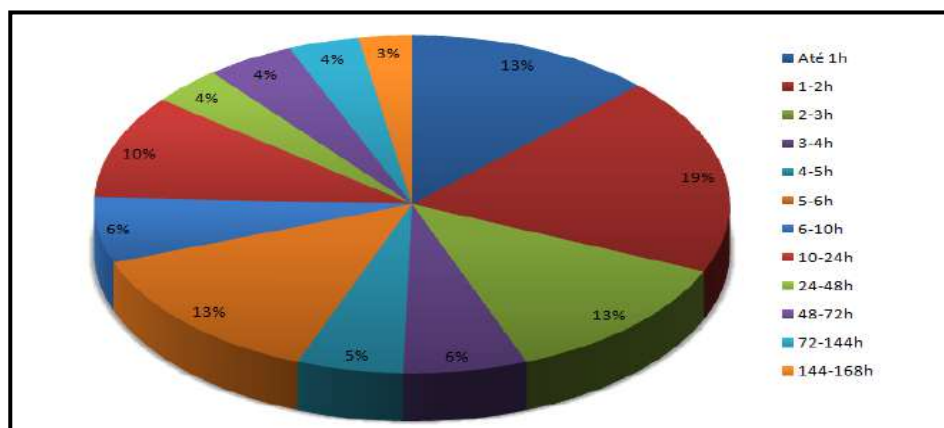
trabalhos em temperaturas mais elevadas, optou-se por realizar os ensaios de perda de massa deste trabalho a 60 e 80°C.



**Figura 4.4:** Temperaturas dos ensaios gravimétricos usadas nas publicações (Elaboração própria a partir de dados do *Web of Science*).

#### 4.1.4.2- Tempo de imersão

Os trabalhos que utilizaram ensaios de perda de massa foram analisados quanto ao tempo de imersão empregado, como mostra a Figura 4.5. A maior parte dos trabalhos (56%) realizou ensaios com até 5 horas de imersão dos corpos de prova (VICTORIA, 2015; SAADAWY, 2015), e apenas 7% utilizou tempos maiores que 72 horas (UMOREN, 2015; OGUZIE, 2012). Em relação ao total de publicações, cerca de 87% manteve os aços imersos por um tempo de até 24h no meio corrosivo. Este parâmetro foi decisivo na escolha do tempo de imersão utilizado neste trabalho, sendo selecionado o tempo de 24h de ensaio para as duas temperaturas (60° e 80°C).

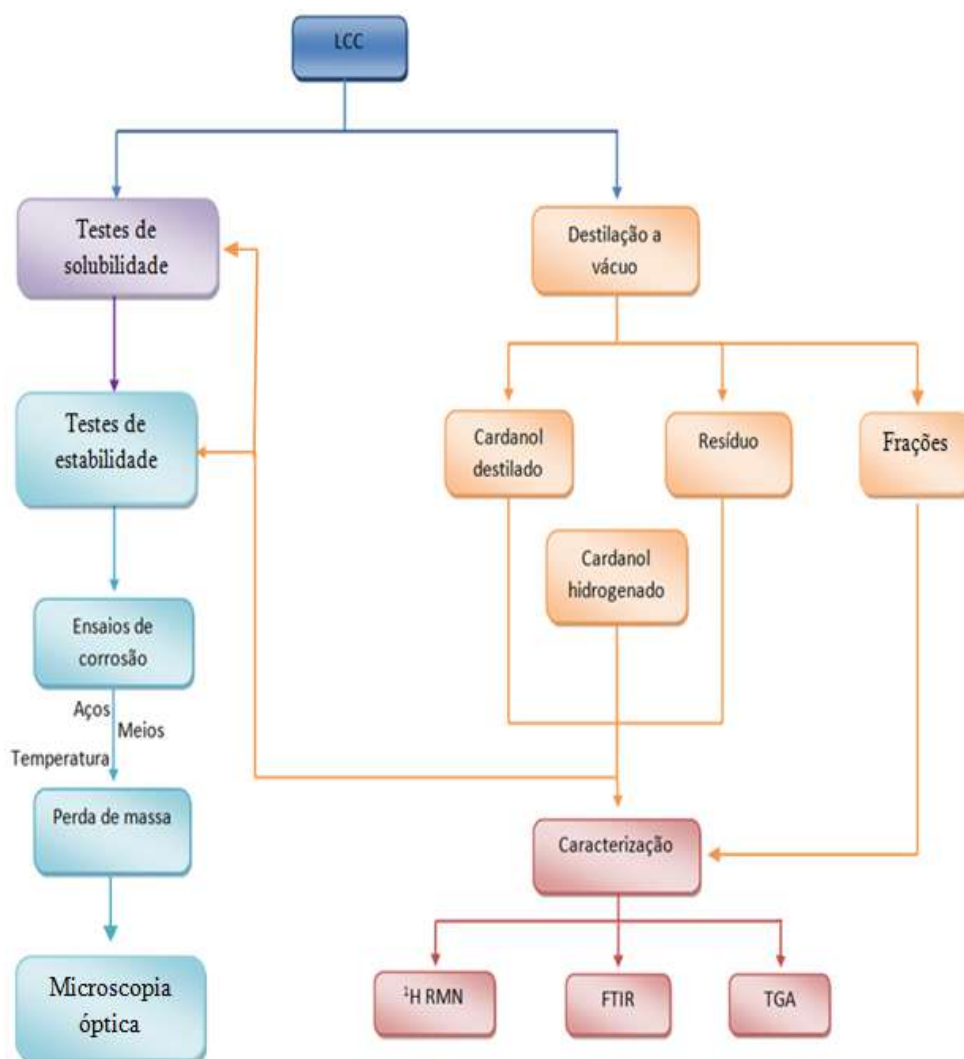


**Figura 4.5:** Tempo de imersão dos ensaios gravimétricos usados nas publicações (Elaboração própria a partir de dados do *Web of Science*).



## CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia empregada no presente trabalho (Figura 5.1) envolveu o desenvolvimento de formulações inibidoras a partir do líquido da casca da castanha de caju (LCC técnico), do resíduo de destilação do produto bruto, do cardanol destilado e cardanol hidrogenado. O potencial dessas formulações foi avaliado em ensaios de perda de massa.



**Figura 5.1:** Diagrama de blocos das etapas envolvidas na elaboração do trabalho.

## 5.1-Materiais

### 5.1.1-Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão especificados na Tabela 5.1, em ordem alfabética.

**Tabela 5.1:** Especificação dos reagentes.

Reagentes	Marca	Grau de pureza/Concentração
Acetona	VETEC Química Fina Ltda	99,5%
Ácido acético	VETEC Química Fina Ltda	99,7%
Ácido clorídrico	VETEC Química Fina Ltda	32,0%
Ácido fórmico	VETEC Química Fina Ltda	85,0%
Ácido nítrico (Solução)	VETEC Química Fina Ltda	10% e 25%
Álcool isoamílico	VETEC Química Fina Ltda	98,5%
Álcool propílico	VETEC Química Fina Ltda	99,5%
Bifluoreto de amônio	VETEC Química Fina Ltda	95,0%
Etilenoglicol monobutil éter (Butilglicol)	VETEC Química Fina Ltda	99,0%
Cardanol destilado	-	-
Cardanol hidrogenado	SIGMA-ALDRICH Chemistry	90,0%
Ciclohexanona	VETEC Química Fina Ltda	99,0%
EDTA (Solução)	VETEC Química Fina Ltda	40,0%
Etanol	VETEC Química Fina Ltda	95,0%
Glicerina	Hemafarma	1ml/ml
LCC	-	-
Renex 150	OXITENO	-
Sapólio	SANY	-
Solução de Clark	-	HCl (conc.) + 50g/L SnCl <sub>2</sub> + 20 g/L SbCl <sub>3</sub>

Nos ensaios de corrosão foram usados corpos de prova dos aços com dimensões aproximadas de 8x20x5cm com orifício central para posicionamento no suporte de Teflon, conforme Figura 5.2. Nos experimentos foram utilizados dois aços, o de baixo carbono e o inoxidável 13%Cr. As composições de tais aços constam na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Composição química dos aços carbono e inoxidável (NASCIMENTO,2012).

Tipo de aço	Composição química (%)								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Baixo carbono	0,280	1,220	0,280	0,016	0,002	0,000	0,010	0,110	-
Cr13	0,13	0,71	0,32	0,021	0,001	14,03	0,12	0,001	0,005



**Figura 5.2:** Corpos de prova utilizados nos ensaios.

### 5.1.2-Equipamentos

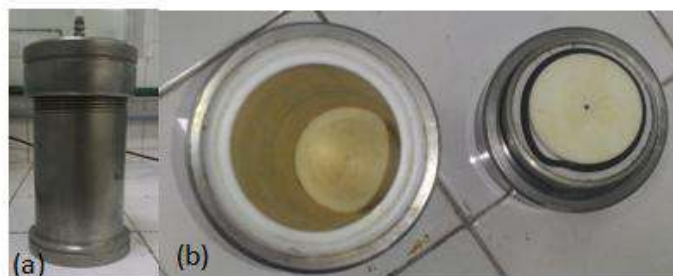
Além das vidrarias e equipamentos usualmente utilizados em laboratório, também foram usados:

- Autoclave cilíndrica fabricada em aço inoxidável 316 revestida internamente com teflon (Figura 5.3);
- Balança analítica Metler Toledo AE 163, com precisão de 0,1mg;
- Estufa rotativa Rollen Oven FANN (Figura 5.4), modelo 704ES com 4 rolos, 115V;
- Lixadeira Politriz motorizada modelo AROPOL 2V, Arotec;
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic, 0-150 mm de medição;
- Ultrassom (banho) MAXSONIC, modelo D-409XA,110V;
- Stereo microscópio com zoom, modelo STNPRO-T;
- Espectrômetro de  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz) operando nas seguintes condições: temperatura ambiente, tempo de aquisição 1,8s, sequência de pulso S2PULL, número de scans 32<sup>3</sup>;
- Analisador termogravimétrico (TGA) da TA Instruments, modelo Q500 TGA<sup>4</sup>;

<sup>3</sup> IQ/UFF

<sup>4</sup> IMA/UFRJ

- Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FT – IR Spectrometer com varredura de  $4.000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ , n° de *scans* de 5, resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e acessório de reflectância total atenuada (ATR)<sup>5</sup>.



**Figura 5.3:** Autoclave cilíndrica: parte externa (a); partes internas em teflon (b).



**Figura 5.4:** (a) Estufa de rolos; (b) parte interna mais detalhada.

## 5.2- Procedimento experimental

### 5.2.1- Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido

O primeiro experimento realizado teve como objetivo verificar a possibilidade de aplicação direta do LCC no fluido ácido, sem a necessidade de formulação. Para isso, foi utilizado um tensoativo etoxilado, Renex 150, a fim de melhorar as interações do produto com o meio aquoso.

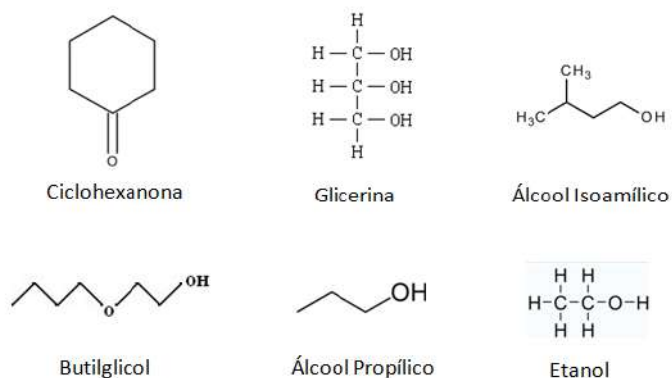
O teste foi realizado em balões volumétricos contendo solução de ácido clorídrico 15%, tensoativo e 0,1% de LCC. Foram utilizados 10 balões volumétricos, variando a concentração de tensoativo de 0,03% (menor concentração em massa possível de ser obtida em pipeta Pasteur correspondente a uma gota) a 0,27% a fim de verificar sua influência na solubilidade do produto fenólico viscoso.

---

<sup>5</sup> LCQ: Laboratório de Caracterização Química de Métodos Especiais – EQ/UFRJ.

### 5.2.2- Influência do tipo de solvente orgânico na solubilidade do LCC

Neste segundo teste, foi avaliada a interação do LCC com solventes orgânicos. Os solventes selecionados estão representados na Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Solventes orgânicos avaliados.

O LCC foi combinado com cada um dos seis solventes da Figura 5.5, na proporção 1:1 em tubos de ensaio, e a estabilidade das misturas foi verificada após 24 horas de repouso.

Posteriormente, a estabilização das misturas (LCC + solvente) em fluido ácido foi avaliada pela transferência de cerca de 0,05g da mistura para balão volumétrico de 25ml contendo solução de ácido clorídrico 15%. Os balões foram colocados em banho de ultrassom por 20 minutos a fim de proporcionar maior interação entre as fases.

### 5.2.3- Preparo das formulações contendo LCC, cardanol destilado e cardanol hidrogenado

Essa foi a última etapa de formulação, que consistiu na combinação dois a dois dos três solventes que apresentaram os melhores desempenhos no teste anterior. Uma alíquota de aproximadamente 0,05g de mistura de LCC ou cardanol destilado ou cardanol hidrogenado + solvente A + solvente B na proporção 1:1:1 foi adicionada em balões volumétricos contendo solução ácida, e os mesmos foram mantidos em aparelho de ultrassom por 20 minutos.

A estabilidade dos sistemas foi verificada após 24 horas. As formulações selecionadas foram então preparadas em maiores quantidades a fim de atender aos ensaios de perda de massa. As quantidades adequadas das misturas foram agitadas com

agitador magnético e transferidas para frasco âmbar após completa solubilização (Figura 5.6).



**Figura 5.6:** Frasco âmbar com formulação inibidora.

#### 5.2.4-Destilação do LCC e obtenção do resíduo

O LCC foi destilado a fim de se obter o resíduo e a partir deste preparar formulações para os ensaios de perda de massa. Foram realizadas três destilações do LCC. Na primeira pesou-se uma massa de cerca de 150,0g do produto bruto de 2008, codificada como LCCBR, em balão de fundo redondo de 500ml com coluna de destilação de 38cm. Na segunda destilação também utilizou-se aproximadamente 150,0g do mesmo material e pérolas de vidro foram adicionadas ao balão. A última destilação usou uma amostra de LCC de 2010, codificada como LCCVE, e uma coluna de destilação de 29cm (Figura 5.7). As destilações foram conduzidas a pressão reduzida na temperatura na faixa de 250 a 350°C.



**Figura 5.7:** Aparelhagem de destilação: (a) Balão na manta de aquecimento; (b) Coluna de destilação e condensador; (c) Termômetro.

Ao final do processo de destilação, foi obtido o resíduo, o qual foi vertido para um béquer, e a partir deste foram feitas as formulações empregando os mesmos solventes orgânicos que apresentaram bom desempenho para os demais princípios ativos. Foram preparadas formulações com três combinações de solventes nas proporções 1:1:1, 1:1.5:1.5, e 1:2:2, em tubos de ensaio. Apenas as formulações na proporção 1:2:2 foram estáveis, e portanto, selecionadas para os testes de perda de massa.

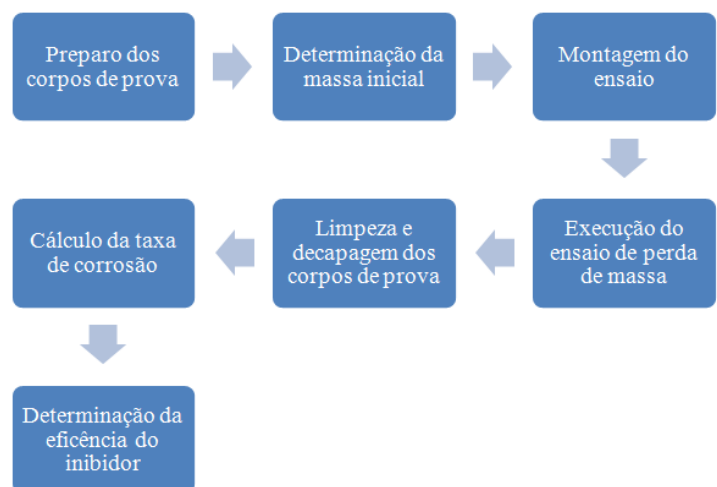
### 5.2.5- Ensaios de Corrosão em meios orgânico e inorgânico

Os ensaios estáticos de corrosão foram conduzidos de acordo com as normas ASTM G 1:1990 (2011) – “Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens” e ASTM G 31:1972 (2004) - “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”.

Os ensaios estáticos foram realizados em duplicata em estufa de rolos, nas temperaturas de 60°C e 80°C, durante 24 horas, com relação volume/área nas autoclaves de aproximadamente 20mL/cm<sup>2</sup>. Foram, ainda, avaliados dois tipos de materiais, aços baixo carbono e inoxidável, em dois fluidos ácidos, orgânico e inorgânico (Tabela 5.3).

#### 5.2.5.1- Procedimento geral

As etapas dos ensaios de corrosão, conforme as normas referenciadas no subitem anterior, encontram-se descritas na figura 5.8.



**Figura 5.8:** Diagrama esquemático das etapas do ensaio de corrosão.

### **5.2.5.2-Preparo e limpeza dos corpos de prova**

Os corpos de prova (CP) dos aços carbono e inoxidável foram preparados 24 horas antes da realização dos ensaios. Inicialmente foram polidos com lixas de granulometria 200, e em seguida de granulometria 400. Após o processo de polimento, os corpos de prova foram identificados e mantidos em dessecador. Durante a montagem do ensaio, os corpos foram lixados a seco, com folha de lixa de granulometria 600. Em seguida, com auxílio de um paquímetro os corpos foram medidos quanto ao comprimento, largura e espessura.

Após polimento e medição, os corpos de prova foram limpos para eliminar os produtos de corrosão, extremamente aderentes à superfície metálica, ou aqueles formados durante o lixamento, ou provenientes do metal ativo e da água de lixamento. Os óxidos formados durante o lixamento apresentam partículas físico-quimicamente diferentes da película passiva não oferecendo características protetoras e, portanto, devem ser eliminadas. Após o lixamento os corpos de aço carbono foram desengordurados com água destilada, álcool e acetona e mantidos em banho ultrassom por 10 minutos, e finalmente, secos com ar quente.

Após o lixamento, os corpos de aço inoxidável também foram desengordurados com água destilada, álcool e acetona. No entanto, estes possuem elevada capacidade de auto-passivação e a superfície decapada tem elevada atividade não apresentando resistência a corrosão. Assim, para sua proteção deve ser formada uma película contínua mantendo o aço em solução de ácido nítrico 25% por 5 minutos. Em seguida, os mesmos foram lavados em água corrente, água destilada, álcool, acetona e secos com ar quente.

Por último, os corpos foram pesados em balança analítica e colocados em suporte de teflon. A Figura 5.9 mostra uma parte da planilha onde foram registradas as medidas e massas dos corpos de prova.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO			
ESCOLA DE QUÍMICA			
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ORGÂNICOS			
<b>Perda de Massa</b>			
<b>Método ASTM G1-03</b>			
Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens			
DADOS EXPERIMENTAIS			
Ensaio:	Formulação orgânica	Data:	02/02/2015
Inibidor:	C1	Nº:	LC18
Concentração	1%	Tempo (h):	24
Densidade	-	Temp. (°C):	80
MEDIDAS DOS CORPOS DE PROVA			
<b>MASSA</b>		Unidade de medida: gramas	
Aço	P110		13%Cr
Pesagem	CP1	CP2	CP1 CP2
1	5,5579	5,6235	5,7561 3,7564
2	5,5580	5,6235	5,7559 3,7560
3	5,5580	5,6238	5,7558 3,7561
Média	5,5580	5,6236	5,7558 3,7562
<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>		Unidade de medida: mm	
Aço	P110		13%Cr
Medidas			
Largura	7,87	7,87	8,08 6,66
Comprimento	19,57	19,59	19,30 18,79
Espessura	4,76	4,82	5,00 4,16
Furo	3,00		
Área	5,5912	5,5892	5,7155 4,4789

Figura 5.9: Informações dos corpos de prova.

### 5.2.5.3- Preparo das soluções ácidas com inibidores

Os fluidos ácidos orgânico e inorgânico foram preparados de 2 a 3 dias antes dos ensaios, em balões volumétricos de 500mL, assim como as formulações inibidoras. A Tabela 5.3 apresenta as composições dos fluidos orgânico e inorgânico, respectivamente.

Tabela 5.3: Composição dos fluidos ácidos.

Fluido orgânico (% m/v)	Fluido Inorgânico (% v/v)
Ácido acético (5,35%)	Ácido clorídrico (15%)
Ácido fórmico (8,37%)	Butilglicol (10%)
Bifluoreto de amônio (1,59%)	EDTA (1,5%)
Butilglicol (9,4%)	Inibidor (2%)
Inibidor (1%)	

### 5.2.5.4- Montagem do Ensaio Estático

Os suportes contendo os corpos de prova (Figura 5.10 (a)) foram colocados em autoclaves confeccionadas em aço inox 316 e revestidas internamente com teflon (Figura 5.10 (b)). Foram adicionados à autoclave, 250 mL de solução teste (Figura 5.10 (b)). A autoclave foi fechada e colocada em estufa de rolos na temperatura de ensaio

(60°C ou 80°C). Após o tempo de ensaio as autoclaves foram retiradas da estufa, resfriadas em água corrente até que fosse possível sua abertura em segurança. Os corpos de prova foram removidos, lavados com água destilada, rinsados com álcool e acetona, secos e pesados. Essa primeira pesagem após o ensaio de corrosão constitui o chamado ponto zero. Após essa pesagem, foram realizadas análises de microscopias ópticas para avaliação da morfologia de corrosão (pites ou uniforme).



**Figura 5.10:** Montagem do ensaio na autoclave: (a) CP's na base de teflon; (b) autoclaves e soluções teste.

#### 5.2.5.5- Cálculo da perda de massa

A intensidade do processo corrosivo é expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milésimos de polegada ao ano (mpy), milímetros por ano (mm/y) ou outra unidade desejada, conforme indicação da norma ASTM G1-03. O cálculo é baseado na área inicial total da superfície do corpo de prova e da massa perdida durante o ensaio, conforme equação 5.1.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K*W)}{(A*T*\rho)} \quad (5.1)$$

Onde:

K= uma constante (para mpy=3.45\*10<sup>6</sup>; para mm/y=8.76\*10<sup>4</sup>);

W= perda de massa, em gramas;

A= área do corpo de prova, em cm<sup>2</sup>;

T= tempo de exposição, em horas;

ρ= densidade do aço, em g/cm<sup>3</sup>.

Os corpos de prova passaram pelo processo de decapagem logo após determinação do ponto zero. Para o aço carbono, a decapagem foi em solução de Clark por 5 segundos, seguido de água destilada e acetona. O corpo de prova foi então seco em ar quente e pesado em balança analítica de quatro casas decimais.

Para o aço inoxidável, foi feita imersão em solução de ácido nítrico 10% por 5 segundos, seguido de lavagem com água destilada e acetona. O corpo de prova foi então seco e pesado em balança analítica.

Esse procedimento de imersão seguido de secagem e pesagem foi repetido por no mínimo 7 vezes ou até que se obtivesse peso constante. A Figura 5.11 mostra uma parte da planilha onde foram registradas as massas após cada processo de decapagem, e as perdas de massas calculadas.

PERDA DE MASSA				
Massa Final				
Aço	P110		13%Cr	
Imersões	CP1	CP2	CP1	CP2
1	3,6321	3,6808	4,6965	5,3430
2	3,6298	3,6788	4,6964	5,3427
3	3,6286	3,6782	4,6964	5,3427
4	3,6264	3,6781	4,6965	5,3427
5	3,6278	3,6774	4,6964	5,3427
6	3,6276	3,6774	4,6964	5,3427
7	3,6276	3,6768	4,6965	5,3427
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				

CALCULO DA PERDA DE MASSA				
Aço	P110		13%Cr	
Imersões	CP1	CP2	CP1	CP2
1	1,7452	2,1646	0,5763	0,6501
2	1,7475	2,1664	0,5764	0,6504
3	1,7487	2,1670	0,5764	0,6504
4	1,7489	2,1671	0,5763	0,6504
5	1,7495	2,1678	0,5764	0,6504
6	1,7497	2,1678	0,5764	0,6504
7	1,7497	2,1684	0,5763	0,6504
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
Perda de massa constante	1,7489	2,1678	0,5764	0,6504

Figura 5.11: Planilha com as massas após as decapagens e cálculo da perda de massa.

### 5.2.5.6- Eficiência do inibidor

Para o cálculo da eficiência do inibidor foram utilizadas as médias das taxas de corrosão dos ensaios em duplicatas sem inibidor (Branco) e com inibidor (Equação 5.2). A eficiência do inibidor foi calculada segunda a equação 5.3.

$$\% \text{ de corrosão do CP} = \frac{\text{Taxa de corrosão CP} * 100}{\text{Taxa de corrosão Branco}} \quad (5.2)$$

$$\text{Eficiência para CP} = 100 - \% \text{ de corrosão do CP} \quad (5.3)$$

### 5.3- Caracterizações espectroscópica e termogravimétrica

#### 5.3.1 - Análise de Infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas em Espectrômetro modelo Spectrum One FTIR Perkim Elmer com transformada de Fourier. A técnica utilizada foi a ATR (Reflectância Total Atenuada), n° de *scans* de 5, a temperatura de 20°C com varredura de 20 *scans* na faixa de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4,00 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.3.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear De Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H)

As amostras de LCCVE, cardanol hidrogenado, cardanol destilado, as frações de destilação e o resíduo, entre 10 a 15 mg, foram pesadas e dissolvidas em 0,6 a 0,8 mL de clorofórmio deuterado. Em seguida, foram transferidas para um tubo de 5 mm. Os resultados de RMN foram obtidos através do aparelho Varian UNITY-PLUS 7,05T (300 MHz para <sup>1</sup>H) operando nas seguintes condições de análise.

- Solvente: CDCl<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>
- Temperatura: 27°C
- Frequência de observação de H: 299,95 MHz
- Número de varreduras: 128
- Sequência de pulso: s2

Os dados obtidos foram tratados no software Mestre C utilizando a transformada de *Fourier*.

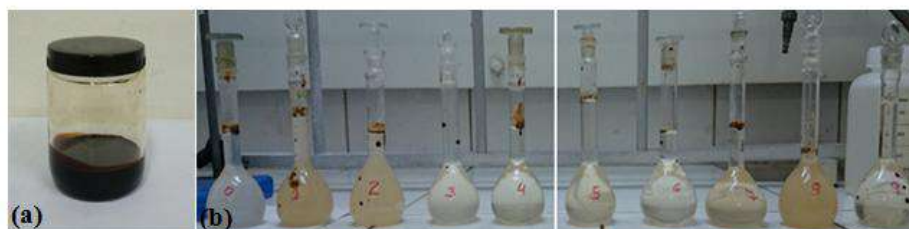
#### 5.3.3 - Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA) da TA Instruments, modelo Q500 TGA, no intervalo de 25 °C a 1000 °C, à razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 30 mL/min.

## CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1- Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido

Os experimentos relativos a estabilização do LCC no fluido ácido não foram efetivos para toda a faixa de tensoativo etoxilado, uma vez que o LCC é um líquido altamente viscoso (Figura 6.1 (a)) o que torna sua dispersão no fluido ácido difícil. Este fica aderido as paredes do balão, como pode ser observado na figura 6.1(b), onde 0 refere-se a ausência de tensoativo Renex 150, ou seja, somente o princípio ativo em meio ácido, e 9 representa a maior concentração de tensoativo (0,27%).



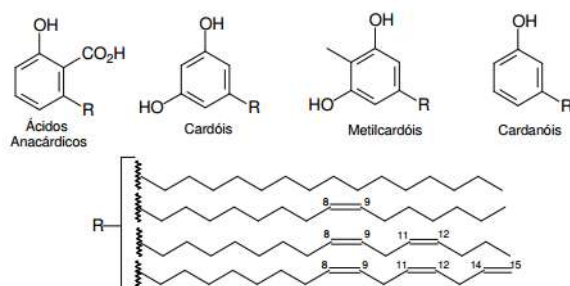
**Figura 6.1:** (a) Líquido da casca da castanha de caju; (b) Balões volumétricos com concentrações crescentes de tensoativo.

### 6.2- Influência do Tipo de Solvente Orgânico na Solubilidade

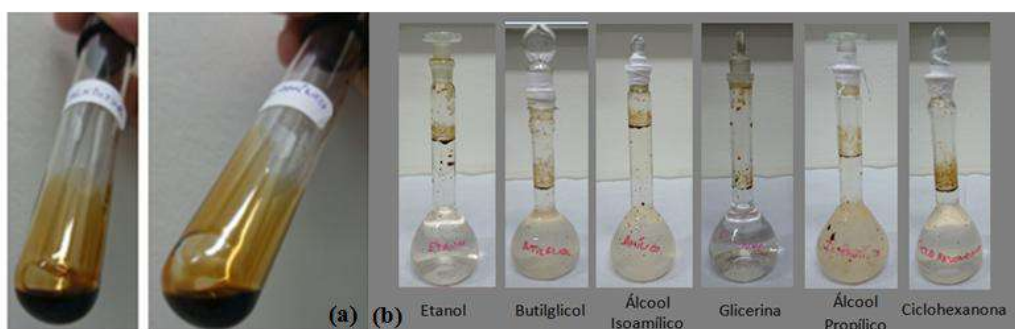
O tensoativo etoxilado não foi eficiente na dispersão do princípio ativo, logo, optou-se por não utilizá-lo. A segunda estratégia foi avaliar a influência de solventes orgânicos na solubilidade desse princípio ativo, e esses foram selecionados com base em suas estruturas polares e apolares.

Ao analisar os principais constituintes do LCC, nota-se que apresentam cadeia carbônica lateral extensa responsável pela apolaridade, enquanto que as hidroxilas presentes no anel aromático conferem certo caráter polar, conforme Figura 6.2.

Todos os seis solventes utilizados na solubilização do LCC foram aparentemente eficientes não sendo verificada a formação de precipitado (Figura 6.3 (a)). No entanto, ao se adicionar uma alíquota das soluções de LCC em balões volumétricos contendo fluido aquoso ácido, somente três solventes apresentaram desempenho satisfatório na manutenção da solubilização do LCC no meio (Figura 6.3(b)).



**Figura 6.2:** Principais constituintes do LCC (MAZZETTO, 2009).



**Figura 6.3:** (a) Tubos de ensaio contendo solvente e produto fenólico na proporção 1:1; (b) Ensaio de estabilidade em fluido ácido.

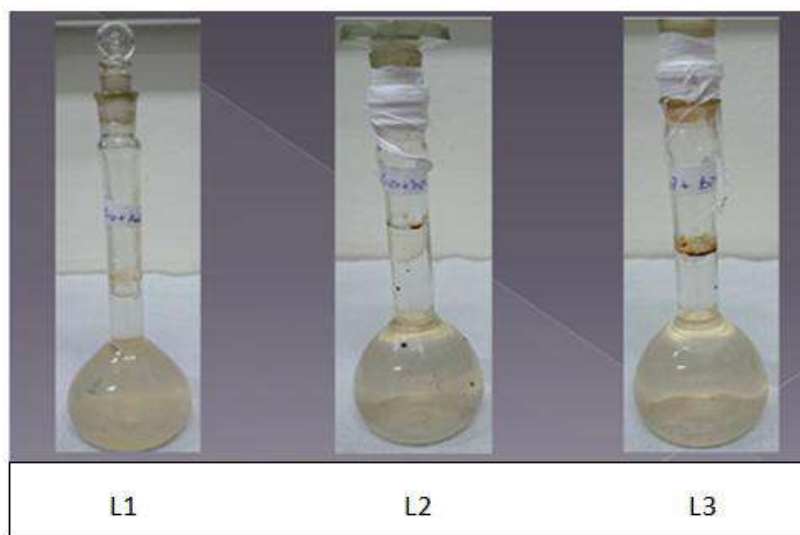
A glicerina apresentou o menor potencial como solvente do LCC, visto que não estabilizou o inibidor no fluido ácido, ficando o mesmo nas paredes do balão. O etanol também apresentou baixo poder de estabilização, assim como a ciclohexanona. No entanto, o butilglicol, o álcool isoamílico e o álcool propílico apresentaram maior estabilização do inibidor no fluido, como pode ser constatado pela coloração das soluções (Figura 6.3(b)).

### 6.3- Influência da combinação de solventes orgânicos na solubilidade/estabilidade do LCC

Os três solventes orgânicos que apresentaram os melhores desempenhos no teste anterior foram combinados. Essas misturas de solventes com LCC foram codificadas e constam na Tabela 6.1, assim como os resultados qualitativos após adição em fluido ácido (Figura 6.4).

**Tabela 6.1:** Especificações e Resultados das formulações de LCC.

<b>Código de identificação</b>	<b>Especificação</b>	<b>Resultados</b>
L1	LCC + Álcool Propílico + Álcool Isoamílico	Muito Solúvel
L2	LCC + Álcool Propílico + Butilglicol	Medianamente Solúvel
L3	LCC + Álcool Isoamílico + Butilglicol	Medianamente Solúvel



**Figura 6.4:** Testes de estabilidade em fluido ácido.

Nenhuma combinação dos solventes foi capaz de estabilizar completamente o LCC no fluido. No entanto, a mistura L1 proporcionou uma menor aderência do LCC nas paredes do balão volumétrico, enquanto que as demais misturas apresentaram desempenho inferior.

#### **6.4- Avaliação da interação do Cardanol destilado com as misturas de solventes**

Formulações usando cardanol destilado como princípio ativo, codificado como F2BR, foram preparadas utilizando as mesmas combinações de solventes dos ensaios com LCC. Esse cardanol foi obtido por destilação da amostra de LCCVE.

O cardanol destilado é muito menos viscoso e apresenta coloração mais clara que o LCC, como pode ser observado na Figura 6.5. A Tabela 6.2 apresenta as codificações das formulações de cardanol destilado com misturas de solventes orgânicos.



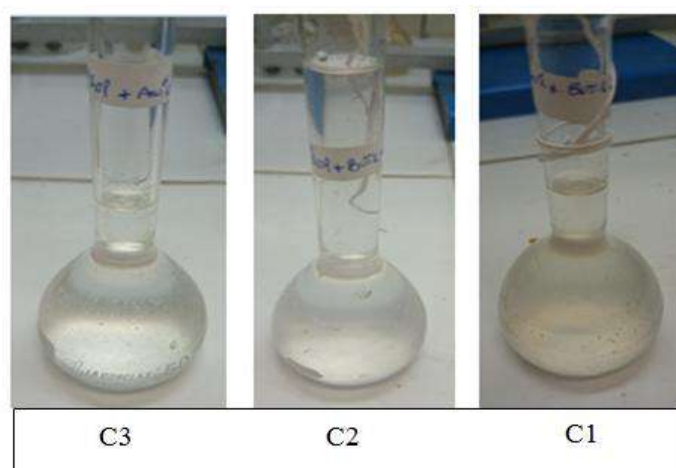
**Figura 6.5:** Cardanol destilado (F2BR).

**Tabela 6.2:** Especificações das formulações de cardanol destilado.

<b>Código de identificação</b>	<b>Especificação</b>
C1	Cardanol destilado + Álcool Isoamílico + Butilglicol
C2	Cardanol destilado + Álcool Propílico + Butilglicol
C3	Cardanol destilado + Álcool Propílico + Álcool Isoamílico

As soluções ácidas contendo a mistura de cardanol destilado e solventes orgânicos apresentaram coloração bastante clara, o que já seria esperado devido ao aspecto do princípio ativo (Figura 6.5). As misturas de solventes apresentaram bom desempenho na estabilização do cardanol destilado, porém as misturas de álcool propílico e butilglicol, e álcool isoamílico e butilglicol apresentaram os melhores resultados qualitativamente. Pode-se observar que esta última mistura apresentou coloração mais amarelada que as demais o que indica uma maior estabilidade do princípio ativo. As outras duas misturas permaneceram com a coloração da solução ácida, porém na mistura C3 houve aderência de material na parede do balão volumétrico. Dessa forma, somente duas misturas foram selecionadas para os ensaios de perda de massa.





**Figura 6.6:** Ensaio de estabilidade do cardanol destilado em fluido ácido.

### 6.5- Formulações de cardanol hidrogenado com misturas de solventes

O cardanol hidrogenado comercial (Figura 6.7) foi usado para preparar três formulações, conforme apresentado na Tabela 6.3. Todas as três combinações dos solventes foram eficientes na solubilização e estabilização desse princípio ativo no fluido ácido.



**Figura 6.7:** Cardanol hidrogenado.

**Tabela 6.3:** Especificações das formulações de cardanol hidrogenado.

Código de identificação	Especificação
CH1	Cardanol hidrogenado + Álcool Propílico + Álcool Isoamílico
CH2	Cardanol hidrogenado + Álcool Propílico + Butilglicol
CH3	Cardanol hidrogenado + Álcool Isoamílico + Butilglicol

### 6.6- Destilação do LCC e obtenção do resíduo

A primeira destilação, realizada a partir da amostra LCCBR ocorreu por cerca de três horas, porém a amostra ascendeu até a coluna, o que motivou uma segunda

destilação. Nesta, também realizada a partir da amostra LCCBR, após cerca de duas horas de aquecimento, foi recolhida uma fração a 65°C. Esta fração apresentou separação de fases após repouso. Como não era esperada uma fração a essa temperatura, optou-se por realizar uma nova destilação.

Nesta terceira tentativa, realizada a partir da amostra LCCVE, a primeira fração saiu na mesma temperatura de 65°C, a qual também separou em duas fases, sendo a fase superior mais escura (marrom escura), e a inferior mais clara (castanho claro). Essa destilação ocorreu em dois dias consecutivos, e no segundo dia foi colocada uma fita de aquecimento ao redor da coluna. Após uma hora iniciou-se a destilação da segunda fração, a 75°C. Esta fração apresentou coloração mais escura que o cardanol, e após repouso também separou em duas fases, sendo a superior muito similar a fase inferior da primeira fração, e a inferior amarela clara similar ao cardanol. A terceira fração destilou a 125°C após uma hora da fração superior ser recolhida. Na Tabela 6.4 estão as temperaturas e códigos das frações da terceira destilação.

**Tabela 6.4:** Informações das frações de destilação.

Fração	Código	Temperatura
Primeira	IL1VE	65°C
Segunda	IL2VE	75°C
Terceira	IL3VE	125°C
Resíduo	ILRVE	>200°C



**Figura 6.8:** Destilação: (a) Resíduo; (b) IL3VE.

Esse resíduo foi testado inicialmente com os solventes Butilglicol, Álcool isoamílico e Álcool propílico, combinados dois a dois, na proporção 1:1:1, do resíduo, solvente A e solvente B. No entanto, como o resíduo é muito mais viscoso que seu produto de origem, nenhuma combinação de solventes foi eficiente em solubilizar esse

princípio ativo. Dessa forma, foram testadas as mesmas combinações na proporção 1:1.5:1.5. Apesar de ter ocorrido uma maior solubilização, ainda havia material aderido ao tubo, e optou-se por aumentar a proporção para 1:2:2. Essa última proporção teve melhor desempenho, como pode ser observado na Figura 6.9.



**Figura 6.9:** Ensaios de interação do resíduo com misturas de solventes:(a) proporção de 1:1:1; (b) proporção de 1: 1.5: 1.5; (c) proporção de 1:2:2.

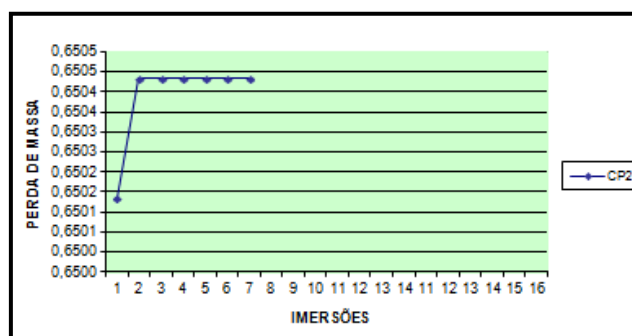
Após esses ensaios de interação do resíduo com os solventes, as formulações foram preparadas em maiores quantidades, porém nas proporções 1:2:2. No entanto, durante o preparo da formulação do resíduo com os dois alcoóis, não foi possível solubilizar todo o resíduo. O procedimento foi repetido, e novamente grande parte do resíduo não foi solubilizado. Dessa forma, somente duas formulações foram desenvolvidas com o resíduo como princípio ativo, e suas especificações constam na Tabela 6.5.

**Tabela 6.5:** Especificações das formulações de resíduo.

Código de identificação	Especificação
R1	Resíduo + Álcool Propílico + Butilglicol
R2	Resíduo + Álcool Isoamílico + Butilglicol

### 6.7- Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados para dez formulações excluindo o ensaio sem inibidor (branco). Todas as formulações foram avaliadas nos dois fluidos, orgânico e inorgânico, em duas temperaturas, 60°C e 80°C, e em dois aços, baixo carbono e inoxidável. Após determinação das perdas de massa, pode-se gerar o gráfico referente a essa perda, de acordo com a norma ASTM G1. A Figura 6.10 mostra o gráfico de um dos corpos de prova utilizado nos ensaios de corrosão.



**Figura 6.10:** Gráfico de perda de massa para aço inoxidável.

A partir do segundo ponto da Figura 6.10, a massa do corpo de prova permanece constante. Dessa forma, o gráfico é fundamental para visualizar o momento em que a perda de massa é cessada, e esse é o valor usado na equação 5.1.

Os resultados das taxas de corrosão e eficiência dos inibidores serão divididos por temperatura para uma melhor organização e entendimento do trabalho.

### 6.7.1-Temperatura de 60°C

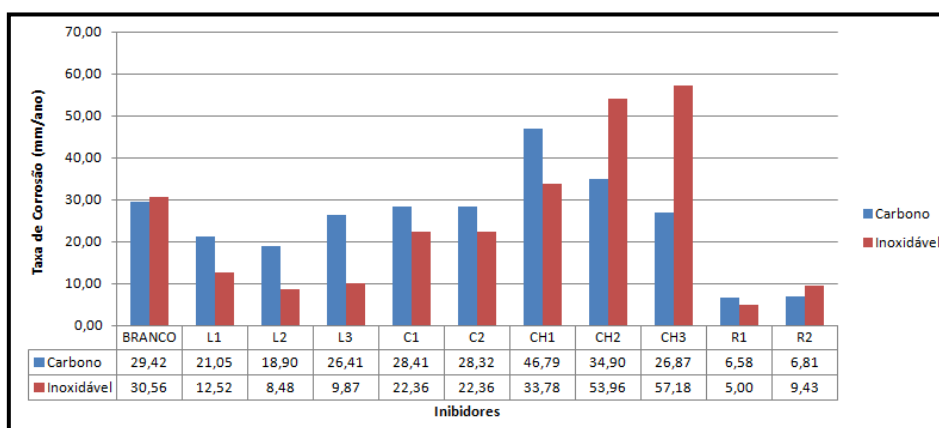
Os dados para essa temperatura serão divididos para cada fluido ácido. Na Tabela 6.6, encontram-se os desvios padrões referentes as taxas de corrosão em mm/ano, a porcentagem que esse desvio representa em relação a medida, e as eficiências de cada inibidor, para os dois aços, em meio inorgânico.

**Tabela 6.6:** Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio inorgânico a 60°C.

Meio Inorgânico	Aço Carbono			Aço Inoxidável			
	Inibidor	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DPAD	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DPAD
BRANCO		0	2,21	7,51	0	0,77	2,52
L1		28,5	0,09	0,43	59,0	1,89	15,10
L2		39,2	2,17	11,48	72,2	0,22	2,59
L3		10,2	0,73	2,76	67,7	2,80	28,37
C1		3,4	1,51	5,32	26,8	5,75	25,72
C2		-0,5	0,54	1,83	49,4	5,10	32,99
CH1		-59,03	39,89	85,25	-0,0004	1,49	4,41
CH2		-18,64	2,07	5,93	-76,58	27,03	50,09
CH3		8,65	0,28	1,04	-87,13	1,85	3,24
R1		77,64	0,23	3,50	83,64	0,27	5,40
R2		76,85	0,36	5,29	69,15	0,867	9,19

Foi fixado para todos os experimentos uma margem de erro de 10% em relação a % DPAD. Todos os valores de desvio padrão que correspondem a mais de 10% do valor da taxa de corrosão estão em vermelho. Esses experimentos deveriam ser repetidos a fim de verificar se representam um erro experimental ou uma característica do experimento. No entanto, não houve tempo hábil para repeti-los para esse trabalho. Porém, pode-se observar uma tendência, uma vez que os dados para aço inoxidável apresentam maior número de desvios acima de 10% do que o aço carbono.

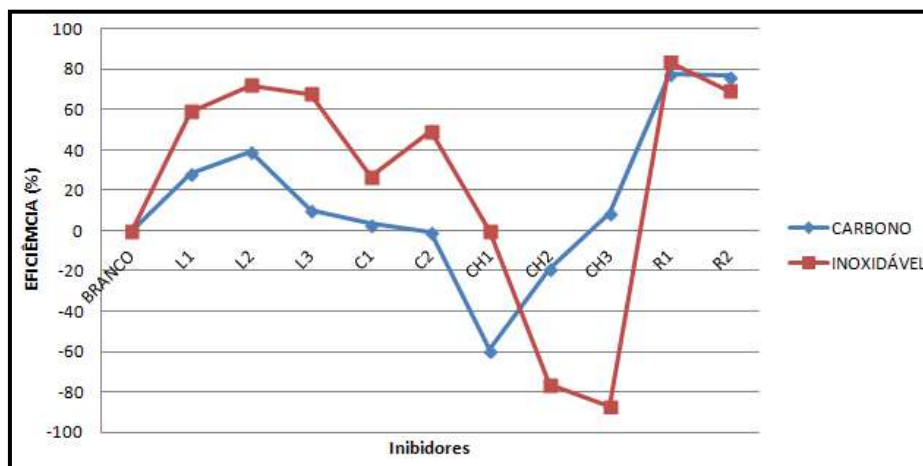
As eficiências negativas indicam que as taxas de corrosão foram superiores ao ensaio sem inibidor, ou seja, estes atuaram intensificando o processo corrosivo. O gráfico da Figura 6.11 mostra as taxas de corrosão em mm/ano para os ensaios com cada inibidor, lembrando que esses valores correspondem a média das duplicatas.



**Figura 6.11:** Taxas de corrosão (mm/ano) em meio inorgânico a 60°C.

Para o aço carbono, somente as formulações L1, L2, L3, CH3, R1 e R2 apresentaram desempenho. Todas as formulações cujo princípio ativo é cardanol, seja ele destilado (C1 e C2) ou hidrogenado (CH1 e CH2), exceto CH3, não mostraram desempenho positivo na proteção do aço carbono, já que as taxas de corrosão foram superiores ao branco. No entanto, as formulações com resíduo apresentaram bom desempenho com taxas muito inferiores ao branco.

Para o aço inoxidável, somente as formulações CH1, CH2 e CH3 não protegeram o material. Todas as demais formulações apresentaram desempenho positivo, porém as formulações com resíduo também foram as melhores para esse aço. Na Figura 6.12 pode-se observar o gráfico das eficiências das formulações para ambos os aços.



**Figura 6.12:** Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 60°C.

A formulação R1 apresentou o melhor desempenho para ambos os aços, enquanto os piores desempenhos foram de CH3 para aço inoxidável, e CH1 para aço carbono, ambas contendo cardanol hidrogenado como princípio ativo.

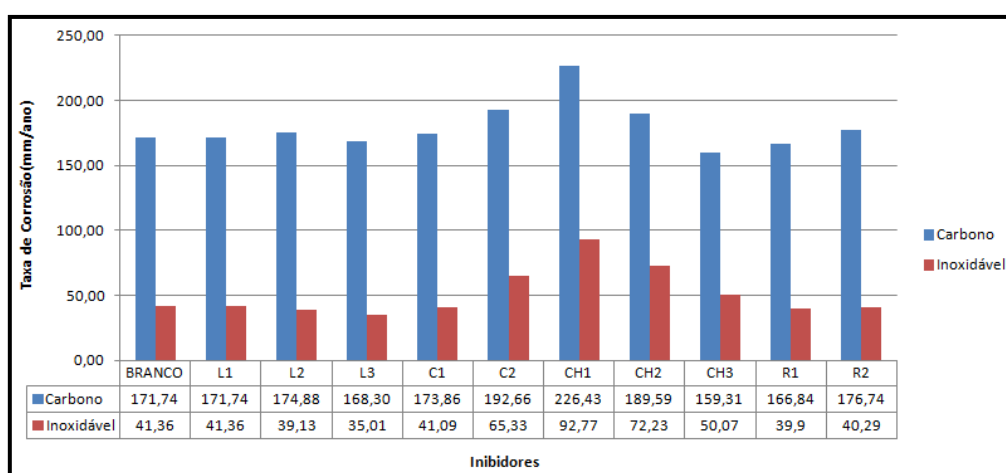
Na Tabela 6.7, encontram-se os valores de desvio padrão, a porcentagem que o desvio representa em relação a taxa de corrosão, e as eficiências dos inibidores para os dois aços, em meio orgânico.

**Tabela 6.7:** Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio orgânico a 60°C.

Meio Orgânico	Aço Carbono			Aço Inoxidável		
	Eficiência (%)	Desvio padrão	%DP	Eficiência (%)	Desvio padrão	%DP
BRANCO	0	5,78	3,37	0	0,73	1,76
L1	0	5,78	3,37	0	0,73	1,76
L2	-1,8	0,24	0,14	5,4	2,50	6,39
L3	2,0	0,80	0,48	15,4	0,73	2,09
C1	-1,2	5,82	3,35	0,7	1,11	2,70
C2	-12,2	5,94	3,08	-57,9	1,84	2,82
CH1	-31,84	6,26	2,76	-124,29	1,41	1,52
CH2	-10,39	0,38	0,20	-74,61	0,39	0,55
CH3	7,23	19,32	12,13	-21,04	1,72	3,44
R1	2,83	10,10	6,05	3,54	1,85	4,64
R2	-2,9	3,11	1,76	2,6	1,84	4,57

Somente um experimento apresentou desvio padrão acima dos 10% do valor da medida, e ainda assim, não foi um desvio tão alto. Isso indica que os ensaios em meio inorgânico tiveram desvios mais altos e em maior quantidade do que o meio orgânico a 60°C. Além disso, as taxas de corrosão em meio orgânico foram superiores ao meio inorgânico para ambos os aços.

O gráfico da Figura 6.13 apresenta as taxas de corrosão para os ensaios sem inibidor e com todos os inibidores.



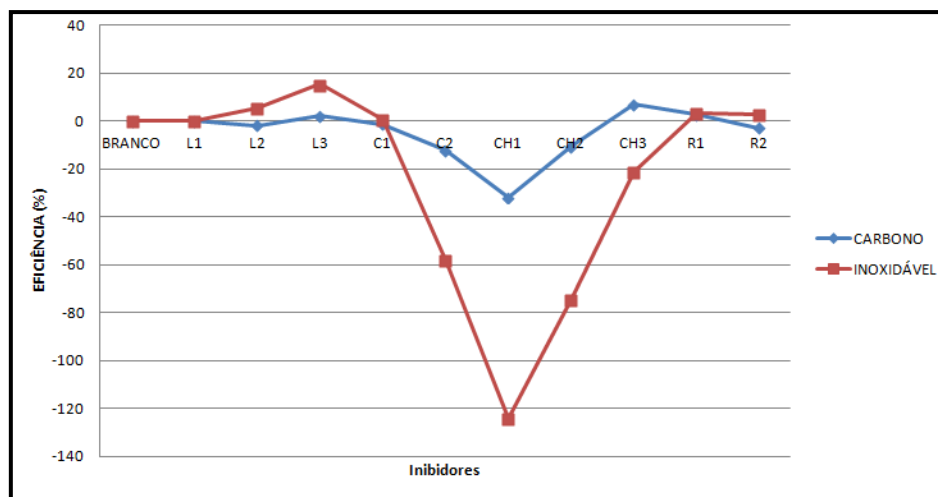
**Figura 6.13:** Taxas de corrosão (mm/ano) em meio orgânico a 60°C.

Para o aço carbono, somente as formulações CH3 e R1 apresentaram algum desempenho na proteção do material, mas ainda assim muito pouco expressivo. Para o aço inoxidável, somente L3 apresentou algum desempenho. As formulações com cardanol, tanto destilado como hidrogenado funcionaram como intensificadores de corrosão para os dois aços. O desempenho das formulações pode ser melhor observado na Figura 6.14. A formulação com pior desempenho para ambos os aços foi CH1, enquanto os melhores desempenhos foram de L3 para aço inoxidável, e CH3 para aço carbono.

Ao comparar os meios, constata-se que as taxas de corrosão em meio orgânico são superiores ao meio inorgânico. Esse comportamento indica como o meio orgânico é imprevisível (SHREIR, 1994), mas também depende da interação do tipo de material com o meio.

Os inibidores cujo princípio ativo é cardanol hidrogenado intensificaram os processos corrosivos, comportamento antagônico ao que seria esperado. Estes foram os piores resultados para ambos os aços e nos dois meios avaliados.

Em meio orgânico, poucas formulações apresentaram desempenho, sendo este pouco expressivo, enquanto que em meio inorgânico, um maior número de formulações foi efetivo, sendo R1 a melhor para os dois aços, com eficiências superiores a 77%.



**Figura 6.14:** Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 60°C.

### 6.7.2- Temperatura de 80°C

Os dados dessa temperatura serão divididos para os meios orgânico e inorgânico. A Tabela 6.8 apresenta os desvios padrões em relação a duplicata de cada ensaio, a porcentagem desse valor em relação a taxa de corrosão, e as eficiências de cada formulação, para o meio inorgânico.

Os dados em vermelho indicam os desvios que representam mais de 10% da taxa de corrosão. Pode-se observar novamente, que o meio inorgânico apresenta um número alto de desvios acima dos 10%, e o aço inoxidável supera o aço carbono na quantidade de ensaios com essa característica.

As taxas de corrosão em mm/ano para os ensaios em meio inorgânico a 80°C estão na Figura 6.15.

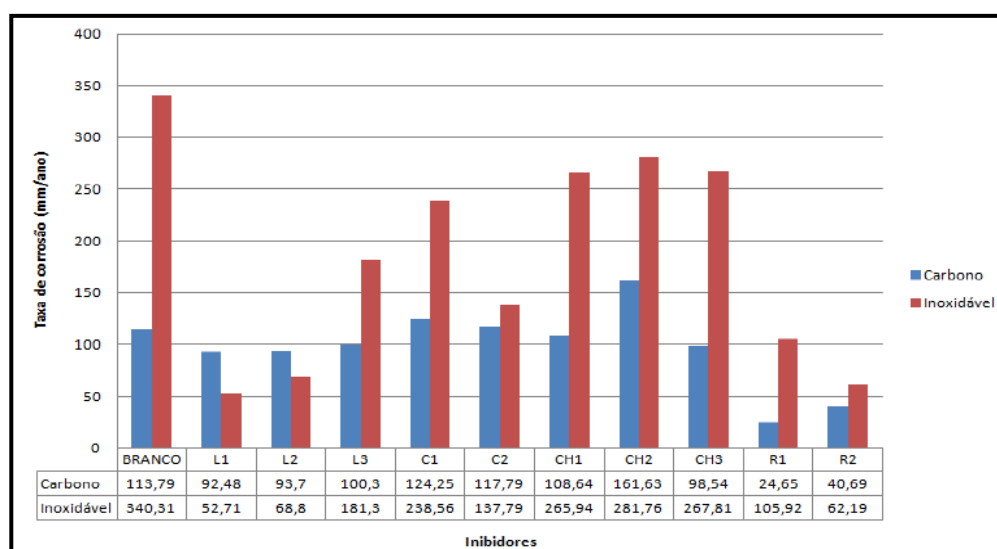
Para o aço carbono, considerando uma margem de erro de 10%, somente as formulações C1, C2 e CH2 não protegeram o material. As formulações CH1 e CH3 apresentaram desempenho pouco expressivo, e as formulações cujo princípio ativo é o resíduo indicaram a maior proteção do material, com taxas de corrosão muito inferiores ao branco.



Para o aço inoxidável, todas as formulações protegeram o material, porém, novamente as que contém o resíduo como princípio ativo apresentaram melhor desempenho para os dois aços.

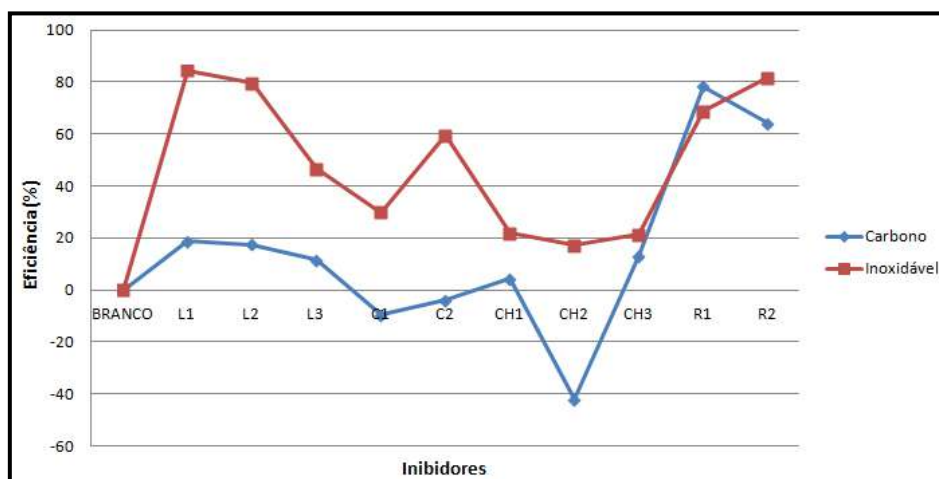
**Tabela 6.8:** Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio inorgânico a 80°C.

Meio inorgânico	Aço Carbono			Aço Inoxidável			
	Inibidor	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DP	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DP
BRANCO		0	6,13	5,39	0	16,14	4,74
L1		18,61	3,76	4,07	84,51	6,58	12,48
L2		17,5	7,96	8,49	79,79	46,87	68,15
L3		11,76	15,4	15,36	46,72	104,6	57,68
C1		-9,42	2,45	2,08	29,89	21,24	15,41
C2		-3,9	3,6	2,9	59,51	117,63	49,31
CH1		4,39	0,41	0,38	21,85	95,58	35,94
CH2		-42,23	123,9	76,66	17,2	80,52	28,58
CH3		13,28	22,33	22,66	21,3	69,83	26,07
R1		78,3	0,91	3,69	68,87	101,81	96,12
R2		64,19	22,37	54,98	81,72	36,79	59,16



**Figura 6.15:** Taxas de corrosão (mm/ano) em meio inorgânico a 80°C.

As eficiências dos inibidores em meio inorgânico a 80°C estão na Figura 6.16. A formulação com pior desempenho para os dois aços foi CH2. A eficiência negativa indica que as taxas de corrosão foram superiores ao ensaio sem inibidor. Para o aço carbono, a melhor foi R1, enquanto que para o aço inoxidável foi L1. Todas as formulações apresentaram algum desempenho para o aço inoxidável.



**Figura 6.16:** Eficiências das formulações inibidoras em meio inorgânico a 80°C.

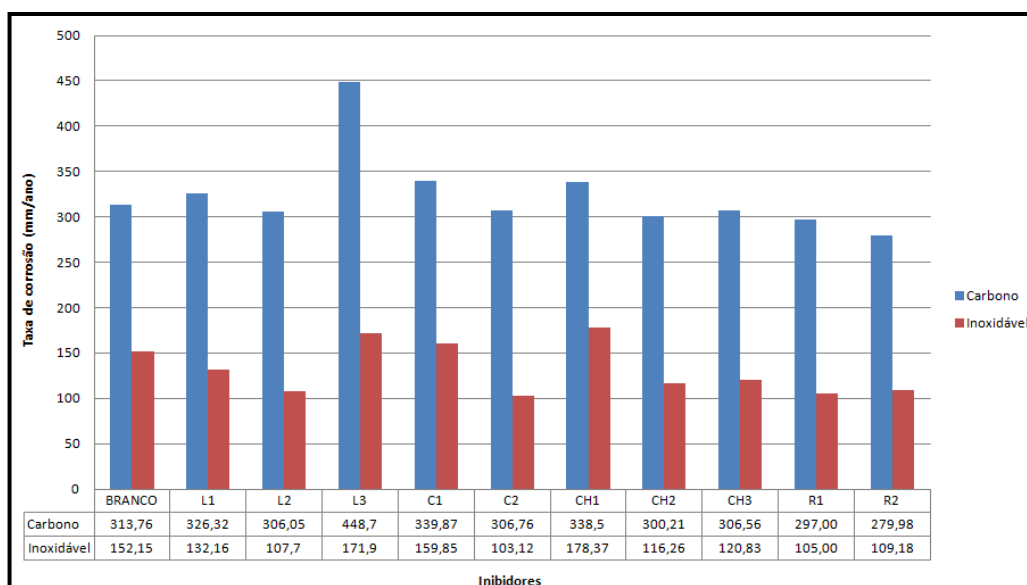
A Tabela 6.9 apresenta os valores de desvio padrão, eficiência e a porcentagem do desvio em relação a medida, para os aços em meio orgânico a 80°C.

**Tabela 6.9:** Eficiência e desvio padrão dos ensaios de corrosão em meio orgânico a 80°C.

Meio Orgânico	Aço carbono			Aço inoxidável		
	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DP	Eficiência (%)	Desvio Padrão	%DP
BRANCO	0	29,9	9,53	0	37,04	24,34
L1	-4,01	13,8	4,23	13,14	20,81	15,75
L2	2,44	6,39	2,09	29,21	11,77	10,93
L3	-43,01	23,57	5,25	-12,97	11,97	6,96
C1	-8,3	17,3	5,09	-5,1	23,8	14,89
C2	2,18	18,7	6,1	30,25	1,86	1,8
CH1	-7,88	18,89	5,58	-17,22	47,64	26,71
CH2	4,31	8,48	2,82	23,58	6,11	5,26
CH3	2,29	13,08	4,27	20,58	12,72	10,53
R1	5,33	19,04	6,41	31,08	9,59	9,13
R2	10,76	8,83	3,15	28,24	2,33	2,13

O meio orgânico apresentou um menor número de dados com desvio padrão superior a 10% da taxa de corrosão da duplicata do que o meio inorgânico e os dados se concentraram no aço inoxidável. Esse mesmo comportamento também foi observado para os ensaios a 60°C.

A Figura 6.17 mostra o gráfico das taxas de corrosão em mm/ano para os ensaios em meio orgânico a 80°C.

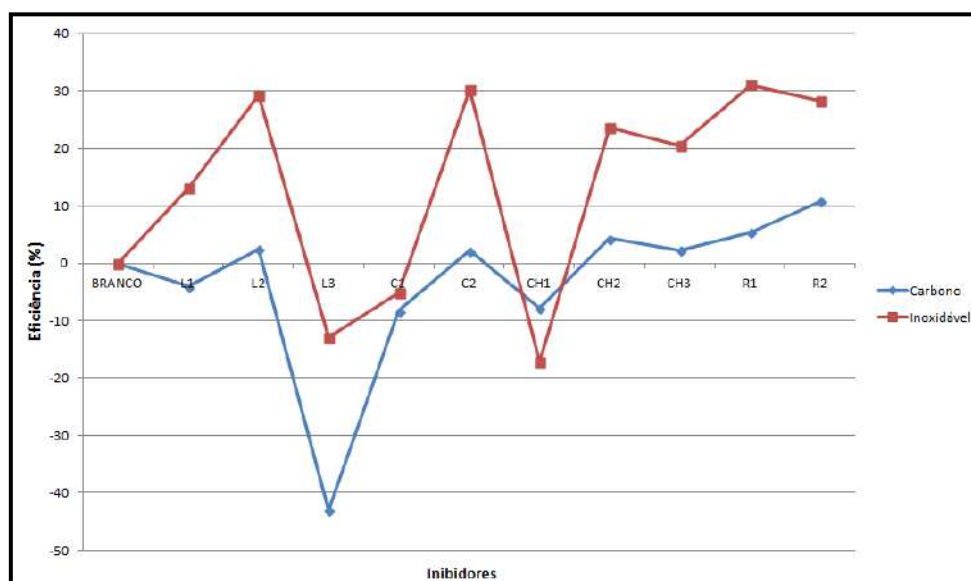


**Figura 6.17:** Taxas de corrosão (mm/ano) em meio orgânico a 80°C.

Considerando a mesma margem de erro, somente as formulações L1, L3, C1 e CH1 não protegeram o aço carbono. No entanto, as demais formulações apresentaram desempenho pouco expressivo, exceto aquelas cujo princípio ativo é o resíduo. A formulação L3 desempenhou função antagônica ao atuar como intensificador de corrosão, e superou as que apresentam cardanol como princípio.

Para o aço inoxidável, somente as formulações L3, C1 e CH1 não protegeram o material, comportamento similar ao que foi obtido para o aço carbono nos mesmos meios e temperatura. Na Figura 6.18 podem ser observadas as eficiências dos inibidores em meio inorgânico.

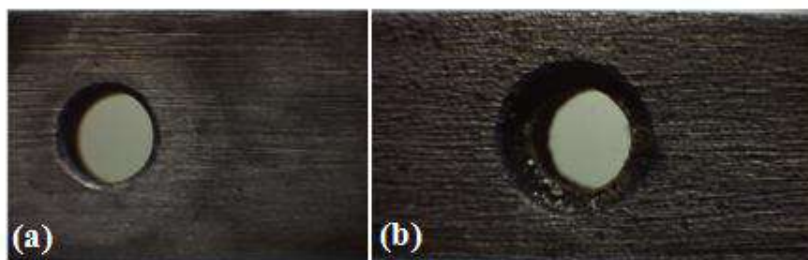
Os melhores desempenhos foram de R2 para aço carbono, e R1 para aço inoxidável, enquanto que os piores foram L3 para carbono e CH1 para inoxidável.



**Figura 6.18:** Eficiência das formulações inibidoras em meio orgânico a 80°C.

### 6.8- Análises microscópicas das superfícies

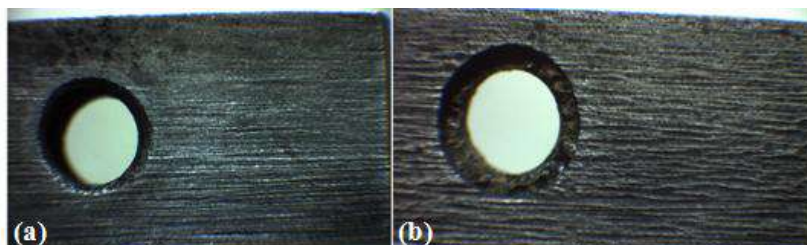
Os corpos de prova referentes aos ensaios com melhores e piores desempenhos, em meios orgânico e inorgânico, nas duas temperaturas avaliadas foram analisados em microscópio óptico a fim de verificar a morfologia predominante da corrosão. A Figura 6.19 mostra os corpos de aço carbono dos inibidores de melhor desempenho a 60°C.



**Figura 6.19:** Corpos de aço carbono em ensaios a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor CH3.

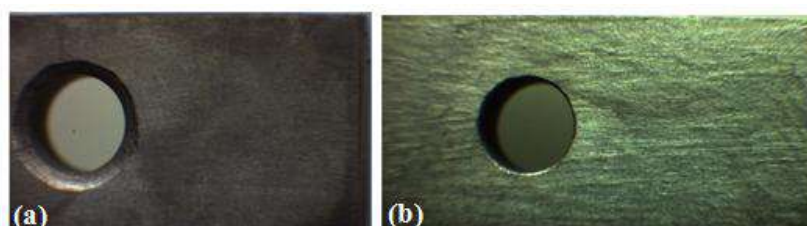
Em meio inorgânico, não foram observados pites até aumento de 45X, enquanto que para o meio orgânico verificam-se pites. A partir das micrografias é possível comprovar a menor eficiência dos inibidores em meio orgânico, pois apesar de CH3 representar a formulação de melhor desempenho nesse meio, ainda assim corresponde a uma eficiência muito baixa, de apenas 7,23%, enquanto que R1 representa uma eficiência de 77,64%, e maior proteção da superfície metálica.

Na Figura 6.20 podem ser observados os piores desempenhos para o aço carbono em meios inorgânico e orgânico a 60°C. Nos dois ensaios são observados pites, porém não foi a morfologia predominante.



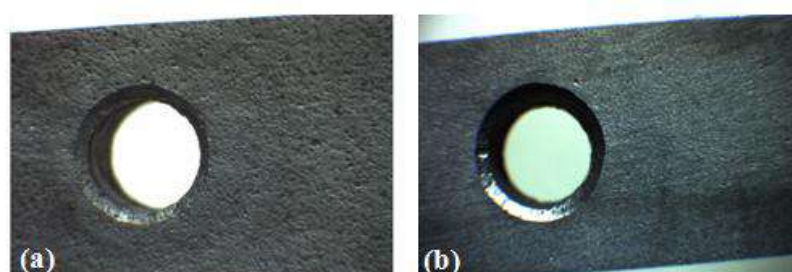
**Figura 6.20:** Corpos de prova de aço carbono em ensaios a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH1; (b) meio orgânico com inibidor CH1.

A Figura 6.21 apresenta os corpos de prova de aço inoxidável em meios orgânico e inorgânico em ensaios realizados a 60°C para as formulações de melhores desempenhos. Não foram observados pites nos corpos até aumento de 45X nos dois ensaios, mesmo em meio orgânico, onde a eficiência foi de apenas 15,4%.



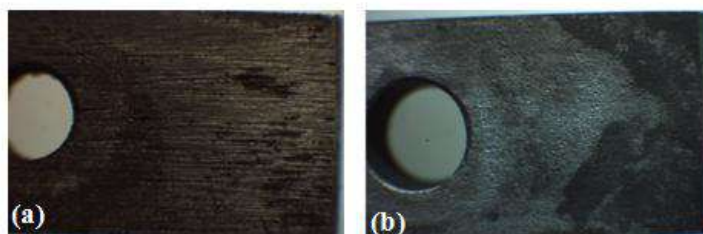
**Figura 6.21:** Corpos de prova de aço inoxidável a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor L3.

Os corpos de prova de aço inoxidável nos ensaios com as formulações de piores desempenhos podem ser analisados na Figura 6.22. Nos dois ensaios há presença de pites, porém há uma maior incidência no meio inorgânico.



**Figura 6.22:** Corpos de prova de aço inoxidável a 60°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH3; (b) meio orgânico com inibidor CH1.

Os corpos de prova de aço carbono para os ensaios que obtiveram melhores resultados a 80°C estão na Figura 6.23. Ambos os ensaios apresentam corrosão localizada, e as manchas presentes na Figura 6.23(b) são referentes ao inibidor que adere fortemente a superfície metálica.



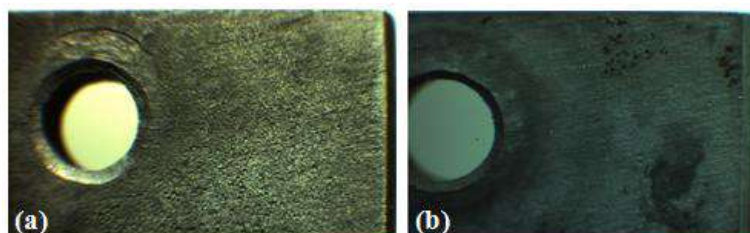
**Figura 6.23:** Corpos de aço carbono em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor R1; (b) meio orgânico com inibidor R2.

Na Figura 6.24 encontram-se os corpos de prova de aço carbono em ensaio a 80°C para a formulação de pior resultado. No ensaio em meio orgânico com inibidor L3 não sobrou corpo de prova para pesagem, indicando perda total pelo processo corrosivo. No entanto, para o ensaio em meio inorgânico observa-se um grande ataque a superfície metálica, com formação de pites.



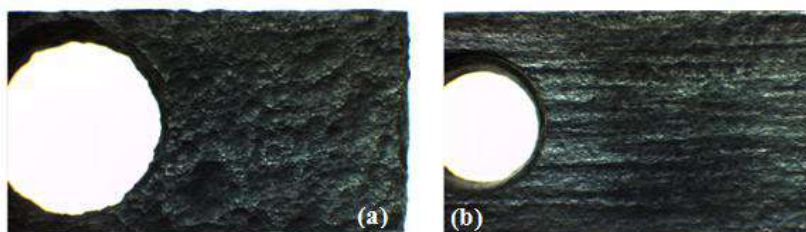
**Figura 6.24:** Corpo de aço carbono em ensaio a 80°C meio inorgânico com inibidor CH2.

Os corpos de prova de aço inoxidável para os ensaios a 80°C com inibidores que mostraram melhores resultados estão na Figura 6.25. Os dois ensaios apresentaram pites, porém em meio inorgânico foi verificada uma maior incidência.



**Figura 6.25:** Corpos de aço inoxidável em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor L1; (b) meio orgânico com inibidor R1.

A Figura 6.26 mostra os corpos de aço inoxidável nos ensaios com os inibidores de piores desempenhos, a 80°C. Em meio inorgânico ocorreu maior formação de pites do que em meio orgânico. Pode-se verificar pelas micrografias que as formulações de cardanol hidrogenado não protegem o material.



**Figura 6.26:** Corpos de aço inoxidável em ensaios a 80°C: (a) meio inorgânico com inibidor CH2; (b) meio orgânico com inibidor CH1.

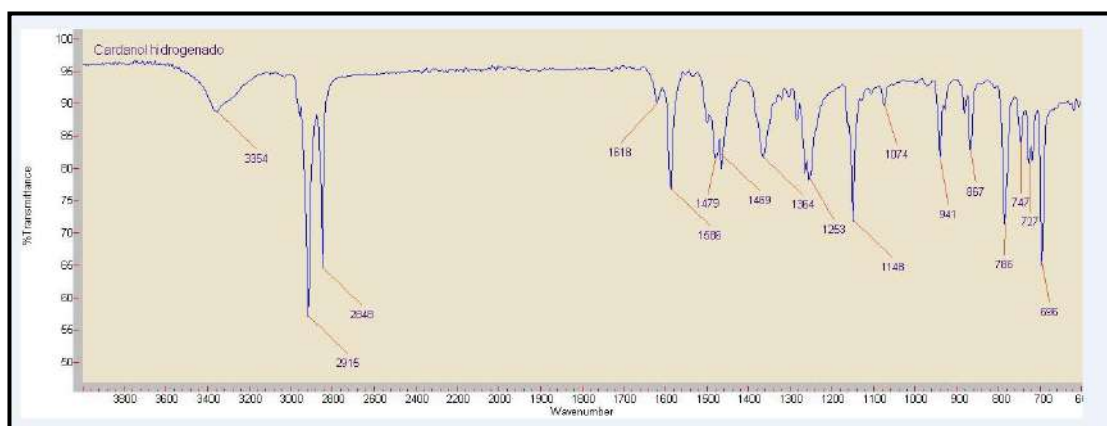
## 6.9- Caracterização espectroscópica e térmica

As amostras de LCC, cardanol destilado e hidrogenado, e as frações da destilação incluindo o resíduo foram caracterizadas por técnicas de FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  e termogravimetria.

### 6.9.1- Análise de Infravermelho

A Figura 6.27 mostra o espectro do cardanol hidrogenado proveniente do produto comercial da marca SIGMA-ALDRICH. A análise do espectro permite identificar uma banda característica de deformação axial de hidroxila associada em  $3354\text{cm}^{-1}$ ; duas bandas em  $2848$  e  $2915\text{cm}^{-1}$  referentes as deformações axiais de ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ ; banda relativa a deformação axial C=C em anel aromático em  $1586\text{cm}^{-1}$ ; uma banda associada a deformação axial C-O do fenol em  $1253\text{cm}^{-1}$ ; e bandas em  $696$  e  $747\text{cm}^{-1}$  referentes as deformações angulares de hidrogênios em anéis aromáticos meta-substituídos.

Ao comparar esse espectro com o obtido da literatura (SDBS, 2015), nota-se uma grande similaridade, devido a presença das mesmas bandas nos dois espectros, mesmo que algumas estejam um pouco deslocadas. Isso pode estar relacionado ao fato de ser um produto comercial com elevado grau de pureza.

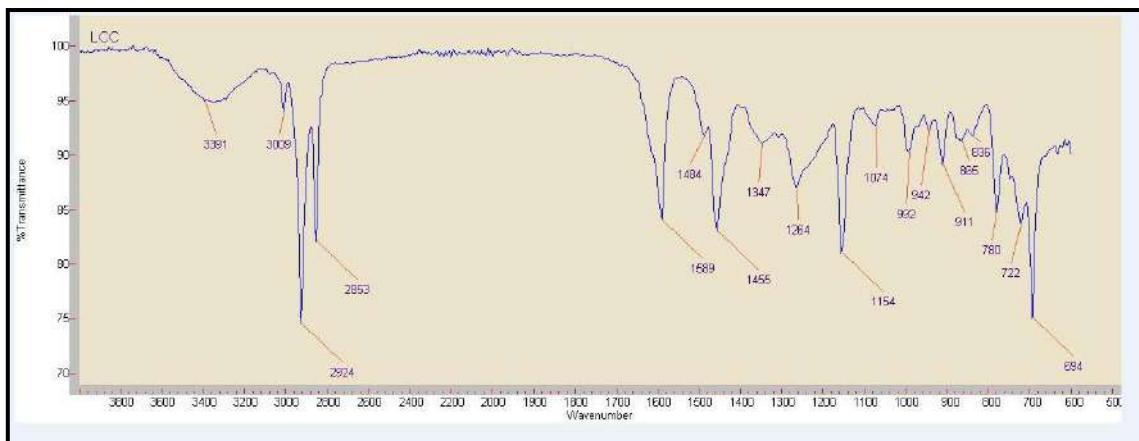


**Figura 6.27:** Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado.

O espectro de FTIR do LCC (amostra LCCVE) pode ser observado na Figura 6.28. Ao analisá-lo, verifica-se uma banda característica de hidroxila associada em  $3391\text{cm}^{-1}$ , porém esta é menos definida que a do espectro de cardanol hidrogenado, por ser uma amostra que contém diferentes componentes, diferente do produto comercial de cardanol hidrogenado. Em  $2853$  e  $2924\text{cm}^{-1}$ , verificam-se bandas referentes as deformações axiais de ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ ; banda relativa a deformação axial C=C em anel aromático em  $1589\text{cm}^{-1}$ ; em  $1264\text{cm}^{-1}$  banda associada a deformação axial C-O do fenol; bandas características de deformações angulares  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  em  $992$  e  $911\text{cm}^{-1}$ ; bandas em  $780$  e  $694\text{cm}^{-1}$ , relativas as deformações angulares de hidrogênios em anéis aromáticos meta-substituídos; e em  $722\text{cm}^{-1}$ , banda referente a anel orto-substituído.

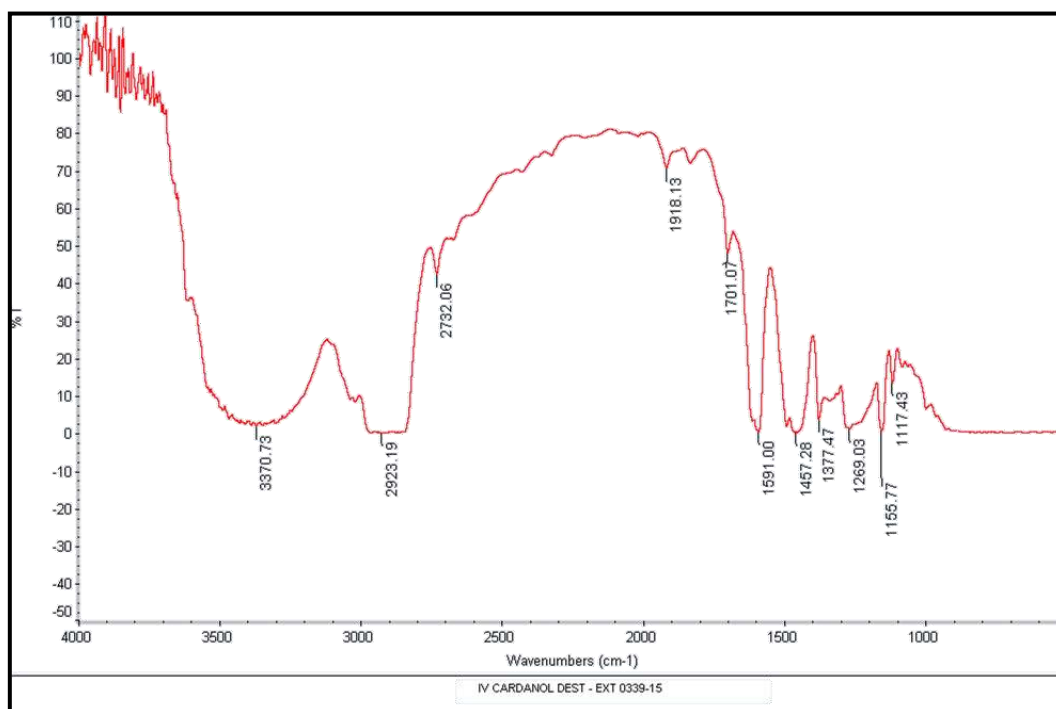
O espectro do LCC técnico é muito similar ao do cardanol hidrogenado devido a presença de hidroxila, aromáticos e cadeia carbônica lateral em ambos. No entanto, pelo fato do cardanol presente no LCC ser majoritariamente insaturado, associado a traços de outros compostos como cardol, ácido anacárdico e 2-metil-cardol, são observadas bandas referentes a insaturações (e anéis aromáticos orto-substituídos) no espectro de LCC, os quais não estão presentes no de cardanol hidrogenado. Além disso, a banda da hidroxila é menos definida devido a possibilidade de mais interações no ambiente em que está inserida.





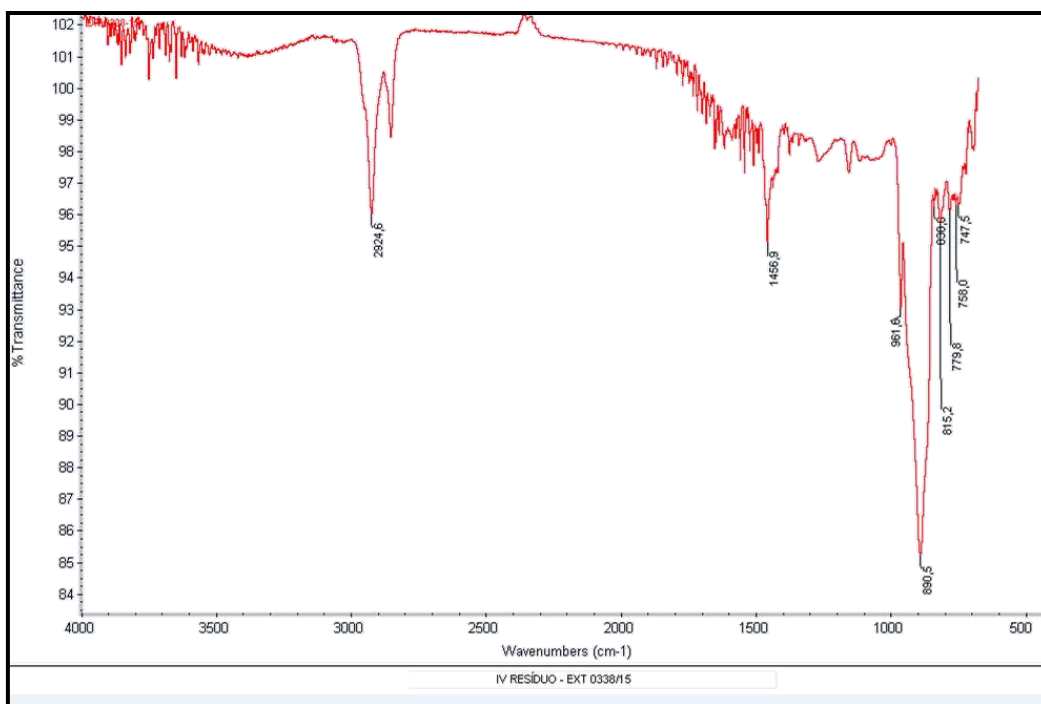
**Figura 6.28:** Espectro de FTIR do LCC.

A Figura 6.29 apresenta o espectro de FTIR da terceira fração da destilação do LCC (IL3VE). Verifica-se uma banda larga em  $3370,73\text{cm}^{-1}$  referente a deformação axial OH, indicando um possível processo de oxidação da amostra; uma banda em  $2923,19\text{cm}^{-1}$  relativa a deformação axial das ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ ; uma banda em  $1591,00\text{cm}^{-1}$  relacionada a deformação axial da ligação C=C no anel aromático; e em  $1269,03\text{cm}^{-1}$  banda da deformação axial da ligação C-O do fenol. Apesar de não estar destacado, existe uma banda discreta em torno de  $3020\text{cm}^{-1}$ , relativa as deformações axiais das ligações C-H aromáticas ou olefínicas.



**Figura 6.29:** Espectro de FTIR da terceira fração da destilação.

O espectro de FTIR do resíduo de destilação (ILRVE) do LCCVE está representado na Figura 6.30.

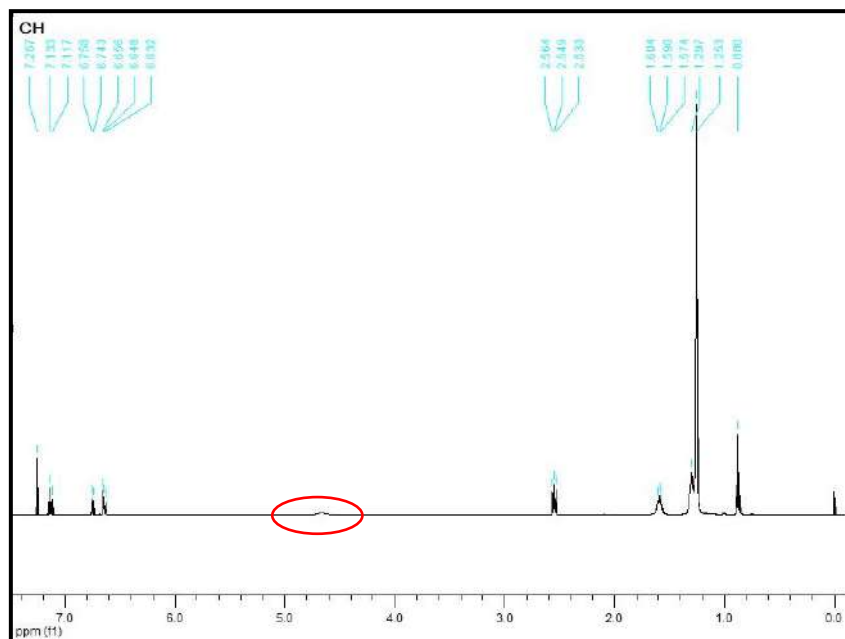


**Figura 6.30:** Espectro de FTIR do resíduo da destilação do LCC.

É possível verificar em  $2924,6\text{cm}^{-1}$  banda referente a deformação axial das ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ ; em  $1456,9\text{cm}^{-1}$  banda das ligações C=C do anel aromático; em  $779,8\text{cm}^{-1}$  banda relativa a deformação angular em anéis orto-substituídos; em  $747,5\text{cm}^{-1}$  banda relacionada a deformação angular em anéis meta-substituídos; e em  $890,5\text{cm}^{-1}$  há uma banda intensa relativa a vibrações C-H fora do plano de anéis aromáticos condensados.

### 6.9.2- Análise de RMN de $^1\text{H}$

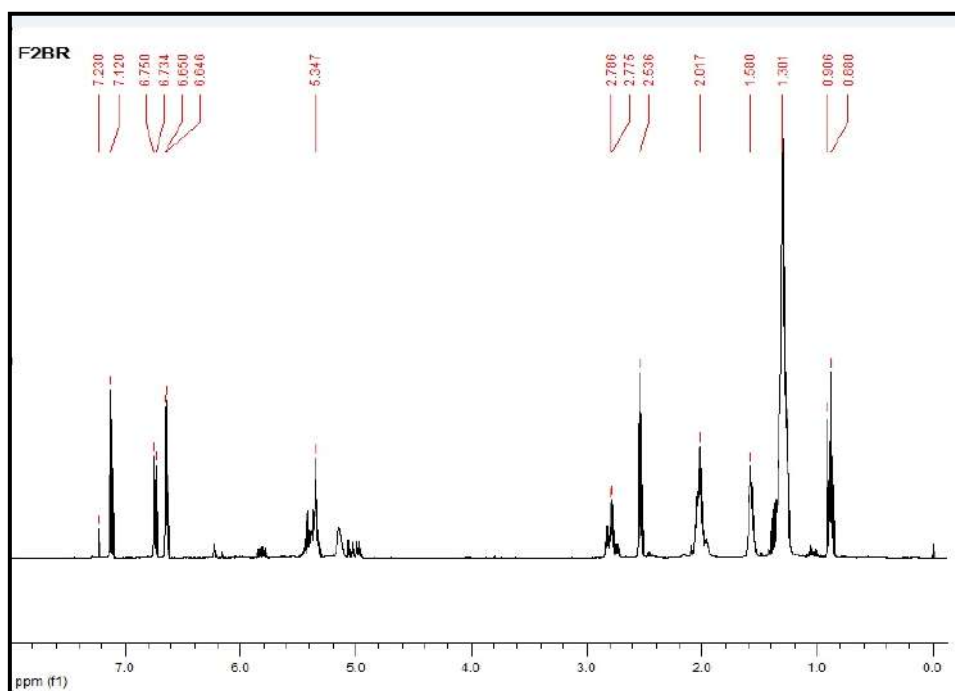
A Figura 6.31 mostra o espectro do cardanol hidrogenado, o que possibilita a comparação com o espectro obtido da literatura para a mesma substância (SDBS, 2015).



**Figura 6.31:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do cardanol hidrogenado.

Pode-se observar que em 0,88 ppm existe um sinal referente aos hidrogênios da metila terminal; em 1,253 e 1,297 ppm há sinais referentes aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; entre 1,574 e 1,604 ppm há um tripleto relativo aos hidrogênios dos grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ); e entre 2,533 e 2,564 ppm são os hidrogênios do carbono ligado diretamente ao anel. Apesar de não estar evidente, em torno de 4,95 ppm existe um sinal relacionado ao hidrogênio da hidroxila, o qual foi destacado. Entre 6,632 e 6,656 ppm há um tripleto referente aos hidrogênios em posições orto no anel aromático, em 6,743 e 6,758 ppm existe um dubleto relativo ao hidrogênio na posição para; e em 7,137 e 7,133 ppm há um sinal do hidrogênio em posição meta no anel aromático. Esse espectro é muito similar ao obtido da base de dados, e as informações obtidas pelas análises de  $^1\text{H}$ -RMN corroboram para a elucidação da estrutura desse composto. Os sinais referentes a hidroxila e anéis aromáticos obtidos na técnica de infravermelho também podem ser identificados pela técnica de RMN.

A Figura 6.32 mostra o espectro da amostra F2BR, correspondente ao cardanol destilado do LCCBR.



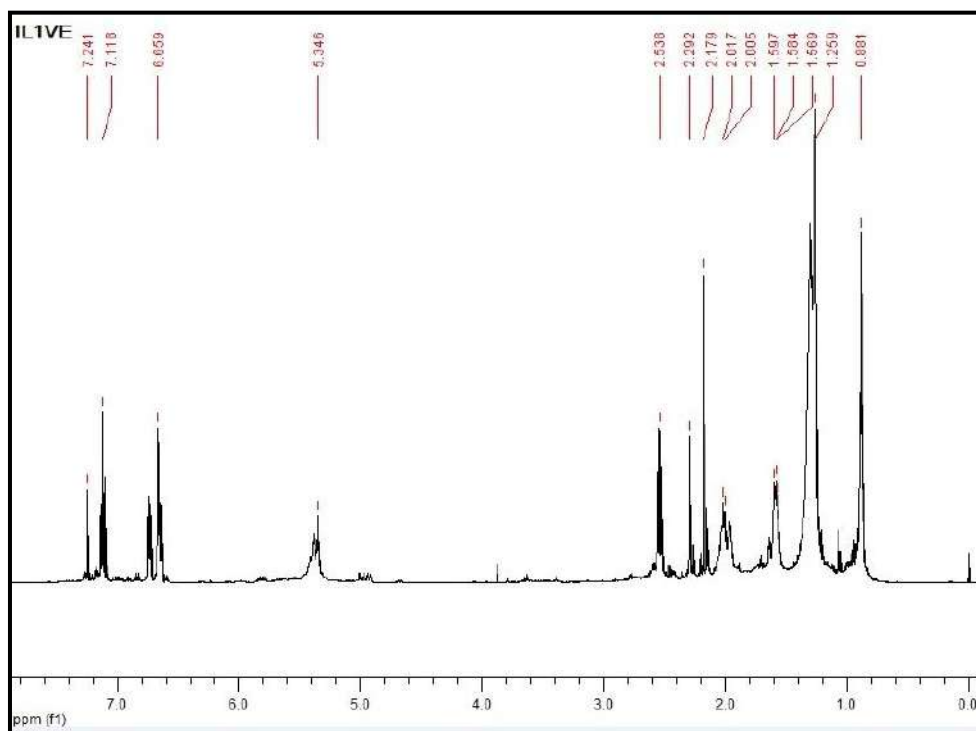
**Figura 6.32:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do cardanol destilado.

Esse espectro apresenta um maior número de sinais que o de cardanol hidrogenado. No entanto, a maioria dos sinais é comum aos dois espectros, como seria esperado, já que o que diferencia um composto do outro são as insaturações presentes no cardanol destilado. Porém, por ser uma fração de destilação, não há garantia de que o cardanol destilado esteja puro, podendo haver impurezas e outros compostos que saíram junto a ele nessa fração, além da possibilidade de processos oxidativos por se tratar de compostos instáveis devido as insaturações presentes na cadeia lateral.

Pode-se observar entre 0,88 e 0,906 ppm um dupletto referente aos hidrogênios da metila terminal; em 1,301 ppm um sinal bastante intenso relativo aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; em 1,580 ppm um outro sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) da cadeia alifática; em 2,017 ppm relacionado aos hidrogênios alílicos, ou seja, vizinhos a carbonos insaturados; em 2,536 ppm prótons benzílicos ligados ao anel aromático; multipletto em 2,77 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos; em torno de 4,95-5,00 ppm o sinal do hidrogênio da hidroxila; os últimos sinais, entre 5,0 e 6,0 ppm multipletos relativos ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais e insaturações terminais; e entre 6,646 e 7,230 ppm relacionados aos hidrogênios ligados diretamente ao anel aromático. Dessa forma, as evidências desta análise indicam que haja uma grande possibilidade de

que está amostra realmente seja de cardanol destilado, devido a presença de sinais referentes as insaturações na cadeia lateral.

Na Figura 6.33 é apresentado o espectro da amostra IL1VE, correspondente a primeira fração de destilação do LCCVE.



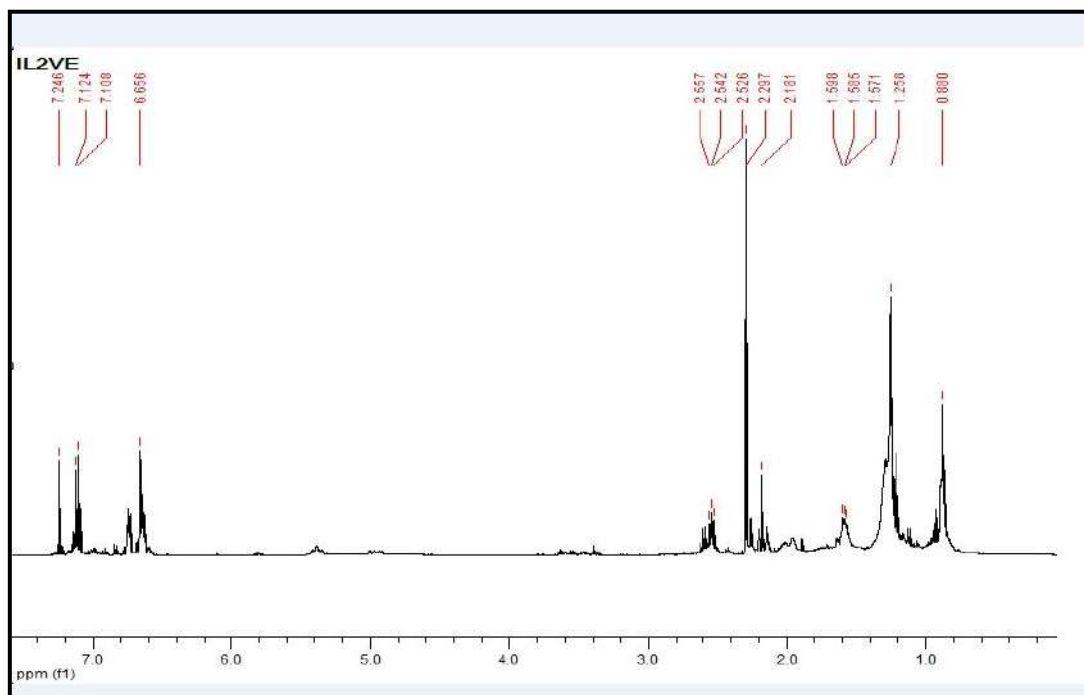
**Figura 6.33:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da primeira fração de destilação do LCCVE.

Das três frações de destilação, essa é a mais similar ao cardanol destilado, devido a presença de picos olefínicos. É possível observar os sinais da metila terminal em 0,88 ppm; seguido dos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral em 1,259 ppm; sinais entre 1,56 e 1,59 ppm dos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática; entre 2,0 e 2,29 ppm muitos sinais relacionados aos hidrogênios alílicos; em 2,5 ppm multipletos de prótons benzílicos ligados ao anel aromático; o sinal pouco intenso do hidrogênio da hidroxila em aproximadamente 5,0 ppm; em 5,346 ppm multipletos referentes ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais; e os sinais referentes aos hidrogênios ligados ao anel aromático.

Apesar da presença de sinais relativos à insaturações e hidrogênios alílicos, essa fração não deve corresponder ao isolamento do cardanol, e sim a outros compostos que contenham essas características estruturais e que sairiam em temperaturas menores devido a menor estabilidade das insaturações, podendo haver traços de cardanol. Além

disso, essa fração apresentou volume reduzido e sua coloração não era característica do cardanol.

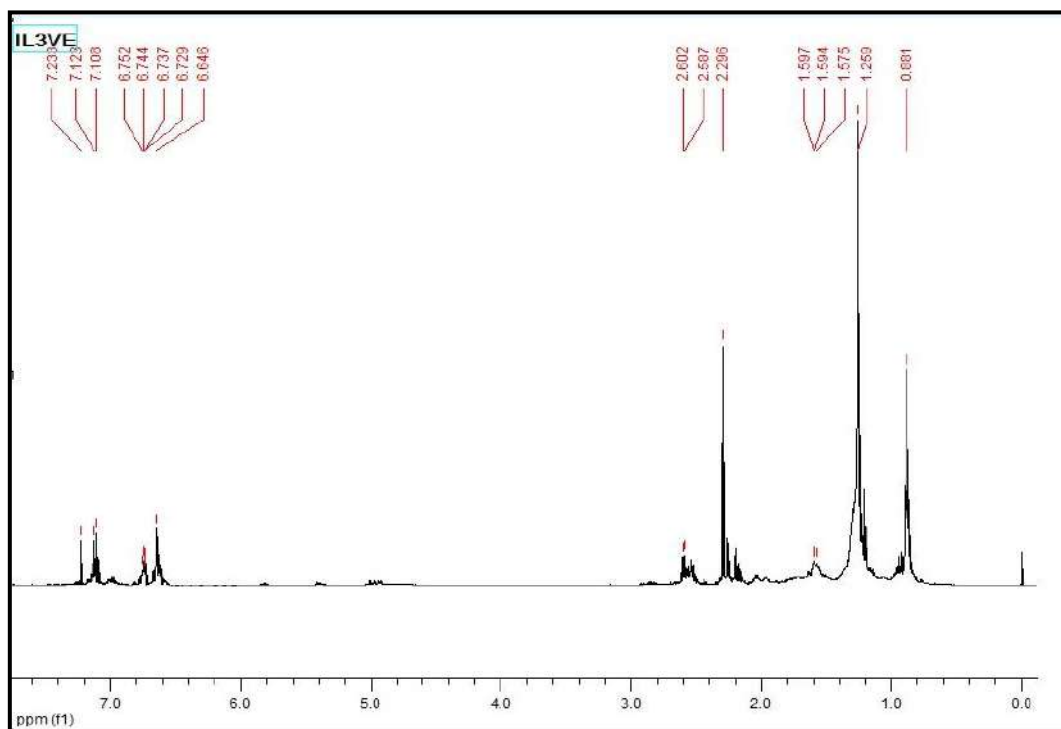
A Figura 6.34 mostra o espectro da amostra IL2VE, referente a segunda fração da destilação do LCCVE.



**Figura 6.34:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da segunda fração de destilação do LCCVE.

Essa fração é um pouco diferente da primeira, uma vez que os sinais entre 2,005 e 2,017 ppm referentes aos hidrogênios vizinhos a carbonos insaturados reduziram bastante a intensidade, assim como os sinais em torno de 5,5 ppm correspondentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios das olefinas. Apesar de não estar bem definido, existe um sinal do hidrogênio da hidroxila, o qual tem como característica a baixa intensidade. Essas evidências corroboram para o isolamento pouco efetivo do cardanol, já que os picos referentes as insaturações reduzem muito de uma fração para outra. Uma possível explicação é que tenham ocorrido reações de rearranjo nas estruturas dos compostos moleculares.

O espectro da Figura 6.35 refere-se a amostra IL3VE, proveniente da destilação do LCCVE.

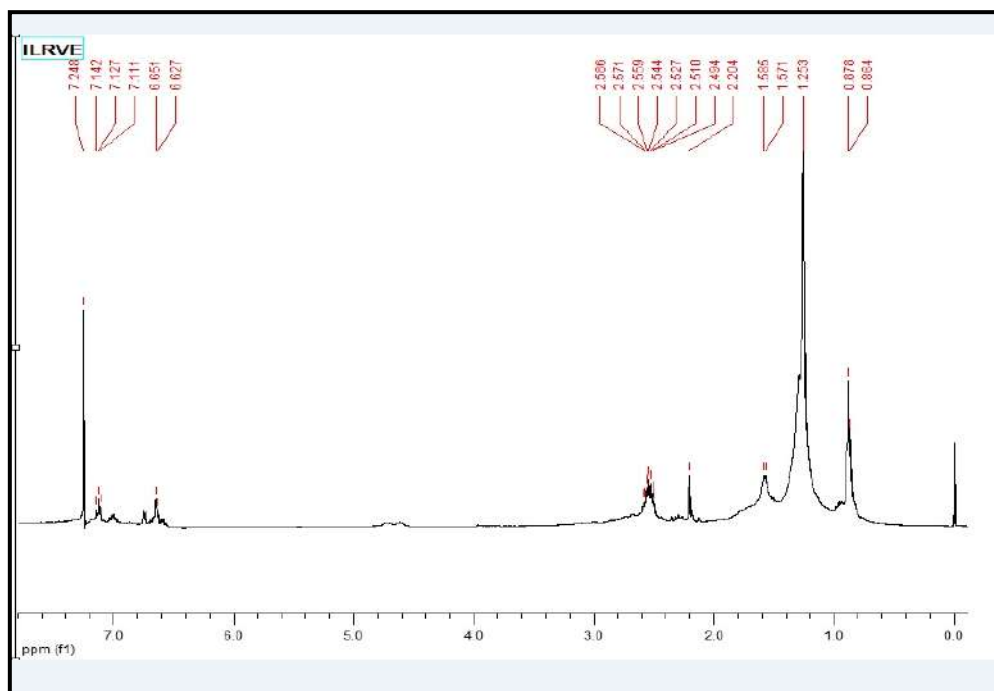


**Figura 6.35:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da terceira fração de destilação do LCCVE.

O espectro dessa fração apresenta uma maior redução da intensidade dos picos dos hidrogênios olefínicos e aromáticos, além de uma maior intensidade dos hidrogênios gama, o que corrobora para a hipótese de rearranjos, como ramificações na cadeia lateral, cadeias carbônicas alifáticas não ligadas a anéis, e condensação de anéis. Nesse espectro pode-se verificar os sinais referentes aos hidrogênios da metila terminal em 0,88 ppm; seguido dos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral em 1,25 ppm; os multipletos relativos aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática entre 1,57 e 1,59 ppm; os prótons benzílicos ligados ao anel entre 2,58 e 2,60 ppm; o sinal pouco expressivo da hidroxila em torno de 4,95 ppm; e por último os sinais relacionados aos hidrogênios do anel aromático. Essa fração provavelmente apresenta ainda menor quantidade de insaturados, já que o sinal em torno de 5,3 ppm praticamente desapareceu nessa amostra.

A Figura 6.36 mostra o espectro da amostra ILRVE, correspondente ao resíduo da destilação. O espectro do resíduo mostra que houve uma modificação na linha base entre 1,0 e 1,9 ppm. O sinal relativo aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral, em 1,25 ppm foi intensificado, assim como os sinais entre 1,57 e 1,58 ppm, relativos aos hidrogênios dos grupos metílicos da cadeia alifática, e entre 2,49 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. Como a terceira fração apresentou traços de hidrogênios olefínicos, já era esperado que o resíduo tivesse o mesmo comportamento. Associado a isso, está a redução dos sinais dos hidrogênios aromáticos, e maior intensidade dos hidrogênios gama, o que corrobora para a possibilidade de reações de condensação e rearranjo.

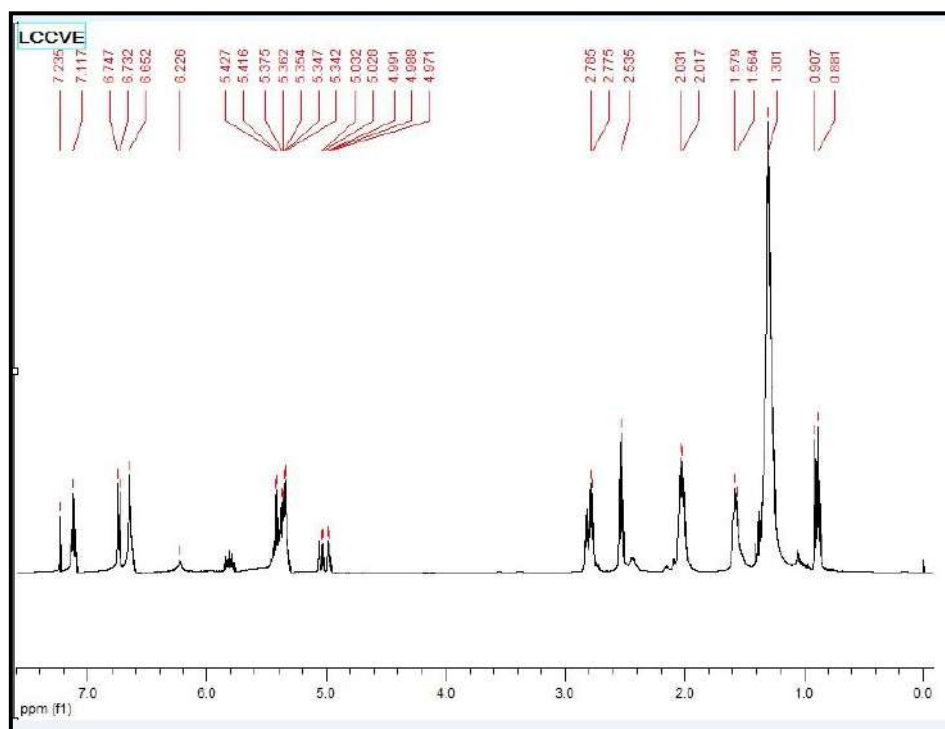


**Figura 6.36:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do resíduo de destilação do LCCVE.

A Figura 6.37 apresenta o espectro do LCC (amostra LCCVE). Nesse espectro é observada uma grande variedade de sinais, o que é coerente pois se trata do produto bruto que consiste em uma mistura de vários componentes e impurezas. Há alguns sinais bastante intensos em 1,301 ppm referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; entre 1,56 e 1,57 ppm relacionado aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática; entre 2,01 e 2,03 ppm devido aos hidrogênios alifáticos; em 2,53 ppm referente aos prótons benzílicos ligados ao anel; multipletos em 2,77-2,78 ppm de grupos metilênicos bis-alifáticos; entre 5,34 e 5,42 ppm relacionado ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais; e entre 4,97 e 5,03 ppm relativo ao hidrogênio da hidroxila fenólica. Dessa forma, todos os sinais que estão presentes nas amostras anteriores, encontram-se na amostra de LCC, o que indica uma grande



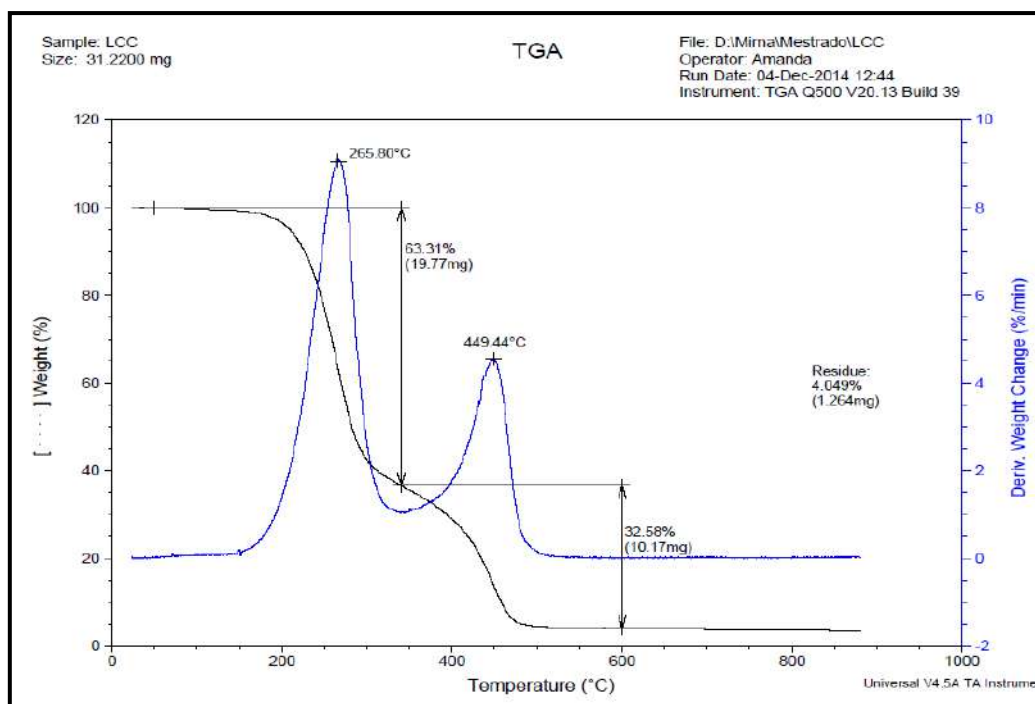
variedade de compostos, principalmente insaturados, já que o componente majoritário é cardanol com três insaturações na cadeia lateral..



**Figura 6.37:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do LCCVE.

### 6.9.3-Análise Termogravimétrica

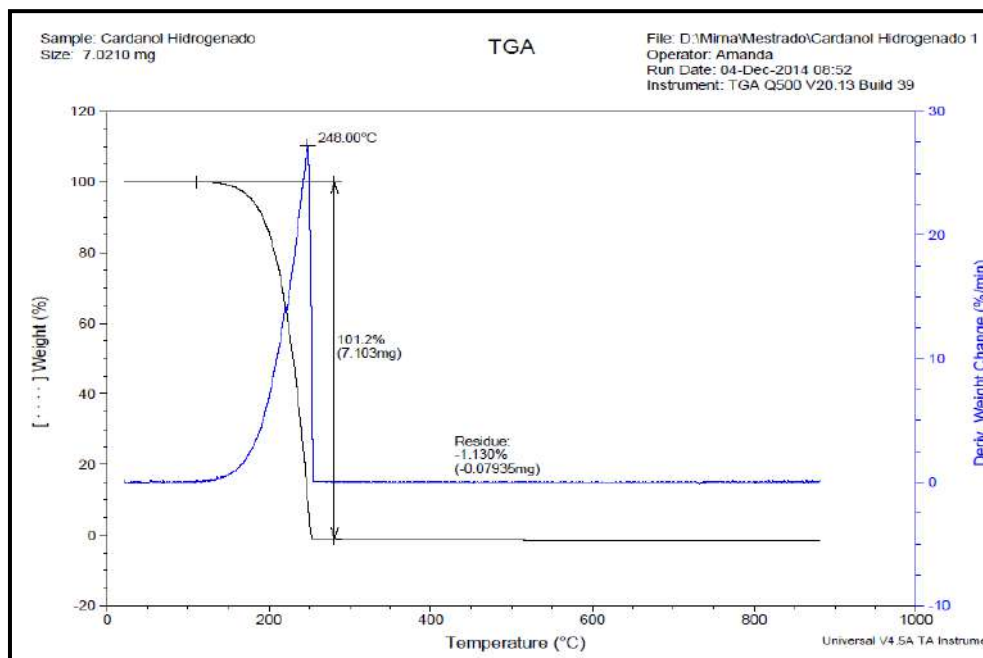
A análise de termogravimetria do LCC pode ser observada na Figura 6.38. Nota-se que a amostra sofreu dois eventos térmicos, em 265,80°C e 449,44°C. A perda de massa no primeiro evento térmico foi de 63,31%, e de 32,56% no segundo, restando apenas 4,049% de amostra residual. Como o ambiente da análise foi inerte, o resíduo pode conter além dos compostos orgânicos, substâncias inorgânicas, como sais não degradáveis em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O primeiro evento é mais intenso do que o segundo, como pode ser observado pela área do pico DTG. Como esse evento ocorre em 265°C, constata-se a ausência de água livre ou combinada na amostra, e possivelmente, esse evento está relacionado a decomposição do componente majoritário na amostra, o cardanol, enquanto o segundo evento é referente aos demais componentes.



**Figura 6.38:** Curvas térmicas de TG do LCC.

Na Figura 6.39, pode-se observar as curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado. Nesta análise há somente um evento térmico, e a perda de massa é total, não restando resíduo. O valor negativo de massa residual refere-se a precisão do equipamento, e indica que houve degradação total da amostra. Além disso, a temperatura do evento é de 248°C, o que indica ausência de água na amostra, e que o cardanol hidrogenado é menos estável que o LCC, já que este é decomposto em

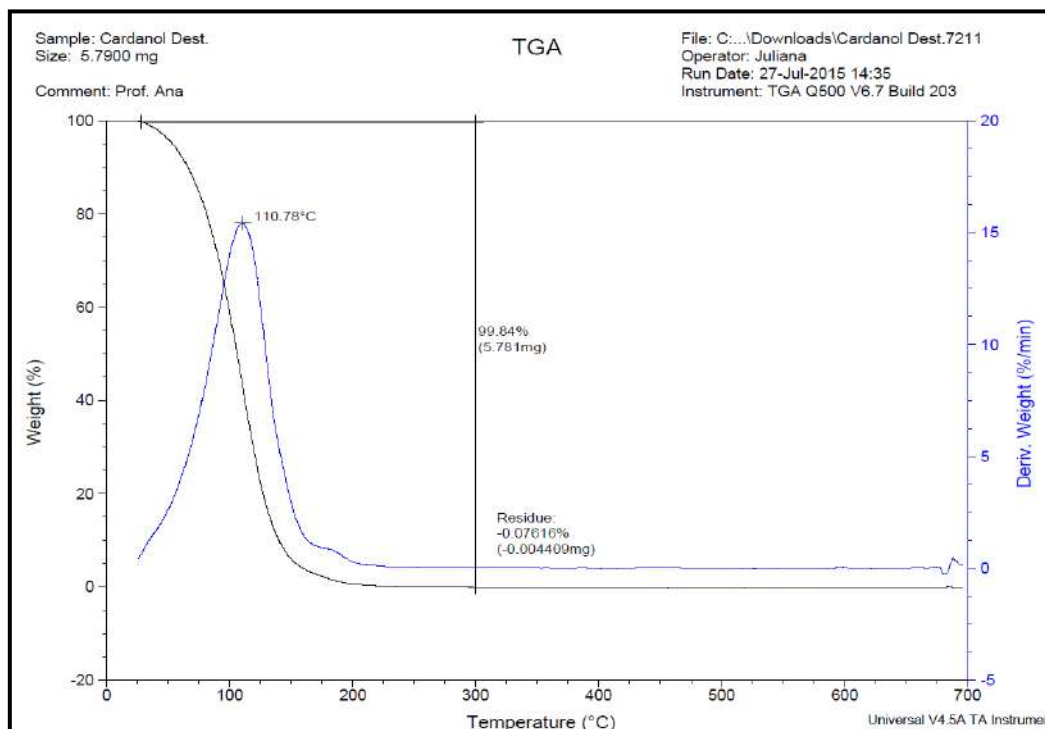
temperatura inferior. O fato de ocorrer degradação total da amostra comercial de cardanol hidrogenado, mas não na de LCC, é devido a que nessa última há várias substâncias presentes, enquanto que a de cardanol hidrogenado tem elevada pureza.



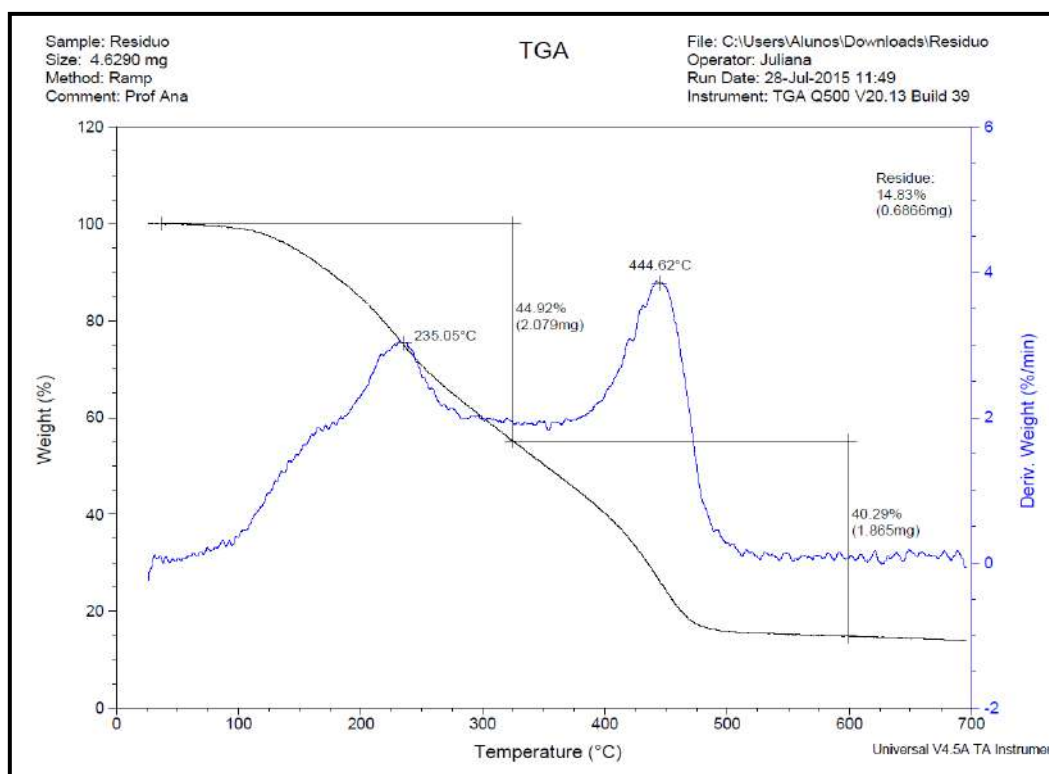
**Figura 6.39:** Curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado.

A Figura 6.40 mostra as curvas térmicas de TG da amostra IL3VE. Pode-se observar que a temperatura de degradação máxima foi em 110,78°C, muito inferior ao cardanol hidrogenado e ao LCC. Apesar de esperar-se uma redução na temperatura de degradação devido a insaturações, pois a princípio imaginava tratar-se do cardanol destilado, esta redução não deveria ser tão grande. Dessa forma, a técnica de termogravimetria associada as demais análises feitas para a terceira fração de destilação indicam que o isolamento do cardanol não foi efetivo.

Pode-se verificar na Figura 6.41 as curvas térmicas de TG do resíduo da destilação. A amostra sofreu dois eventos térmicos, com temperaturas um pouco inferiores as do LCC, o que corrobora para a possibilidade de reações de cisão das cadeias laterais. Além disso, nota-se que a curva DTG não é bem definida, e a massa residual é superior a gerada na análise de LCC, o que pode também indicar possíveis reações de condensação de núcleos aromáticos, levando a formação de moléculas poliaromatizadas resistentes a degradação térmica nas condições de análise empregadas.



**Figura 6.40:** Curvas térmicas de TG da terceira fração de destilação.



**Figura 6.41:** Curvas térmicas de TG do resíduo de destilação.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

A pesquisa prospectiva realizada demonstrou que os estudos sobre inibidores verdes têm recebido especial atenção, com um número grande de trabalhos nos últimos três anos. As fontes desses compostos são as mais diversas, variando de extratos de plantas a soluções farmacêuticas e polímeros. A maior parte dos artigos realizam ensaios gravimétricos e eletroquímicos. As temperaturas dos ensaios de perda de massa variam entre 25 e 80°C, sem haver relatos de ensaios a temperaturas mais elevadas. Em relação ao tempo de imersão, um número majoritário de trabalhos é realizado até 6 horas, e poucos são os tempos superiores a 24 horas. As eficiências obtidas são geralmente superiores a 80%, porém em alguns casos, o aumento da concentração do inibidor provocou redução da eficiência. O estudo prospectivo motivou a escolha das temperaturas e do tempo de imersão dos ensaios de perda de massa realizados no trabalho.

A aplicação direta do LCC e suas frações em meios ácidos não é possível, sendo necessária a etapa de formulação. Os solventes orgânicos avaliados de acordo com sua polaridade apresentam melhor desempenho na solubilização do princípio ativo quando são combinados em proporções adequadas. O resíduo da destilação foi o princípio ativo mais difícil de solubilizar, e para isso foi necessário utilizar maiores proporções de solventes.

Os ensaios de perda de massa permitiram uma avaliação do potencial de cada formulação na redução do processo corrosivo. Após o tratamento dos dados, foi possível verificar que os ensaios a 80°C apresentaram taxas de corrosão superiores aos ensaios a 60°C para os meios orgânico e inorgânico e para os dois aços avaliados. Esse comportamento já era previsto uma vez que a corrosão é diretamente proporcional a temperatura, devido a dessorção das moléculas da superfície metálica.

As taxas de corrosão foram superiores no meio orgânico, apesar de o meio inorgânico geralmente ser considerado mais agressivo. Esse comportamento pode ser considerado como a imprevisibilidade do meio orgânico associada ao tipo de material.

As formulações que apresentaram melhores desempenhos em meio inorgânico a 60 e 80°C foi R1 para aço carbono, enquanto que para o inoxidável foram R1 e L1. As eficiências nesse meio variaram de 77,64 a 84,51%, sendo as maiores eficiências referentes ao aço inoxidável. As formulações que mostraram piores desempenhos, com taxas de corrosão superiores ao branco foram CH1 para aço carbono a 60°C, e CH2 a

80°C, e para aço inoxidável foi CH3 a 60°C e CH2 a 80°C. A partir desses dados é possível concluir que as formulações cujo princípio ativo é cardanol hidrogenado funcionam como intensificadores de corrosão em meio inorgânico para ambos os aços nas duas temperaturas analisadas. Enquanto que o resíduo é o princípio ativo de melhor desempenho nessas condições.

Em meio orgânico, a 80°C, os inibidores com melhores desempenhos foram R2 para aço carbono e R1 para aço inoxidável, demonstrando que o resíduo também foi eficiente nesse meio. Os piores desempenhos foram L3 para aço carbono e CH1 para inoxidável. A 60°C os inibidores com melhores desempenhos foram diferentes de todos os demais ensaios, sendo CH3 para aço carbono e L3 para o inoxidável. Esse comportamento é interessante, pois justamente o princípio ativo que apresentou efeito antagônico para os demais ensaios, foi o de melhor desempenho neste em específico. Os piores desempenhos foram de CH1 para os dois aços. As maiores eficiências para aço inoxidável a 60 e 80°C, respectivamente, foram de 15,4 e 31,08%, enquanto que para aço carbono foram de 7,23 e 10,76%.

Alguns experimentos apresentaram desvio padrão muito alto e foi observada uma tendência nesses dados. Os ensaios em meio inorgânico e com aço inoxidável demonstraram o maior número de desvios acima de 10% do valor da taxa de corrosão. Isso pode indicar uma tendência de corrosão localizada nesses ensaios, a qual não é mensurada de forma adequada pela perda de massa uniforme, mas sim pela profundidade dos pites. Dessa forma, esses experimentos devem ser refeitos para avaliar se o erro foi experimental ou se realmente corresponde a corrosão localizada.

Dessa forma, conclui-se que as formulações cujo princípio ativo é o resíduo da destilação do produto bruto são as mais eficientes na proteção do material metálico, e apresentam melhor desempenho em meio inorgânico e para aço inoxidável.

As análises de FTIR indicaram as principais bandas características dos compostos. Foi possível verificar diferenças entre o cardanol hidrogenado e o LCC através da banda da hidroxila e deformações associadas a presença de olefinas no LCC. A ausência de bandas referentes a olefinas na terceira fração de destilação foi o primeiro indício de que não se tratava do cardanol destilado. O espectro do resíduo indicou a ausência da banda da hidroxila e um sinal forte relativo a anéis aromáticos policondensados.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do cardanol destilado usado nas formulações apresentou picos referentes a hidrogênios alílicos, bis-alílicos e olefínicos indicativos

deste composto. No entanto, as frações provenientes da destilação mostraram uma progressiva redução dos hidrogênios olefínicos da cadeia lateral e dos núcleos aromáticos, o que pode estar associado a rearranjos/cisão na cadeia lateral instável, com o surgimento de novas ramificações. Ao analisar o espectro do resíduo, fica claro que essas reações associadas à condensação de anéis aromáticos devem ter ocorrido.

A análises termogravimétricas serviram para comprovar as hipóteses geradas nas técnicas anteriores, uma vez que o LCC apresentou eventos térmicos em temperaturas elevadas, o que está associado a presença de uma mistura de compostos inclusive inorgânicos e poliméricos. O cardanol hidrogenado apresentou temperatura um pouco inferior e apenas um evento térmico por se tratar de um composto puro. O termograma da terceira fração de destilação corrobora para o isolamento pouco efetivo do cardanol devido a baixa temperatura de degradação. E, por último, a massa residual da análise do resíduo e as temperaturas um pouco inferiores em relação as degradações do LCC também indicam rearranjos e condensações dos compostos presentes na amostra.

## CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões de prosseguimento deste trabalho:

- Repetir os ensaios cujos desvios padrões foram superiores a 10% da taxa de corrosão.
- Avaliar a estabilidade do resíduo com outros solventes orgânicos e em outras proporções.
- Realizar testes eletroquímicos a fim de verificar a morfologia do processo corrosivo.
- Avaliar o potencial da formulação mais eficiente em outros aços, a fim de mapear as possibilidades de aplicações.
- Caracterizar as frações de destilação do LCC e o resíduo por espectrometria de massas e cromatografia.
- Fazer espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  das diferentes amostras.
- Preparar formulações contendo outros princípios ativos combinados aos utilizados neste trabalho.
- Repetir a destilação fracionada do LCC.



## CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.. **Corrosion Science**, 51 (2009) 2790.
- ABRACO, disponível em: <[www.abraco.org.br/site1/](http://www.abraco.org.br/site1/)> Acesso em julho de 2015.
- ALENCAR, M. F. A.; OLIVEIRA, L. R. F.; GOMES, R. S.; GOMES, F. F. S NETO, J. A. M. A; JÚNIOR, J. M. F.; SILVA, R. C. B. Extratos de plantas da *Caatinga* como inibidor de corrosão. **5º Congresso Norte-Nordeste de química**, Natal, 2013.
- ASSUNÇÃO, S. S.; AMADO, R. S.; D'ELIA, E.. **Anais do 48o Congresso Brasileiro de Química, Físico-Química**, Rio de Janeiro, 2008.
- ASTM G 1:1990 (2011) – “Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.
- ASTM G 31:1972 (2004) - “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química** v. 1, 7ª Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2003.
- BNDES. **Relatório 3 - Químicos para E&P**, 1ª edição, 2014. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>> Acesso em junho de 2015.
- BOUMHARA, K.; BENTISS, F.; TABYAOU, M.; COSTA, J.; DESJOBERT, J. M.; BELLAOUCHOU, A.; GUENBOUR, A.; HAMMOUTI, B.; AL-DEYAB, S. S. Use of *Artemisia Mesatlantica* Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, 9 (2014) 1187 - 1206.
- CARDOLITE CORPORATION, disponível em: <<http://www.cardolite.com/>> Acesso em julho de 2015.
- CHAUHAN, L. R.; GUNASEKARAN, G.. **Corrosion Science**, 49 (2007) 1143.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de apoio, USP, 2012.
- DONOSO, J. P. **Curso de Espectroscopia Física Ressonância Magnética Nuclear**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- FANG, J.; LI, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, 2002, 593, 179.
- FMC Technologies, disponível em: <<http://www.fmctechnologies.com/en.aspx>> Acesso em julho de 2015.

FOUDA, 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**, 9 (2014) 4866 - 4883.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, 2014, 6 (2), 293-309.

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. **Progress in. Organic, Coatings**, 1986, 14, 115.

GENTIL, V. **Corrosão**, Editora Guanabara ,edição de 1982.

GRANESE, S. L.; ROSALES, B. M.; OVIDEO, C.; ZERLINO, J. O. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. **Corrosion Science**, 1992,v 33, p. 1439-1453.

HAMEED, R. S. A.; ALSHAFEY, H. I.; ABU-NAWWAS, A. H. 2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid Drugs as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl. **International Journal of Electrochemical Science**, 9 (2014) 6006 - 6019.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; SUBBA RAO, P. V.; RAO, S. **Journal of. Agricultural and. Food Chemistry**, 2002, v. 50, 4705-4708.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n° 6, p 1596-1608, 2009.

LUNA, S.; SILVA, C. L.; ARAÚJO, A. S.; FERREIRA, H. T.; LIMA, I; LEAL, J.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. **Prospecção tecnológica de artigos e patentes sobre inibidores de Corrosão metálica em meio corrosivo de combustível ou Biocombustível**. Cadernos de Prosp. v.5, n° 1, p.23-33, 2012.

LYONS, W. C.; PLISGA, G. J.; **Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas**, 2a. edition, Elsevier Inc.: Massachusetts, 2005.

MAINIE F. B.; SILVA, R. R.C M.. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **ENGEVISTA**, v. 6, n° 3, p. 106-112, 2004.

MATAD, P. B.; MOKSHANATHA, P. B.; HEBBAR, N.; VENKATESHA, V. T.; TANDON, H. C. Ketosulfone Drug as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2014, 53, 8436–8444.

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.

NABI, A. S A.; HUSSAIN, A. A. Synthesis , Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. **Journal of Basrah Researches (Sciences)**, 2012, v 38.

NASCIMENTO, R. C. **Preparação, Caracterização e Avaliação da Corrosividade de Biodiesel frente a Diferentes Aços.** Dissertação de mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

NEGM, N. A.; YOUSEF, M. A.; TAWFIK, S. M. Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media. Recent Patents on Corrosion Science, **Bentham Science Publishers**, 2013.

OGUZIE, E. E.; ADINDU, C. B.; ENENEBEAKU, C. K.; OGUKWE, C. E.; CHIDIEBERE, M. A.; OGUZIE, K. L. Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of *Piper guineense*. **The Journal of Physical Chemistry**, 2012, 116, 13603–13615.

OLIVEIRA, L. D. M. **Síntese, caracterização e funcionalidade de aditivos de lubrificidade, derivados do LCC.** Dissertação de mestrado, Fortaleza, 2007.

PATEL, R. N.; BANDYOPADHYAY, S.; GANESH, A.; **Bioresource. Technology.** 2006, v. 97, p. 847-853.

PLIETH, W. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. **Electrochimica Acta** 1992, 37, 2115.

RAJEEV, P; SURENDRANATHAN, A. O.; MURTHY, C. S. N. Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review.. **J. Mater. Environ Sci.** 3 (5) (2012) 856-869.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering.** Nova Iorque, McGraw-Hil, 1999.

ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais** Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 2013.

RODRIGUES, F. H. A. **Ação antioxidantes de derivados do líquido da casca de caju (LCC) sobre a degradação termooxidativa do poli (1,4-cis-isopreno).** Tese de doutorado, Fortaleza, 2006.

SAADAWY, M. An important world crop – barley – as a new green inhibitor for acid corrosion of steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 62, p. 220 - 228, 2015.

SANYAL, B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments- A Review. **Progress in organic coatings**, 9 (1981), 165-236.

SATYA CASHEW CHEMICALS Pvt Ltd, disponível em: <<http://www.sccpl.com/index.htm>> Acesso em julho de 2015.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**, 3ª Ed, v. 1 e 2, 1994.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T. **Química Inorgânica.** 4ª ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2008.

SILVA, F. B. **Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado.** Tese de doutorado, EQ/UFRJ, 2013.

SINDICAJU, disponível em: <<http://sindicaju.org.br/>> Acesso em julho de 2015.

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**, 7 (2012) 12545 - 12557.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOARES, R. O. **Reações de substituição eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras**. Dissertação de mestrado, UFRJ, 2013.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, disponível em: <[http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=eng](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng)> Acesso em julho de 2015.

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, p. 19 - 28, 2015.

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Thermodynamics and Electrochemical Investigation of (4-(2-amino-6-(cyclopropylamino)-9H-purin-9-yl)cyclopent-2-enyl) Methanol Sulphate as Green and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid. **International Journal of Electrochemical Science**, 8 (2013) 12238 - 12251.

VERNON, W. H. J. **Metallic Corrosion and Conservation of Natural Resources**. Institution of Civil Engineers, Londres, 1957, 105-133.

VICTORIA, S. N.; PRASAD, R.; MANIVANNAN, R. *Psidium Guajava* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild steel in Phosphoric Acid. **International Journal of Electrochemical Science**, 10 (2015) 2220 - 2238.

VRACAR, L. M.; DRAZIC, D. M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. **Corrosion Science**, 2002, v. 44, p. 1669-1680.

WEB OF SCIENCE, disponível em <<https://isiknowledge.com/>> Acesso em junho de 2015.

## APÊNDICE A1-ARTIGOS USADOS NA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Título	Autores	Ano de Publicação	Assuntos principais	País	Revista	Tempo de imersão (Horas)	Temperatura (°C)
Use of <i>Salvia Officinalis</i> as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media	RODRÍGUEZ-TORRES, A.; VALLADARES-CISNEROS, M. G.; GONZALEZ-RODRÍGUEZ, J. G.	2015	Eficiência de extrato de folhas	México	International Journal of Electrochemical Science	72	25,40 e 60
The extract of Jamun ( <i>Syzygium cumini</i> ) seed as green corrosion inhibitor for acid media	SINGH, A.; QURAIISHI, M. A.	2015	Eficiência de extrato de sementes	Índia	Research on Chemical Intermediates	3	35, 45, 55 e 65
<i>Psidium Guajava</i> Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild steel in Phosphoric Acid	VICTORIA, S. N.; PRASAD, R.; MANIVANNAN, R.	2015	Eficiência de extrato de folhas	Índia	International Journal of Electrochemical Science	0,25 e 1	30, 40, 50, 60, 70 e 80
Utilization of Green Tea as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in acidic media	ALSABAGH, A. M.; MIGAHED, M. A.; ABDELRAOUF, M.; KHAMIS, E. A.	2015	Eficiência de extrato de chá	Egito	International Journal of Electrochemical Science	168	30
Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media	ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M.	2015	Extrato da casca de fruta	Arábia Saudita	Journal of Industrial and Engineering Chemistry	-	25
An important world crop – barley – as a new green inhibitor for acid corrosion of steel	SAADAWY, M.	2015	Extrato de cereal	Egito	Anti-Corrosion Methods and Materials	1, 2, 3, 4 e 5	30 e 60
Date palm ( <i>Phoenix dactylifera</i> ) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution	UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M.; OBOT, I. B.	2015	Extrato de fruto	Arábia Saudita	Anti-Corrosion Methods and Materials	24, 48, 72 e 120	25 e 60
New Coumarin Derivative as an Eco-Friendly Inhibitor of Corrosion of Mild Steel in Acid Medium	AL-AMIERY, A. A.; AL-MAJEDY, Y. K.; KADHUM, A. A. H.; MOHAMAD, A. B.	2015	Compostos eco-amigáveis sintetizados	Malásia e Iraque	Molecules	1, 2, 3, 4, 5, 10, 24, 48 e 72	30, 40, 50 e 60
Cerium salt as green corrosion inhibitor for steel in acid medium	KHALED, K. F.; EBENSO, E.	2015	Eficiência de um sal inorgânico	África do sul, Arábia Saudita e Egito	Research on Chemical Intermediates	6	25
Steel Corrosion Inhibition by Acid Garlic Essential Oil as a Green Corrosion Inhibitor and Sorption Behavior	AFIA, L.; BENALI, O.; SALGHI, R.; EBENSO, E. E.; JODEH, S.; ZOUGAGH, M.; HAMMOUTI, B.	2014	Eficiência de óleo essencial de fruto	Argélia, Marrocos, África do sul, Espanha e Palestina	International Journal of Electrochemical Science	6	25
2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid Drugs as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl	HAMEED, R. S. A.; ALSHAFEY, H. I.; ABU-NAWWAS, A. H.	2014	Droga farmacêutica	Reino Unido, Egito e Arábia saudita	International Journal of Electrochemical Science	168	30, 40, 50 e 60
Benevolent behavior of <i>Kleinia grandiflora</i> leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution	PITCHAIPILLAI, M.; RAJ, K.; BALASUBRAMANIAN, J.; PERIAKARUPPAN, P.	2014	Eficiência de extrato de folhas	Índia	International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials	2, 6, 12, 18 e 24	35, 40, 45, 50 e 55
Punica Plant extract as Green Corrosion inhibitor for C-steel in Hydrochloric Acid Solutions	FOUDA, A. S.; ETAIW, S. H.; ELNGGAR, W.	2014	Eficiência de extrato de folhas	Egito	International Journal of Electrochemical Science	-	30
Fennel seed extract as green corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solutions	FOUDA, A. S.; RASHWAN, S. M.; ABO-MOSALLAM, H. A.	2014	Eficiência de extrato de sementes	Egito	Desalination & Water Treatment	0.5, 1, 1.5, 2 e 3	25, 30, 35 e 40
<i>Kappaphycus alvarezii</i> - A marine red alga as a green inhibitor for acid corrosion of mild steel	KAMAL, C.; SETHURAMAN, M. G.	2014	Extrato de algas marinhas	Índia	Materials and Corrosion	2	30, 40 e 50
Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by <i>Tagetes erecta</i> (Marigold flower) extract as a green inhibitor	MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M.	2014	Eficiência de extrato de pétalas	Índia	Corrosion Science	24	30

Green Approach to Corrosion Inhibition by Ethyl acetate Extract from <i>Pistacia atlantica</i> Gals in Hydrochloric Acid Solution	DEKMOUCHE, M.; SAIDI, M.; HADJADI, M.; GHIABA, Z.; YOUSFI, M.	2014	Eficiência de extrato de folhas	Argélia	International Journal of Electrochemical Science	0.5	25
Experimental and theoretical study on amino acid derivatives as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in hydrochloric acid solution	YADAV, M.; KUMAR, S.; GOPE, L.	2014	Compostos eco-amigáveis sintetizados	Índia	Journal of Adhesion Science and Technology	6	30, 40, 50 e 60
Garlic Powder as a Safe Environment Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media; Adsorption and Quantum Chemical Studies	YARO, A. S.; KHADOM, A. A.; WAE, R. K.L	2014	Extrato de fruto	Iraque	Journal of The Chinese Chemical Society	2	30, 40, 50 e 60
Ketosulfone Drug as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium	MATAD, P. B.; MOKSHANATHA, P. B.; HEBBAR, N.; VENKATESHA, V. T.; TANDON, H. C.	2014	Droga farmacêutica	Índia	Industrial & Engineering Chemistry Research	4	30
Opuntiol: An Active Principle of <i>Opuntia elatior</i> as an Eco-Friendly Inhibitor of Corrosion of Mild Steel in Acid Medium	LOGANAYAGI, C.; KAMAL, C.; SETHURAMAN, M. G.	2014	Extrato de fruto	Índia	ACS Sustainable Chemistry & Engineering	2	30, 40 e 50
Taurine as a Green Corrosion Inhibitor for AISI 4130 Steel Alloy in Hydrochloric Acid Solution	HOSEINZADEH, A. R.; DANAEI, I.; MADDAH, M. H.; AVEL, M. R.	2014	Aminoácido	Irã	Chemical Engineering Communications	-	25, 45 e 65
Use of <i>Artemisia Mesatlantica</i> Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution	BOUMHARA, K.; BENTISS, F.; TABYAOU, M.; COSTA, J.; DESJOBERT, J. M.; BELLAOUCHOU, A.; GUENBOUR, A.; HAMMOUTI, B.; AL-DEYAB, S. S.	2014	Óleo essencial de partes aéreas	Marrocos/França/Arábia Saudita	International Journal of Electrochemical Science	6	30, 40, 50, 60 e 70
Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of <i>Punica granatum</i> peel and main constituents	BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; KHAYATKASHANI, M.; SOLTANI, N.	2012	Extrato da casca de fruta	Irã	Materials Chemistry and Physics	6	30, 40, 50 e 60
The Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution using Some Phenolic Compounds	ABDALLAH, M.; ASGHAR, B. H.; ZAAFARANY, I.; FOUA, A. S.	2012	Eficiência de compostos fenólicos	Egito	International Journal of Electrochemical Science	0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 e 3	30
New Eco-Friendly Corrosion Inhibitors Based on Phenolic Derivatives for Protection Mild Steel Corrosion	FOUDA, A. S.; ELDESOKY, A. M.; ELMORSI, M. A.; FAYED, T. A.; ATIA, M. F.	2013	Eficiência de compostos fenólicos	Egito	International Journal of Electrochemical Science	0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 e 3	30
Use of <i>Opuntia ficus</i> extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media	SUAREZ-HERNANDEZ, R.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G.; DOMINGUEZ-PATIÑO, G. F.; MARTINEZ-VILLAFANE, A.	2014	Extrato da casca de fruta	México	Anti-Corrosion Methods and Materials	-	25
Elucidation of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl by Catechin Monomers from Commercial Green Tea Extracts	NOFRIZAL, S.; RAHIM, A. A.; SAAD, B.; RAJA, P. B.; SHAH, A. M.; YAHYA, S.	2012	Eficiência de extrato de chá	Malásia	METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A	24	30
Inhibitive Effect of <i>Argemone mexicana</i> Plant Extract on Acid Corrosion of Mild Steel	JI, G.; SHUKLA, S. K.; DWIVEDI, P.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Índia e África do sul	Industrial & Engineering Chemistry Research	5	27
Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of <i>Piper guineense</i>	OGUZIE, E. E.; ADINDU, C. B.; ENENEBEAKU, C. K.; OGUKWE, C. E.; CHIDIEBERE, M. A.; OGUZIE, K. L.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Nigéria	The Journal of Physical Chemistry	3, 24, 48, 72, 96, 120 e 144	30, 40, 50 e 60
Phenolic and non-Phenolic Fractions of the Olive Oil Mill Wastewaters as Corrosion Inhibitor for Steel in HCl medium	D. BOUKNANA, D.; HAMMOUTI, B.; MESSALI, M.; AOUNITI, A.; SBAA, M.	2014	Eficiência de óleo essencial de fruto	Marrocos e Arábia Saudita	Portugaliae Electrochimica Acta	6	35

Aqueous Extract of Coriander Seeds as Green Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions	FOUDA, A. E. S.; RASHWAN, S. M.; ABO-MOSALLAM, H. A.	2014	Eficiência de extrato de sementes	Egito	Journal of the Korean Chemical Society	0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 e 3	25, 30, 35 e 40
Corrosion Inhibitive Evaluation of an Environmentally Friendly Water-Base Acrylic Terpolymer on Mild Steel in Hydrochloric Acid Media	AZGHANDI, M. V.; DAVOODI, A.; FARZI, G. A.; KOSARI, A.	2013	Eficiência de polímero	Irã	Metallurgical and Materials Transactions A	-	25
Thermodynamics and Electrochemical Investigation of (4-(2-amino-6-(cyclopropylamino)-9H-purin-9-yl) cyclopent-2-enyl) Methanol Sulphate as Green and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid	VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E.	2013	Droga farmacêutica	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	-	35, 45, 55 e 65
Ethanol extract of <i>Ruta chalepensis</i> as an eco-friendly inhibitor of acid corrosion of steel	KHADRAOUI, A.; KHELIFA, A.	2013	Eficiência de extrato de folhas	Argélia	Springer	6	25
<i>Hydroclathrus clathratus</i> marine alga as a green inhibitor of acid corrosion of mild steel	KAMAL, C.; SETHURAMAN, M. G.	2013	Extrato de algas marinhas	Índia	Springer	2	30, 40 e 50
The use of <i>Euphorbia falcata</i> extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution	EL BRIBRI, A.; TABYAOUI, M.; TABYAOUI, B.; EL ATTARI, H.; BENTISS, F.	2013	Eficiência de extrato de folhas	Marrocos	Materials Chemistry and Physics	6	30
Green Ultrasound Assisted Synthesis of N2,N4,N6-tris ((Pyridin-2-ylamino) methyl)-1, 3,5-triazine-2,4,6-Triamine as Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium	VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E.	2013	Compostos eco-amigáveis sintetizados	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	-	35, 45, 55 e 65
Torseamide and Furoseamide as Green Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium	KUMAR, S. H.; KARTHIKEYAN, S.	2013	Droga farmacêutica	Índia	Industrial & Engineering Chemistry Research	3	30
Electrochemical Studies of 2-amino-1, 9-dihydro-9-((2-hydroxyethoxy) methyl)-6H-purin-6-one as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid Solution	VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E.	2013	Droga farmacêutica	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8	32, 37, 42, 47, 52, 57, 62 e 67
Quinazoline Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions	FOUDA, A. S.; EL-DESOKY, A. M.; HASSAN, H. M.	2013	Droga farmacêutica	Egito	International Journal of Electrochemical Science	2	25
Evaluation of <i>Eryngium maritimum</i> Essential Oil as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution	DARRIET, F.; ZNINI, M.; MAJIDI, L.; MUSELLI, A.; HAMMOUTI, B.; BOUYANZER, A.; COSTA, J.	2013	Óleo essencial de partes aéreas	França e Marrocos	International Journal of Electrochemical Science	6	25
<i>Acalypha torta</i> Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution	KRISHNEGOWDA, P. M.; VENKATESHA, V. T.; KRISHNEGOWDA, P. K. M.; SHIVAYOGIRAJU, S. B.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Índia	Industrial & Engineering Chemistry Research	-	30, 40, 50 e 60
Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions	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.	2012	Extrato de fruto	Brasil	International Journal of Electrochemical Science	4 e 24	25, 40 e 60
Green <i>Capsicum annum</i> Fruit Extract for Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric acid solution	JL, G.; SHUKLA, S. K.; DWIVEDI, P.; SUNDARAM, S.; EBENSO, E. E.; PRAKASH, R.	2012	Extrato de fruto	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	5	26
Application of <i>Butea monosperma</i> (Palasha) Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: A Theoretical and Electrochemical Approach	SINGH, A.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	-	35

Exudate Gum from <i>Acacia Trees</i> as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media	ABU-DALO, M. A.; OTHMAN, A. A.; AL-RAWASHDEH, N. A. F.	2012	Goma natural	Emirados árabes unidos, Jordânia e Arábia saudita	International Journal of Electrochemical Science	168	25
<i>Parthenium hysterophorus</i> Plant Extract as an Efficient Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Environment	JI, G.; SHUKLA, S. K.; DWIVEDI, P.; SUNDARAM, S.; EBENSO, E. E.; PRAKASH, R.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	5	27
Theoretical and Electrochemical Studies of Cuminum Cyminum (Jeera) extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution	SINGH, A.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A.	2012	Eficiência de extrato de sementes	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	-	35, 45, 55 e 65
<i>Boerhavia diffusa</i> (Punarnava) Root Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: Theoretical and Electrochemical studies	SINGH, A.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A.	2012	Extrato de raiz	Índia e África do sul	International Journal of Electrochemical Science	-	35, 45, 55 e 65
<i>Helichrysum italicum</i> subsp. <i>italicum</i> Essential Oil as Environmentally Friendly Inhibitor on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid	CRISTOFARI, G.; ZNINI, M.; MAJIDI, L.; COSTA, J.; HAMMOUTI, B.; PAOLINI, J.	2012	Óleo essencial de partes aéreas	França e Marrocos	International Journal of Electrochemical Science	6	25, 35, 45, 55 e 65
Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of <i>Salvia officinalis</i> leaves	SOLTANI, N.; TAVAKKOLI, N.; KHAYATKASHANI, M.; JALALI, M. R.; MOSAVIZADE, A.	2012	Eficiência de extrato de folhas	Irã	Corrosion Science	2, 4, 6, 8, 10 e 12	25, 35, 45, 55 e 65
Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium	BANERJEE, S.; SRIVASTAVA, V.; SINGH, M. M.	2012	Eficiência de polímero	Índia	Corrosion Science	3, 24, 48 e 72	25
Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel by Essential Oil Leaves of <i>Asteriscus Graveolens</i> (Forssk.) in Sulphuric Acid Medium	ZNINI, M.; CRISTOFARI, G.; MAJIDI, L.; ANSARI, A.; BOUYANZER, A.; PAOLINI, J.; COSTA, J.; HAMMOUTI, B.	2012	Óleo essencial de folhas	França e Marrocos	International Journal of Electrochemical Science	6	25
Study of <i>Stevia rebaudiana</i> Leaves as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques	CANG, H.; SHI, W.; SHAO, J.; XU, Q.	2012	Eficiência de extrato de folhas	China	International Journal of Electrochemical Science	-	30, 40, 50 e 60
<i>Spirulina platensis</i> – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel	KAMAL, C.; SETHURAMAN, M. G.	2012	Eficiência de extrato de microalga	Índia	Arabian Journal of Chemistry	2	30, 40 e 50
Thermodynamic and Density Functional Theory Investigation of Sulphathiazole as Green Corrosion Inhibitor at Mild Steel/Hydrochloric Acid Interface	OBOT, I. B.; EBENSO, E. E.; AKPAN, I. A.; GASEM, Z. M.; AFOLABI, A. S.	2012	Droga farmacêutica	Nigéria, África do sul e Arábia saudita	International Journal of Electrochemical Science	2, 4, 6, 8 e 10	30, 40, 50 e 60
An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors	GOPIRAMAN, M.; SAKUNTHALA, P.; KESAVAN, D.; ALEXRAMANI, V.; KIM, I. S.; SULOCHANA, N.	2012	Eficiência de extrato de pétalas	Índia e Japão	Journal of Coatings Technology and Research	2	27, 37 e 47