



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA PETROLÉO

JARDEL HUGO GONÇALVES PAIVA

**ANALISE DA ESPINHEIRA SANTA (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) COMO
INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS PARA
COMPLETAÇÃO E SEU ESTUDO DE ADSORÇÃO NO PROCESSO**

MOSSORÓ

2020

JARDEL HUGO GONÇALVES PAIVA

ANALISE DA ESPINHEIRA SANTA (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS PARA COMPLETAÇÃO E SEU ESTUDO DE ADSORÇÃO NO PROCESSO

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr.

Co-orientadora: Andrea Francisca Fernandes Barbosa, Prof. Dra.

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

P145a Paiva, Jardel Hugo Gonçalves.
ANALISE DA ESPINHEIRA SANTA
(MaytenusilicifoliaMartiusReissek) COMO
INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM
FLUIDOS PARA COMPLETAÇÃO E SEU ESTUDO DE ADSORÇÃO
NO PROCESSO / Jardel Hugo Gonçalves Paiva. - 2020.
36 f. : il.

Orientador: Jardel Dantas Da Cunha.
Coorientador: Andrea Francisca Fernandes
Barbosa.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia de
Petróleo, 2020.

1. Inibidor de Corrosão. 2. Espinheira
Santa. 3. Fluidos de completação. I. Da
Cunha, Jardel Dantas, orient. II. Fernandes
Barbosa, Andrea Francisca, co-orient. III.

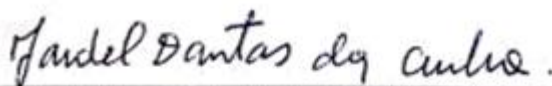
JARDEL HUGO GONÇALVES PAIVA

ANALISE DA ESPINHEIRA SANTA (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO ORGÂNICO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS PARA COMPLETAÇÃO E SEU ESTUDO DE ADSORÇÃO NO PROCESSO

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Defendida em: 05/02/2020.

BANCA EXAMINADORA



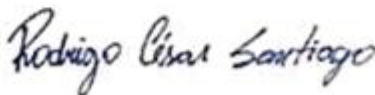
Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Andrea Francisca Fernandes Barbosa, Prof. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador



Keila Regina Santana Fagundes, Prof. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador



Rodrigo Cesar Santiago, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

Paulo Beleki

AGRADECIMENTOS

Inicialmente e primordialmente agradeço a Deus por ter me mantido na trilha certa durante todo esse processo com saúde e forças para chegar até o final.

Sou grato à minha família pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida, sobretudo aos meus pais Cícero Paiva e Francisca Rejânia pelo apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

Agradeço a minha noiva Gleide Hellen pela compreensão e paciência demonstrada durante o período do projeto.

Deixo um agradecimento à Universidade e a todos os professores do curso de petróleo, que sempre me ajudaram e proporcionaram a realização desse sonho, com conselhos e ensinamentos, tanto em forma de conhecimento técnico/profissional, quanto em palavras que levarei para a vida. Em especial agradeço ao meu orientador Jardel Dantas e minha co-orientadora Andrea Francisca pelo apoio e confiança que sempre depositaram em mim, como também pelos conselhos e orientações que levarei por toda minha vida.

Agradeço de forma emocionada também a “família” Flowline, empresa Junior do curso de engenharia de petróleo, que significou muito e foi um divisor para minha trajetória no curso. Nessa vertente deixo um agradecimento especial aos meus amigos, Arthur, Beatriz e Valécia pelo apoio e incentivo de sempre em nossas diversas dificuldades enfrentadas e vencidas.

Muito Obrigado!

RESUMO

O processo corrosivo é um mal que atinge diretamente todos os setores sócio econômicos de um país, dessa forma independente do espaço na qual essa deterioração aconteça, seja em ambiente rural, urbano, industrial, ou até mesmo marinho, a corrosão contribui significativamente para o surgimento de uma série de fatores danosos para o bem estar da sociedade, como também na relação com recursos naturais. A espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) é um dos poucos fitoterápicos que possuem efeitos farmacológicos comprovados pela Central de Medicamentos (CEME) do Ministério da Saúde do Brasil, entre esses efeitos, destaca-se a atividade antiulcerogênica, havendo assim total segurança de seu uso. Nessa vertente surgem diversas pesquisas por compostos orgânicos naturais atuando como inibidores, devido a algumas vantagens tais como: serem considerados de baixo custo, não tóxicos, e principalmente ser aceitável do ponto de vista ecológico. Fluido de completção é, por definição, uma solução isenta de sólidos, podendo ser salina, emulsões invertidas e petróleo com baixo teor de sólidos, ele deve ser capaz de controlar as pressões de superfície com a variação de densidade, ser estável na temperatura do poço, como também não trapear gás facilmente. O objetivo do presente trabalho consiste em analisar a utilização da Espinheira Santa como um potencial inibidor de corrosão verde, e assim verificar seus parâmetros de eficiência e otimização no processo de extração, como também evidenciar o estudo de adsorção dessa planta nos processos de corrosão realizados, para isso foram utilizados sua aplicação em fluidos de completção salinos. Os ensaios realizados foram para 50, 100 e 150 lb/gal de concentração desse sal, sendo variado o parâmetro de dosagem de inibidor orgânico, sendo essas concentrações de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2 e 3% de extrato de espinheira santa. Os resultados obtidos levaram a conclusão que o extrato da planta em questão teve baixa eficiência, quando adicionado em pequenas concentrações, porém a medida que aumentava-se sua dosagem havia um crescimento linear de sua eficiência e uma notória redução da taxa corrosiva. Nesse contexto para um meio menos agressivo, no caso para um fluido com concentração de 50 lb/gal, obteve-se melhores eficiências de inibição, chegando até 93 %, porém a medida que o meio tornava-se mais agressivo essa eficiência em passar a célula diminui, sendo os valores máximo de 92 % para 100 lb/ gal e 88% para 150 lb/gal, obviamente considerando a utilização de 30000 ppm do extrato estudado. Dessa maneira como esperado na pratica a presença de um meio mais degradante ao material tem-se uma diminuição em valores absolutos de eficiência, ainda que sempre observada esse aumento gradativo e seu potencial poder de passivação.

Palavras-chave: Inibidor de Corrosão, Espinheira Santa, Fluido de Completção.

ABSTRACT

The corrosive process is an evil that directly affects all the socio-economic sectors of a country, thus regardless of the space in which this deterioration occurs, whether in a rural, urban, industrial, or even marine environment, corrosion contributes significantly to the emergence a series of harmful factors for the well-being of society, as well as in relation to natural resources. The espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) is one of the few herbal medicines that have pharmacological effects proven by the Medication Center (CEME) of the Ministry of Health of Brazil, among these effects, the antiulcerogenic activity stands out, thus having total security of its use. In this regard, there are several researches for natural organic compounds acting as inhibitors, due to some advantages such as: being considered low cost, non-toxic, and mainly being acceptable from an ecological point of view. Completion fluid is, by definition, a solids-free solution, which may be saline, inverted emulsions and low solids oil, it must be able to control surface pressures with varying density, be stable at well temperature , as well as not trapping gas easily. The objective of the present work is to analyze the use of Espinheira Santa as a potential inhibitor of green corrosion, and thus verify its parameters of efficiency and optimization in the extraction process, as well as to evidence the study of adsorption of this plant in the corrosion processes carried out, for this, its application in saline fluids was used. The tests carried out were for 50, 100 and 150 lb / gal of concentration of this salt, the dosage parameter of organic inhibitor being varied, with these concentrations being 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2 and 3% holy espinheira extract. The results obtained led to the conclusion that the extract of the plant in question had low efficiency, when added in small concentrations, however as its dosage increased there was a linear increase in its efficiency and a notable reduction in the corrosive rate. In this context, for a less aggressive medium, in the case of a fluid with a concentration of 50 lb / gal, better inhibition efficiencies were obtained, reaching up to 93%, however as the medium became more aggressive, this efficiency in passivating the cell decreases, with the maximum values being 92% for 100 lb / gal and 88% for 150 lb / gal, obviously considering the use of 30000 ppm of the studied extract. Thus, as expected in practice, the presence of a more degrading medium to the material results in a decrease in absolute values of efficiency, although this gradual increase and its potential passivation power are always observed.

Keywords: Corrosion Inhibitor, Espinheira Santa, Completion Fluid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grafico de levantamento de prejuizos economicos em diversos setores industriais.....	19
Figura 2 – Estrutura molecular dos triterpenos friedelan-3-ol e friedelina, dos flavonóides canferol e quercetina e do tanino condensado encontrados em espinheira-santa.....	21
Figura 3 – Separação prévia das folhas da espinhiera santa utilizadas na extração e das raizes, parte não utilizada no processo.....	23
Figura 4 – Sistema de extração <i>soxhlet</i> para a espinheira santa.....	24
Figura 5 – Extrato de espinheira santa, 1 e 3 horas....	26
Figura 6 – curvas de polarização linear para os fluidos de completação com concentração de 50 lb/gl.....	28
Figura 7 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl.....	29
Figura 8 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl.....	38

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1** – Comparativo de todos ensaio realizados, relacionando concentração de inibidor utilizado versus eficiência de inibição. 30
- Gráfico 2** – Curva de adsorção adequada para o processo corrosivo estudado com espinheira santa: curva de Flory –Huggins 31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Eficiencias de inibidores comerciais(Molibdato de sódio) em aço carbono...	20
Tabela 2 – Dados de extração obtidos experimentalmente.....	26
Tabela 3 – Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 50 lb/gl.....	27
Tabela 4 – Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl.....	28
Tabela 5 – Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl.	29
Tabela 6 – Relação dos modelos de adsorção vs R^2 de cada equação.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEME Central de Medicamentos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
Objetivos gerais.....	17
Objetivos Especificos.....	17
3. DESENVOLVIMENTO	18
Corrosão	18
Mecanismos de Corrosão	18
Problematica	19
Prevenção	20
Inibidor de corrosão	20
Inibidores de linha verde	21
Espinheira Santa.....	21
Fluidos de Completação.	22
Método da Resistência de Polarização Linear.	22
4. MATÉRIAS E MÉTODOS.....	23
Preparação dos inibidores.....	23
Preparação dos fluidos de completação	24
Teste de corrosão	24
Modelo de adsorção	25

SUMÁRIO

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
Extrato Espinheira Santa.....	26
Ensaio de Corrosão	27
Ensaio de corrosão utilizando acima de 1% concentração de inibidor	30
Estudo de Adsorção do inibidor	31
6. CONCLUSÕES	33
7. REFERÊNCIAS.....,	34

1. INTRODUÇÃO

O processo corrosivo é um mal que atinge diretamente todos os setores sócio econômicos de um país, dessa forma independente do espaço na qual essa deterioração aconteça, seja em ambiente rural, urbano, industrial, ou até mesmo marinho. No setor econômico, este processo acarreta em prejuízos elevados em decorrência da perda de investimentos. Destaca-se que 30% do material metálico produzido são direcionados a reposição ou reparos provenientes da corrosão. Esse fenômeno também é responsável por ocasionar contaminações, induzir a exploração de material não renovável, e contribuir para uma serie de perdas sociais devido aos acidentes proporcionados por essa degradação [1].

O fluido de completação é, por definição, uma solução com baixo teor de sólidos, podendo ser salinas, emulsões invertidas e petróleo com baixo teor de sólidos. Ele deve ser capaz de controlar as pressões de superfície com a variação de densidade, ser estável na temperatura do poço, como também não trapear gás facilmente [2]. Nesse sentido os fluidos de completação mais usados na indústria do petróleo são os caracterizados como soluções salinas, entre eles o NaCl e o KCl. Entretanto existe um grande problema de utilizar-se esse tipo de solução, pois as mesmas podem provocam corrosão na coluna, revestimento e outros equipamentos. Esta corrosão pode ser reduzida com o uso de um inibidor adequado, sendo que inibidor mais utilizado era o dicromato de sódio (2000 ppm), e atualmente são a base de fosfatos, silicatos, tiocianato de sódio e os inibidores orgânicos.

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

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

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

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais:

O presente trabalho tem como objetivo analisar a utilização da Espinheira Santa como um potencial inibidor de corrosão da linha verde, como também evidenciar o estudo de adsorção dessa planta nos processos de corrosão realizados. Para isso foram usados ensaios de polarização. A relevância científica e social do trabalho está na busca por novas observações e evidências que mostrem o incremento e uso de novos inibidores orgânicos, e relacionar a sua maior taxa de eficiência de acordo com a sua devida concentração

2.2 Objetivos Especificos:

Verificar os parâmetros de eficiência e otimização no processo de extração, e ainda correlacionar e comparar valores de eficiencia de inibição obtidos pelo extrato, com valores de inibição comumentes observados em inibidores comercias, e assim determinar a melhor dosagem de inibidor em termos de quantidade de extrato utilizado e eficiência de inibição obtida no processo.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 Corrosão

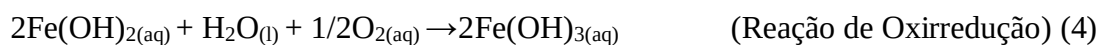
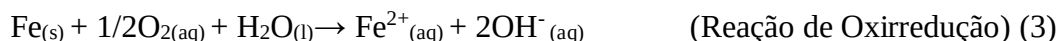
A corrosão é considerada a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio onde este se encontra, associada ou não a esforços mecânicos [10]. As reações de corrosão são reações de oxirredução espontâneas nas quais um metal é atacado por alguma substância em seu ambiente e é convertido em um composto não desejado.. Geralmente o termo corrosão está associados aos metais, principalmente a do ferro, gerando a “ferrugem”. No entanto outros materiais podem sofrer essa degradação, tais como os polímeros e as estruturas feitas de concreto armado. A eletroquímica é o tipo de corrosão mais comum, pois é a que ocorre com os metais, geralmente na presença de água. Ela se dá principalmente quando o metal está em contato com um eletrólito, solução condutora ou condutor iônico que envolve áreas anódicas e catódicas ao mesmo tempo, formando uma pilha de corrosão, assim o principal exemplo de um mecanismo de corrosão é a formação de “ferrugem” [11].

Existem diversas formas de classificar os tipos de corrosão. Quanto a morfologia, forma de ataque e as diferentes causas e mecanismos da corrosão. Algumas das principais morfologias de corrosão são: Uniforme [12]; Galvânica [12]; Por placas [12]; Filiforme [12]; Por Pite [12]; Alveolar [12]; Dezincificação [12]; Corrosão seletiva [12]; Corrosão gráfica [12]; Corrosão microbiológica [12]; Empolamento pelo hidrogênio [12]; Corrosão Intergranular [13]; Corrosão transgranular [14].

3.1.1 Mecanismos de Corrosão

A corrosão pode ocorrer de inúmeras maneiras, e isso reflete na diversidade de mecanismo que esse processo engloba, entre os principais podem ser citados: aeração diferencial, despolarização catódica, esforços mecânicos, induzida por microrganismos. A corrosão por frestas tem, em seu mecanismo, muita semelhança com a corrosão por pites. A diferença está em que a fresta é um ambiente ocluso pré-existente, enquanto que o pite se forma sobre uma superfície livre. Este tipo de deterioração está associado geralmente a vários aspectos, tais como: diferença de aeração, dentro da fresta menos oxigênio, diferença de concentração de íons agressivos (dentro da fresta maior concentração) e diferença de pH (dentro da fresta maior acidez). Outra questão importante de citar é que o interior da fresta funciona como ânodo e o exterior funciona como cátodo. Entre os principais exemplos típicos relacionados a essa degradação esta: frestas entre parafuso e porcas, e entre flange e material vedante [15]. Existem outros importantes mecanismos de corrosão, entre os mais importantes evidencia-se: mecanismo químico e o eletroquímico, em que a diferencial primordial entre eles está na passagem ou não de corrente elétrica (transferência

de ions). Entre as principais reações envolvidas nos mecanismos, destaca-se:



3.1.2 Problemática

O processo corrosivo como já salientado é um mal que atinge diretamente todas os setores sócio econômicos de um país, dessa forma independente do espaço na qual essa deterioração aconteça, seja em ambiente rural, urbano, industrial, ou até mesmo marinho, a corrosão contribui significativamente para o surgimento de uma série de fatores danosos para o bem estar da sociedade, como também na relação com recursos naturais. No setor econômico, este processo acarreta em prejuízos elevados em decorrência da perda de investimentos. Nesse contexto destaca-se que 30% do material metálico produzido é direcionado a reposição ou reparos provenientes da corrosão. Esse fenômeno também é responsável por ocasionar contaminações, induzir a exploração de material não renovável, e contribuir para uma serie de perdas sociais devido aos acidentes proporcionados por essa degradação [16].

A figura 01 mostra um grafico em que são correlacionados os prejuizos referentes a atividade corrosiva em diferentes segmentos industriais dos EUA, em termos de porcentagem total e em gastos por Bilhões de dolares [17].

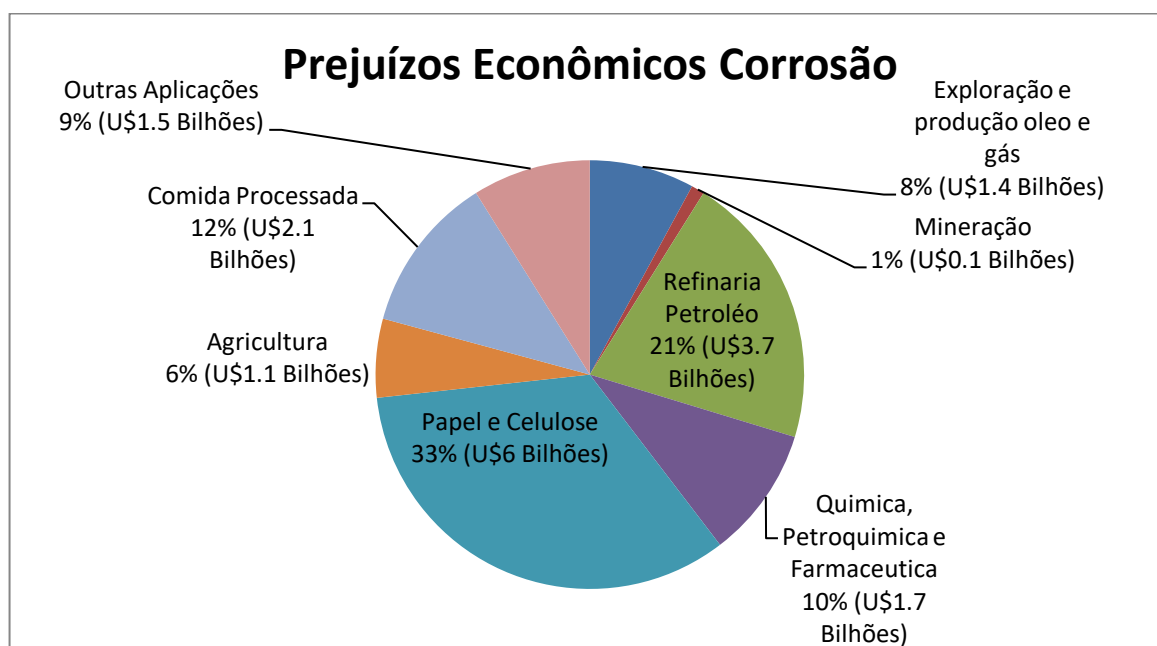


Figura 01 – Gráfico de levantamento de prejuizos economicos em diversos setores industriais.

A produção de petróleo nos Estados Unidos em 1998 consistia em 3,04 bilhões de barris. As reservas recuperáveis significativas que ainda podem ser descobertas e produzidas provavelmente estão limitadas a locais menos convenientes, como em águas profundas offshore, locais árticos remotos e reservatórios de difícil gerenciamento com areias não consolidadas. O custo total anual direto da corrosão nos EUA, na indústria de produção de petróleo e gás é estimado em US\$ 1,4 bilhão, composto por US\$ 0,6 bilhão em custos de tubulações e instalações de superfície, US\$ 0,5 bilhão em despesas com tubos de fundo de poço e US\$ 0,3 bilhão em investimentos relacionados à corrosão [17].

3.1.3 Prevenções

Existem diversas formas de “inibir” o processo corrosivo evidenciado em diversos casos, e essa prevenção é de extrema importância quando analisado a grande problemática que essa deterioração causa, principalmente de formas estruturais, relacionadas ao uso de metais em geral, gerando assim grandes perdas econômicas para determinado setor. Nesse contexto tem-se várias maneiras de proteger a estrutura ou material desejado, como por exemplo: proteção catódica, revestimento, uso de inibidores, seleção de material, entre outros [10].

3.1.3.1 Inibidor de corrosão

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais praticados no controle e prevenção da corrosão, especialmente em soluções ácidas [18,19]. A maioria dos inibidores usados nas indústrias são compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Nos últimos anos tem aumentado significativamente o interesse no uso de compostos ambientalmente amigáveis e de baixo custo como inibidores de corrosão [18,20]. Extratos de plantas são geralmente pouco dispendiosos e podem ser obtidos através de processos simples de extração.

As eficiências de inibição são obtidas através da aplicação de métodos de avaliação de desempenho como, por exemplo, polarização linear e perda de massa. A tabela abaixo 04 mostra um exemplo de eficiências de inibição obtidas por inibidores comerciais[21].

Tabela 1. Eficiências de inibidores comerciais (Molibdato de sódio) em aço carbono [21].

Concentração de AC (mol.L ⁻¹)	Eficiência de inibição (%)
0,1	88,60
0,3	91,07
0,5	85,06

3.1.3.1.1 Inibidores de linha verde

O crescente interesse pelos antioxidantes naturais de extratos de plantas é devido à sua baixa toxicidade em relação aos antioxidantes sintéticos. Extratos de frutas, vegetais, cereais e seus subprodutos industriais são ricos em antioxidantes, em ácido ascórbico, tocoferóis, carotenoides e em compostos fenólicos e têm demonstrado eficaz atividade antioxidante em sistemas modelos [22]. A atividade dos inibidores de corrosão em muitos desses extratos de plantas pode ser devida à presença de constituintes heterocíclicos como alcaloides, flavonoides, igualmente a presença de taninos, celulose e compostos policíclicos, que podem levar à formação de um filme sobre a superfície metálica, evitando assim a corrosão [23].

3.2 Espinheira santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek)

As espécies *Maytenus ilicifolia* Martius ex Reiss. e *Maytenus aquifolium* Mart. são amplamente utilizadas na medicina popular brasileira [24], e a infusão aquosa das folhas, frescas ou secas, é utilizada no tratamento de úlceras, gastrites crônicas e distúrbios estomacais [24,25]. As propriedades antiulcerogênicas foram comprovadas e estão associadas aos taninos e flavonoides [8]. “Espinheira-santa” é o nome popular das espécies, *Maytenus ilicifolia* Martius ex Reiss. e *Maytenus aquifolium* Mart, e ganhou esse nome justamente pela aparência de suas folhas, que apresentam espinhos nas margens e por ser vista como um “santo remédio” para tratar vários problemas. Estas plantas medicinais também são conhecidas como “cancorosa”, “cancerosa”, “salva-vidas”, “sombra de touro”, “espinho de Deus” entre outros e são encontradas no Brasil, Chile, Paraguai, Uruguai e Bolívia.

A figura 02 destaca a estrutura molecular de diferentes compostos presentes na espinheira santa, em que observa-se a clara presença de uma molécula volumosa encontrada, com grande presença de taninos na estrutura [26,27].

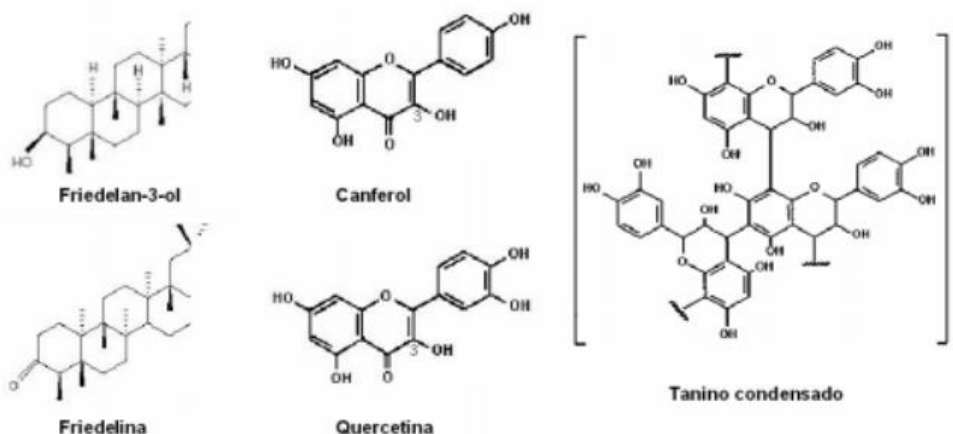


Figura 02 - Estrutura molecular dos triterpenos friedelan-3-ol e friedelina, dos flavonóides canferol e quercetina e do tanino condensado encontrados em espinheira-santa.

3.3 Fluidos de Completação:

‘ Pode ser definido como o fluido usado em operação de completção e restauração/estimulação de poços, usualmente livre de sólidos, possuindo como funções controlar as pressões de superfície com a variação de densidade, ser estável na temperatura do poço, como também não trapear gás facilmente. Dessa forma, os cuidados com esses fluidos nessa fase devem ser redobrados, pois eles são primordiais para a estabilidade do poço e o não comprometimento de sua produtividade. Por exemplo, a correta aplicação de fluidos de completção pode evitar dentre outras coisas a degradação de elementos de vedação de poliméricos, o travamento de válvulas [2].

Diante disso, o fluido escolhido deve ser de boa qualidade e ser compatível com a rocha, assim como os fluidos do reservatório, para que não ocorra ainda precipitação de sólidos, e caso ocorra, deverão ser removidos por acidificação ou outro meio físico ou químico antes que essa precipitação venha a causar algum dano à formação do poço. Além da escolha correta do fluido, são necessários alguns cuidados específicos com a operação, por exemplo, evitar golpes de pressão na formação, fraturamento da formação, perda de circulação, dentre outros, a fim de evitar ou pelo menos minimizar danos à formação produtora [28].

3.4 Método da resistência de polarização linear

O método da resistência de polarização linear se baseia nas reações de eletrodo durante pequenos intervalos de polarização e se presta à medição de taxas de corrosão em tempo real. É sabido que a densidade de corrente associada a uma pequena polarização do eletrodo é diretamente proporcional à taxa de corrosão deste eletrodo. Para um pequeno desvio do repouso (E_{corr}), ou seja, a polarização de um eletrodo entre +5 a +20 mV, a densidade de corrente é definida como [3]:

$$J_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

Onde: J_{corr} = densidade de corrente de corrosão;

B = combinação dos coeficientes de Tafel anódico e catódico;

R_p = resistência de polarização (ohm.cm^2).

$$B = \frac{(B_a \cdot B_c)}{2,303 (B_a + B_c)} \quad (6)$$

Os valores de R_p dependem do valor da sobre tensão, E_p , aplicada ao potencial de corrosão do metal. A densidade de corrente, J , é lida após esta polarização. Assim, temos a seguinte relação [3]:

$$R_p = \frac{E_p}{J} \quad (7)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos inibidores

Inicialmente a planta Espinheira Santa foi submetida ao procedimento prévio de separação, em que foram primeiramente separadas as folhas do caule e raízes, ficando para uso somente as folhas com seus devidos espinhos característicos. Seguido da separação, foi realizado um processo de trituração dessas folhas, em um triturador industrial, para enfim realiza-se o procedimento de extração.

A figura 03 mostra a separação inicial feita, ficando visível o aspecto de espinhos presentes na folha (parte utilizada para extração) e ao lado as raízes, parte descartada do processo.



Figura 03 – Separação prévia das folhas da espinhiera santa utilizadas na extração e das raízes, parte não utilizada no processo. (autoria própria)

Os extratos vegetais foram feitos a partir da folha da espinheira santa, em que para a obtenção do mesmo, foi utilizado um extrator soxhlet, com a finalidade de obterem-se as devidas concentrações desejadas, até chegar no tempo e extrato final. A figura 04 mostra o sistema de extração montado e realizando o processo com as folhas da espinhiera santa.



Figura 04- Sistema de extração *soxhlet* para a espinheira santa. (autoria própria)

A extração foi realizada pelo método *soxhlet*, empregando como solvente álcool etílico P.A, durante tempos variados de extração, sendo esses 1, 3 e 5 horas. Ainda no procedimento é importante ressaltar que a quantidade fixa de massa utilizada foi de aproximadamente 7 gramas de folhas de espinheira santa para cada extração(cartucho). No decorrer da extração foi sempre verificada e controlada a temperatura de extração, como também o tempo do processo afim de obter-se a maior coerência dos extratos obtidos.

4.2 Preparação dos fluidos de complementação:

Os fluidos de complementação foram preparados empregando o sal cloreto de sódio (NaCl), nas concentrações de 50, 100 e 150 lb/Gal, sempre no mesmo procedimento de preparação, misturado o sal à água, por um tempo determinado de 10 minutos no agitador Hamilton beach. Outro ponto importante a se destacar, é a escolha das três concentrações utilizadas, o propósito de serem estas dá-se pela maior utilidade nos fluidos de complementação padrão, usados na indústria, garantindo assim um maior nível de comparação com situações reais de campo.

4.3 Teste de corrosão:

Os testes foram procedidos em célula de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir do aço 1018 com composição: C, 0.14 a 0.20; Mn, 0.6 a 0.9; P, 0.04; S, 0.05 e área de 1,2568 cm². O contraeletrodo empregado foi de Platina (Pt) e o eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). As medidas foram feitas em cima de um potencial de circuito aberto em uma faixa de potencial de -300 mV a +500 mV e com uma varredura de 0,001 V/s.

4.4 Modelo de Adsorção:

A eficiência de inibição é diretamente proporcional à fração de moléculas adsorvidas na superfície coberta (θ), que foi calculada de acordo com os dados obtidos a partir dos valores e equações de cada isoterma. O ajuste dos dados obtidos foi realizado para diferentes isotermas de adsorção (Langmuir, Temkin, Flory-Huggins e de El-Awady *et al* [29]. De acordo com as Equações 8 a 12:

$$q = n\%/100 \quad (8)$$

$$\text{Langmuir: } C/q = 1/K + C \quad (9)$$

$$\text{Temkin: } q = (-2,303/2a) \log K + (-2,303/2a) \log C \quad (10)$$

$$\text{Flory-Huggins: } \log(q/C) = \log K + x \log(1-q) \quad (11)$$

$$\text{El-Awady: } \log(q/(1-q)) = \log K + y \log C \quad (12);$$

Em que C é a concentração do inibidor, K é a constante de adsorção, a é o parâmetro de interação lateral entre as moléculas adsorvidas, x é o número de moléculas de água adsorvidas substituídas pelas moléculas do inibidor e y é o número de moléculas de inibidor adsorvidas em um dado sítio ativo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extrato Espinheira Santa

A figura 05 mostra os extratos de espinheira santa obtidos nos tempos de 1 e 3 horas de processo, um aspecto marcante e notório é a coloração dos mesmos, em que no menor tempo, 1 hora, apresenta uma coloração mais clara, ressaltando menor presença da folha no extrato obtido e ao lado o recipiente com coloração mais escura, representando um maior tempo de extração, 3 horas, e consequentemente maior presença da folha no extrato resultante.



Figura 05 - Extrato de espinheira santa, 1 e 3 horas. (autoria própria)

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

$$C = m/v \quad (13)$$

Onde, C= Concentração de espinheira santa;
 m= massa de espinheira santa utilizada no processo;
 v= volume de solvente presente no extrato.

Tabela 2. Dados de extração obtidos experimentalmente.(autoria própria)

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

De acordo com a tabela 01, percebe-se que foram obtidos 3 extratos diferentes, e eles estão correlacionados de acordo com cada tempo de extração, dessa forma observa-se que a medida que o tempo de extração aumenta, temos um aumento notório também na quantidade de massa utilizada da folha da espinheira santa no processo de extração, em outras palavras, conforme esperado na teoria intensificando o processo de obtenção do extrato, e aumentando-se o tempo, temos um crescimento considerado de massa da folha presente no produto final. Esse parâmetro é importante quando analisamos os ensaios de corrosão, uma vez que cada extrato apresentando quantidades diferentes da folha de espinheira santa, isso irá impactar na eficiência, tendo uma possibilidade maior de inibição do processo corrosivo nos extratos que foram submetidos à maiores tempos para serem obtidos, uma vez que terão maior massa utilizada, logo maior presença de fase ativa de extrato.

Ainda nesse contexto é importante ressaltar que o extrato utilizado para as próximas etapas do trabalho foi o formulado no tempo de 5 horas, em que no mesmo obteve-se maior concentração, e logicamente maior presença da fase ativa, notada pela maior incidência de massa da planta.

5.2 Ensaio de Corrosão:

Inúmeros critérios são adotados na avaliação de um inibidor de corrosão entre eles a eficiência de proteção. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completação com concentração de 50 lb/gal, com 0,2; 0,6 e 1% de inibidor.

Tabela 3. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 50 lb/gal.(autoria própria)

Fluido	Ecorr (V)	Corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
Branco_50 lb/gal	-634,65	0,203	-
Inibido_50lb/gal_0,2%	-640,23	0,171	15,79
Inibido_50lb/gal_0,6%	-712,81	0,096	52,83
Inibido_50lb/gal_1,0%	-655,44	0,038	80,85

De acordo com a tabela 03 se percebe que é evidente que o uso do extrato diminui a taxa de corrosão, onde a eficiência máxima obtida foi de 80,85%. As demais concentrações, estudadas não foram eficientes no processo de passivação da superfície, onde o uso do mesmo pode implicar na ocorrência do processo corrosivo localizado decorrente ao baixo recobrimento da superfície.

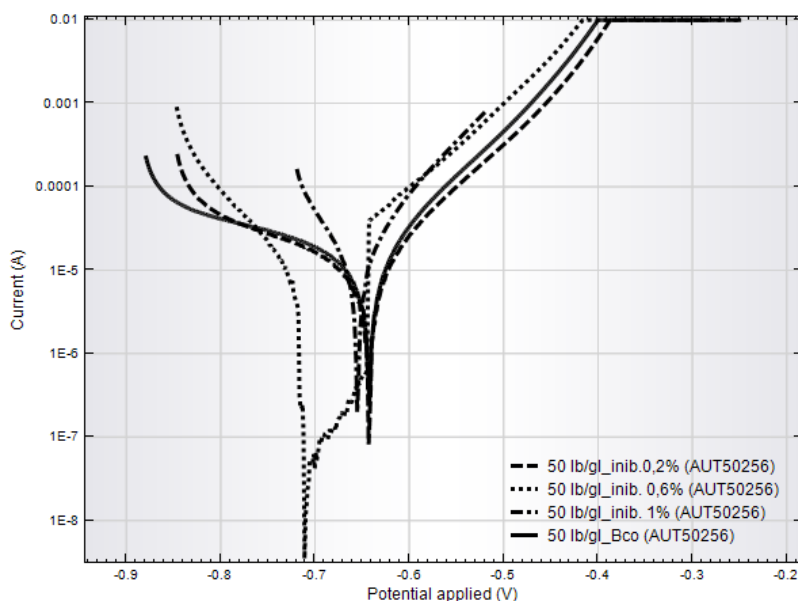


Figura 06 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 50 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 06) apresentam mudanças pouco significativas, 21 mV, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. As curvas com ausência de inibidor de corrosão e a curva com adição de inibidor à 1% observa-se uma modificação no ramos catódicos com potencial redução na liberação de íons H^+ .

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completção com concentração de 100 lb/gl, com 0,2; 0,6 e 1% de inibidor.

Tabela 4. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl. (autoria própria)

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

Os inibidores apresentaram comportamento semelhante, ao fluido confeccionado a 50 lb/gl, onde observamos um aumento na eficiência com aumento na dosagem do inibidor, sendo constatada a eficiência máxima de 69,74%.

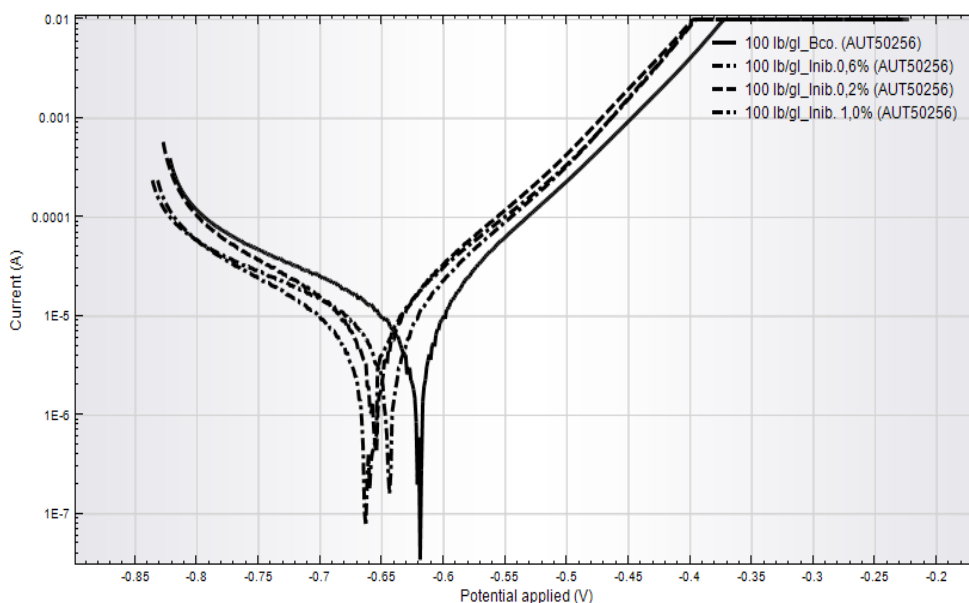


Figura 07 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 100 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 07) apresentam mudanças pouco significativas, 55mV, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. As curvas com ausência de inibidor de corrosão e a curva com adição de inibidor à 1% diferente da concentração do fluido com 50 lb/gl não observou-se uma modificação dos ramos anódicos e catódicos.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de polarização linear empregando a equação de Tafel para os fluidos de completção com concentração de 150 lb/gl. Os inibidores apresentaram comportamento semelhante, ao fluido confeccionado a 50 e 100lb/gl, onde observamos um aumento na eficiência com aumento na dosagem do inibidor, sendo constatada a eficiência máxima de 65%. Estudos preliminares apontaram que concentrações superiores a 2% promoveram eficiências máximas de 88%.

Tabela 5. Dados de inibição obtidos experimentalmente para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl. (autoria própria)

Fluido	Ecorr (V)	Corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
Branco_150 lb/gl	-653,05	0,100	-
Inibido_150lb/gl_0,2%	-682,64	0,094	12,43
Inibido_150lb/gl_0,6%	-719,63	0,085	26,13
Inibido_150lb/gl_1,0%	-709,56	0,038	65,00

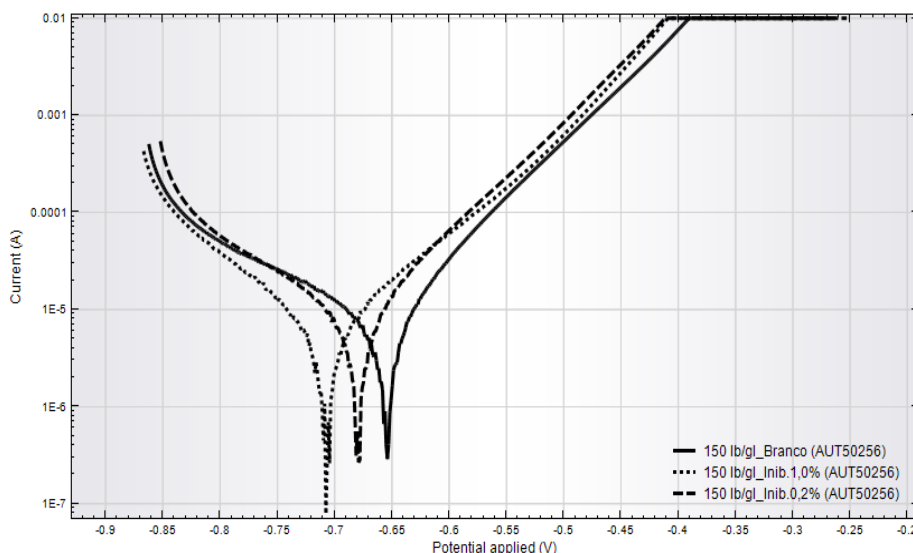


Figura 08 – curvas de polarização linear para os fluidos de Completação com concentração de 150 lb/gl

As curvas catódicas (Figura 08) apresentam mudanças pouco significativas, no potencial de corrosão para as concentrações dos inibidores estudadas. Ocorrendo um deslocamento, das curvas, para potenciais mais anódicos.

5.2.1 Ensaio de corrosão utilizando acima de 1% concentração de inibidor.

Outros ensaios de corrosão foram realizados com concentração de inibidor acima de 1%, no caso foram feitos procedimentos com 2 e 3% de extrato de expinheira santa funcionando como inibidor de linha verde, uma vez que as eficiências obtidas até então não chegaram a valores próximos dos 90%, que são as mais comumente obtidas por inibidores comerciais. Assim conforme já notado, houve a tendência de aumento de eficiência com o aumento de dosagem de inibidor, chegando até acima de 90 % de eficiência de inibição no processo.

O gráfico 01 mostra um comparativo de todas as concentrações de inibidores utilizados e sua relação de acordo com a respectiva eficiência de inibição associada ao processo.

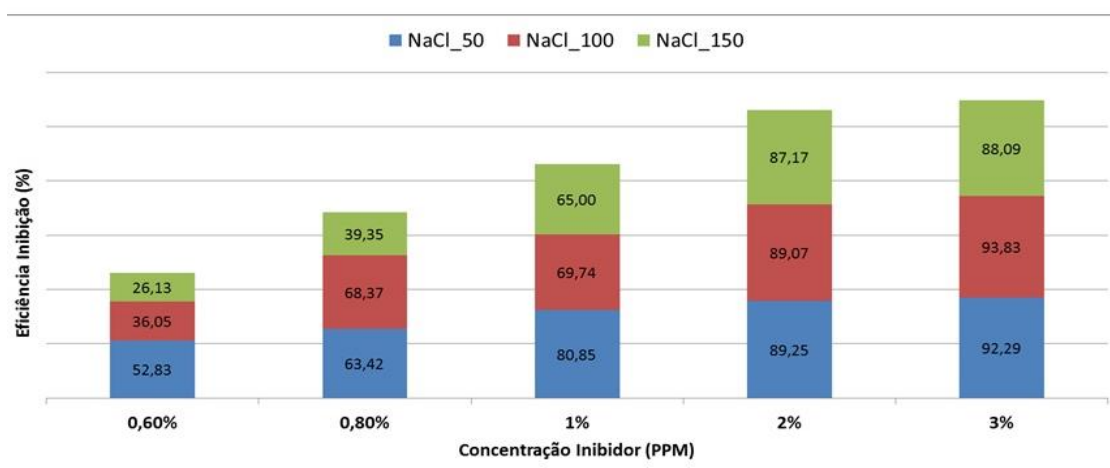


Gráfico 01 – comparativo de todos os ensaios realizados, relacionando concentração de inibidor utilizado versus eficiência de inibição.

De acordo com o gráfico 01 observou-se o aumento de eficiência de inibição com aumento de concentração de inibidor, o que mostra a real veracidade da aplicação da espinheira santa como um excelente inibidor de corrosão da linha verde, quando comparado a inibidores comerciais, chegando a valores equivalentes de eficiência de inibição.

Nesse contexto, pode-se concluir que a melhor dosagem do inibidor acontece com 2%, uma vez que apesar de 3% ter um ganho em eficiência de inibição, esse aumento é mínimo quando comparado ao incremento de quantidade/concentração de espinheira santa que deve-se ser incorporada ao processo, ou seja tem-se um aumento de 1% na dosagem de inibidor de espinheira santa para ter um ganho de “apenas” 2, 3% de eficiência de inibição. Assim percebe-se que pela relação de quantidade/ganho de eficiência, a concentração mais vantajosa ocorre com 2% de inibidor.

5.3 Estudo de Adsorção do inibidor

Ainda no contexto de corrosão outro aspecto bastante importante de ser estudado são as isotermas de adsorção. A força da adsorção vai depender da densidade eletrônica sobre o átomo doador no grupo funcional e também da polarizabilidade do grupo [18]. Dessa forma após o estudo de alguns modelos de adsorção que se adequassem ao inibidor obtido a partir do extrato de espinheira santa, a isoterma mais adequada e coerente foi a curva de Flory-Huggins, em que o gráfico da mesma está mostrado a seguir:

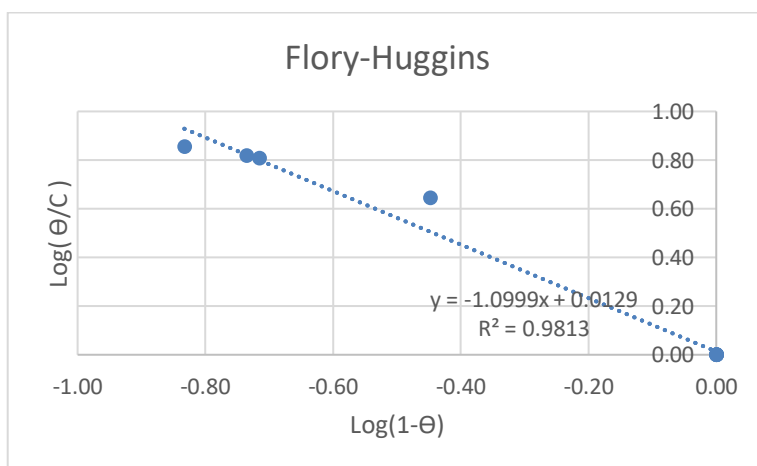


Gráfico 02 – curva de adsorção adequada para o processo corrosivo estudado com espinheira santa: curva de Flory –Huggins

A isoterma de Flory-Huggins considera que um sítio ativo possa ser ocupado por mais de uma molécula do inibidor ou que uma única molécula inibidora possa se adsorver em mais de um sítio ativo (parâmetros x e y, respectivamente) [21,30]. Valores de x maiores do que uma unidade

indicam que mais do que uma molécula de água foi substituída por uma de inibidor enquanto que valores de y menores do que uma unidade mostram que uma única molécula envolvida no processo de adsorção foi adsorvida em mais de um sítio ativo. Estes resultados sugerem que as moléculas adsorvidas presentes no extrato sejam volumosas e ocupem mais de um sítio ativo.

A tabela 06 mostra o fator de correção obtido em todos os modelos de adsorção estudados, e assim pode-se fazer um comparativo de qual melhor adequa-se ao inibidor estudado.

Tabela 6. Relação dos modelos de adsorção vs R^2 de cada equação. (autoria própria)

Isotermas de adsorção	R^2
Langmuir	0,334
Tekim	0,178
Flory-Huggins	0,981

De acordo com os parâmetros mostrados pela tabela 06, fica evidente que o modelo melhor ajustado ao inibidor é a isoterma de Flory-Huggins, em que a mesma apresentou um fator de correção (R^2) mais próxima a 1. As demais isotermas estudadas não adequaram-se ao inibidor em questão, sendo que em ambos os casos, tanto para a isoterma de Langmuir, quanto para Tekim, constatou-se valores muito baixos de R^2 , comprovando o não ajuste ao estudo de adsorção do inibidor obtido a partir do extrato de espinheira santa. Esse resultado comprovado pelo fator de correção das isotermas, adequa-se perfeitamente ao conceito da isoterma de Flory-Huggins, que sugere um melhor ajuste para substâncias de grandes estruturas moleculares, e conforme observado, a espinheira santa apresenta uma grande molécula, com presença de policiclos e taninos em sua estrutura.

6. CONCLUSÕES

- O extrato da espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reissek) quando aplicado como inibidor de corrosão, para fluidos de completação com NaCl, apresentaram reduções significativas nas taxas corrosivas.
- As demais concentrações estudadas, até 1%, promoveram eficiências máximas de 80, 69 e 65% para os fluidos confeccionados nas concentrações de 50, 100 e 150 lb/gal.
- Para os fluidos estudados na concentração de 50, 100 e 150 lb/gal ocorreu a eficiência máxima em concentrações dos inibidores acima de 2%.
- Foi constatado por fim que a melhor dosagem de inibidor seria de 2%, baseando-se em critérios de proporção eficiência e quantidade de extrato utilizado.
- Quando comparado as melhores eficiências obtidas com o uso da espinheira santa como inibidor de corrosão de linha verde, foram verificados valores equivalentes a inibidores comerciais. Dessa forma devido a não toxicidade dos mesmos e por serem melhores aceitos tanto do ponto de vista ambiental, como também serem de baixo custo, o extrato espinheira santa torna-se uma boa alternativa de uso para inibição de processos corrosivos.
- A curva que mais ficou adequada ao estudo da espinheira santa como inibidor de corrosão foi a isoterma de Flory-Huggins, na qual sugere que as moléculas adsorvidas presentes no extrato sejam volumosas, como é o caso da molécula da espinheira santa, e assim ocupem mais de um sítio ativo.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Análise do processo corrosivo – Equipamentos e tubulações. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/analise-do-processo-corrosivo-sofrido-nos-equipamentos-e-tubulacoes-do-reservatorio-de-abastecimento-hidrico-da-cidade-de-pau-dos-ferrosrn/>>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2019.
- [2] CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. - *Fluidos de Perfuração e Completação - Composição e Propriedades*; Tradução da 6ª edição; Editora Elsevier; Rio de Janeiro, 2014.
- [3] JAMBO, H. (2009). *Corrosão*. 2nd ed. Rio de Janeiro (RJ): Ciência Moderna.
- [4] VALEK, L. M. “Copper corrosion inhibitor by *Azadirachia indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid”, *Materials Letters*, v. 61, v.1, pp. 148-151, Jan. 2007.
- [5] FAROOQ, I. H., SAINI, P.A., QUARAISHI, M.A. “Recent Trends in Cooling Water Inhibitors”, *Corrosion 2000* – Paper N° 00332, Mar. 2000.
- [6] EL-ETRE, A. Y., 2008, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Materials Chemistry and Physics*, v.108, n. 2-3, pp. 278–282, Apr. 2008.
- [7] CIRIO, G. M.; DONI FILHO, L.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G.; ZANIN, S. M. W. Inter-relação de parâmetros agrônômicos e físicos de controle de qualidade de *Maytenus ilicifolia*, Mart. Ex. Reiss (espinheira-santa) como insumo para a indústria farmacêutica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.4, n.2, p.67-76, jul./dez. 2003. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/academica/article/view/525/438>>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2019.
- [8] NEGRI, M. L. S. Secagem das folhas de espinheira-santa – *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss. sob diferentes temperaturas e influência nos teores de polifenóis, na atividade antioxidante e nos aspectos microbiológicos. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/12096/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20DEFINITIVA.pdf>>. Acesso em: 20 junho 2019.
- [9] DI STASI, L. C. Aspectos químicos e farmacológicos da espinheira-santa: uma análise da utilidade dos dados. In: REIS, M. S.; SILVA, S. R. (Org.). *Conservação e uso sustentável de plantas medicinais e aromáticas: Maytenus spp., espinheira-santa*. Brasília: Ibama, 2004. p. 67-92.
- [10] GENTIL, V. *Corrosão*. 3º ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1996.
- [11] *Corrosão – Tipos de Corrosão*. Disponível em: <<http://m.brasilecola.uol.com.br/quimica/tipos-corrosao.htm>>. Acesso em: 24 de dezembro de 2019.
- [12] GENTIL, Vicente, *Corrosão*, 5a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353 p.
- [13] RAMANATHAN, Lalgudi V. *Corrosão e seu controle*. 1. ed. São Paulo: Hemus, 2012.

- [14] GEMELLI, Enori. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. 1. ed. Rio de Janeiro de Janeiro: LTC, 2001.
- [15] Corrosão – Corrosão em frestas. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/corros_c3_83o_20em_20frestas_20aps.pdf>. Acesso em: 25 de dezembro de 2019.
- [16] Análise do processo corrosivo – Equipamentos e tubulações. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/analise-do-processo-corrosivo-sofrido-nos-equipamentos-e-tubulacoes-do-reservatorio-de-abastecimento-hidrico-da-cidade-de-pau-dos-ferrosrn/>>. Acesso em: 10 de março de 2018.
- [17] Peak Energy & Resources, Climate Change, and the Preservation of Knowledge - Corrosion eats \$552 billion infrastructure a year (6% of GDP). Disponível em: <<http://energyskeptic.com/2016/corrosion-eats-552-billion-infrastructure-per-year-6-pct-of-gdp-billion-cost-per-year-6-of-gdp/>> Acesso em: 20 de janeiro de 2020.
- [18] PEREIRA, S. S. A. A.; Pegas, M. M.; Fernandez, T. L.; Magalhães, M.; Schontag, T. G.; Lago, D. C.; de Senna, L. F.; D’Elia, E.; *Corros. Sci.* 2012, 65, 360.
- [19] DA ROCHA, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D’Elia, E.; *Corros. Sci.* 2010, 52, 2341.
- [20] SOLTANI, N.; Khayat Kashani, M.; *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015, 10, 46.
- [21] GUANNAN, M.; XIANGHONG, L.; QING, Q.; ZHOU, J. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, v.48, p.445-459, 2006.
- [22] SOARES, M., WELTER, L., GONZAGA, L., LIMA, L et al, 2008, “Avaliação da atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv. Gala”, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(3), pp. 727-732.
- [23] RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2008, “Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel”, *Materials Letters* 62, pp. 2977-2979.
- [24] LEITE, J. P. V.; BRAGA, F. C.; ROMUSSI, G.; PERSOLI, R. M.; TABACH, R.; CARLINI, A.; OLIVEIRA, A. Constituents from *Maytenus ilicifolia* leaves and bioguided fractionation for gastroprotective activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 2, p. 248-254, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v21n2/09.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro 2019.
- [25] NASCIMENTO, V. T.; LACERDA, E. U.; MELO, J. G.; LIMA, C. S. A.; AMORIM, E. L. C.; ALBUQUERQUE, U. P. Controle de qualidade de produtos à base de plantas medicinais comercializados na cidade do Recife-PE: erva-doce (*Pimpinella anisum* L.), quebra-pedra (*Phyllanthus spp.*), espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Mart.) e camomila (*Matricaria recutita* L.). *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, Botucatu, v. 7, n. 3, p. 56-64, 2005. Disponível em: <http://www.ibb.unesp.br/servicos/publicacoes/rbpm/pdf_v7_n3_2005/artigo8_v7_n3.pdf>. Acesso: 29 dezembro 2019.
- [26] MOSSI, A.J. Variabilidade genética e de compostos voláteis e semi-voláteis em *Maytenus*

ilicifolia Mart. ex Reiss. 2003. 101p. Tese (Doutorado em Ciências – Ecologia e Recursos Naturais) - Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[27] CARDOSO, M.G. et al. Metabólitos secundários vegetais: visão geral química e medicinal. Lavras: Editora da UFLA, 2001. 81p.

[28] AMUI, S. - Petróleo e gás natural para executivos: Exploração de áreas, perfuração e completção de poços e produção de hidrocarbonetos. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

[29] EL-AWADY, A. A.; Abd-El-Nabey, B. A.; Aziz, S. G.; *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 2149

[30] KARTHIKAISELVI, R.; Subhashini, S.; *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* **2014**, 16, 74.