



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

NOVO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM OLEODUTOS

Alcides de Oliveira Wanderley Neto¹, Túlio Ytérbio Fernandes Vale¹, Tereza Neuma de Castro Dantas^{1,2}, Everlane Ferreira Moura^{1,2} e Afonso Avelino Dantas Neto¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário s/nº, 59078-970, Lagoa Nova, Natal-RN

alcides@quimica.ufrn.br / ytterbio@eq.ufrn.br - PRH/ANP-14

² Faculdade Natalense para o Desenvolvimento do RN, R. Pref. Eliane Barros, 2000-Tirol, 59014-540, Natal-RN
tereza@farn.br

Resumo – A corrosão está intrinsecamente ligada à indústria do petróleo, pois, no transporte do óleo cru há sempre uma grande quantidade de salmoura presente. Os eletrólitos presentes nesta salmoura são os causadores do processo oxidativo em tubulações, sobretudo os oleodutos. Visando desenvolver uma nova alternativa para a resolução deste problema, este trabalho tem como objetivo aplicar o composto 2,4-dissulfonato de sódio-5n-pentadecil-fenol (CDS), como inibidor de corrosão em superfície do aço-carbono. Este composto foi testado como inibidor de corrosão em laboratório avaliando a influência das seguintes variáveis: meio corrosivo, o NaCl, nas concentrações de 0,5 M e 1,0 M; temperatura, 30°C e 60°C; borbulhamento de gás, oxigênio e nitrogênio. Observou-se que a 30°C, em meio corrosivo 0,5 M de NaCl com borbulhamento de nitrogênio, foram obtidas as melhores condições de eficiências de inibição de corrosão. O CDS apresentou uma eficiência máxima de inibição de 86%. Através dos dados obtidos neste trabalho, pode-se prever a utilização deste composto como inibidor de corrosão aplicados à indústria do petróleo.

Palavras-Chave: Inibidor; Corrosão; Composto Orgânico, Petróleo e Oleodutos.

Abstract – Corrosion is intrinsically related to the petroleum industry due to the transport of the crude oil in which significant brine amount is present. The brine electrolytes properties are correlated to the most common causes of the oxidation process that occurs in the conductor tubings, especially in the pipelines. In this present work it was developed a new corrosion inhibitor of the steel-carbon surface 2,4 sodium-5n-pentadecil-phenol disulfonated (CDS) order to solve this problem. The efficiency of this result proved that the tested compound 2,4 sodium-5n-pentadecil-phenol disulfonated could be used as a corrosion inhibitor in the petroleum industry. The 2,4 sodium-5n-pentadecil-phenol disulfonated was tested at laboratory by using the following variables: corrosive environment (NaCl 0.5 M and 1.0 M); temperature (30°C and 60°C); and gas flow (oxygen and nitrogen). It was observed that at 30 °C, in the presence of corrosion environment of NaCl 0,5M and nitrogen gas flow was obtained the maximum inhibition efficiency (86%). From these results it is possible to plan the use of these corrosion inhibitors composites to the petroleum industry.

Keywords: Inhibitor, Corrosion, Compound Organics, Petroleum and Pipelines.

1. Introdução

A corrosão está presente na indústria de petróleo atacando a superfície metálica de tanques, tubulação, linhas de dutos e outros equipamentos. Problemas relacionados à corrosão surgem nessas linhas devido à agressão por parte dos líquidos que por eles passam. Estes líquidos, geralmente são: petróleo contendo água e gás sulfúrico, água de formação com alta salinidade ou água do mar, que passam no oleoduto a uma temperatura de 60 °C (Yannick *et al.*, 2002). Contudo, o meio aquoso que passa nestas linhas de dutos contém alta concentração de cloreto e uma quantidade considerável de ânions sulfatados. Para inibir a reação da corrosão, a injeção de inibidores de corrosão através de diferentes locais do duto tem sido muito importante (El-Etre *et al.*, 2000).

O rompimento de qualquer oleoduto é capaz de gerar danos irreparáveis ao meio ambiente. Os custos causados por danos em estruturas metálicas em todo o mundo, pela indústria petrolífera, são facilmente convertidos em bilhões de dólares. A proteção de uma estrutura metálica não é econômica, porém necessária para se evitar danos nesse contexto.

Várias alternativas vêm sendo estudadas e aplicadas no combate à corrosão em campos de petróleo, dentre elas as proteções catódicas, revestimentos, inibidores de corrosão etc. Os inibidores químicos são amplamente usados no controle de corrosão em tanques de armazenamento, linhas de fluxo, tubulações, etc, podendo ser inibidores inorgânicos e orgânicos.

Pensando neste contexto, decidiu-se viabilizar um novo composto para testá-lo como inibidor de corrosão, com o intuito de se obter melhores resultados de eficiência na inibição da corrosão, assim como valorizar matéria-prima regional.

O composto utilizado foi o 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol (CDS), derivado do Líquido da Castanha de Caju, matéria-prima regional encontrada na Região Nordeste do Brasil. O estudo da eficiência na inibição da corrosão foi realizado a partir da variação da concentração do oxigênio no meio, temperatura e concentração do íon cloreto.

2. Estado da Arte

Dentre os inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Os inibidores orgânicos atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna, de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido.

Muitas pesquisas têm apresentado aminas como eficientes inibidores de corrosão em metais, utilizando-se desde aminas primárias a sais quaternários de amônio com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas ou cíclicas, ou ainda, aromáticas, variando de 4 a mais de 8 átomos de carbono na cadeia.

Hoar e Holliday (1953) e West (1960) investigaram o uso de aminas na redução do ataque ácido ao aço doce, por processo de inibição anódica. Mann *et al.*, em 1936, já haviam verificado que, para o grupo *n*-alquilamina, a inibição aumenta com o comprimento da cadeia alquílica acima de 5 átomos de carbono, embora fosse limite para razoável solubilidade em banho ácido. Cook e Hackerman (1951), Finley e Hackerman (1960) e Hackerman *et al.* (1960) utilizaram aminas de grande massa molar, solubilizadas em benzeno, na inibição da corrosão do aço por processos de imersão prévia do metal, antes do ataque do ácido. Desta forma foi possível evitar dificuldades de solubilização dos inibidores em meio ácido.

Meakins (1950) comparou a eficiência de filmes adsorvidos sobre superfícies carregadas negativamente, por sais *n*-alquil quaternários de amônio e por aminas primárias, e mostrou que os primeiros são mais usados devido à solubilidade em meio aquoso. Tais compostos podem ser convenientemente incluídos em banho ácidos. Meakins (1963) investigou brometos de *n*-alquil quaternário de amônio com cadeias alquílicas entre 4 e 16 átomos de carbono, no estudo da inibição da corrosão do aço em meio ácido sulfúrico. O estudo foi realizado através de tratamento do material com a solução inibidora antes do ataque ácido. Os resultados confirmaram a eficiência de inibição de grupos de cadeia hidrocarbônica longa.

El-Etre *et al.* (2000) estudaram um mel natural, extraído de diferentes tipos de flores específicas da região do Egito, como inibidores de corrosão do aço-carbono usados nas linhas de dutos na indústria do petróleo. Eles mostraram que os componentes orgânicos, existentes em tal substância natural, apresentavam ação inibidora de corrosão do aço-carbono em água com alta salinidade, água de formação proveniente de jazidas de petróleo, onde se encontram significativas concentrações dos íons Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻.

Ashassi e Nabavi-Amri. (2002) utilizaram aminas como inibidores de corrosão em aço-carbono estando este em contato com uma mistura de petróleo, ácido acético e salmoura (NaCl). As aminas estudadas, etilenodiamina (EDA), hexilamina (HA), butilamina (BA), ter-butilamina(t-BA), propilamina (PA) e iso-propilamina (i-PA), apresentaram bons resultados como inibidores de corrosão. A proteção do aço-carbono pelos inibidores foi investigada por medidas de polarização cíclica (CP), impedância eletroquímica (EIS) e técnicas de micrografia óptica, mostrando que o inibidor consegue reduzir a corrosão no aço-carbono devido ao fenômeno de adsorção em superfície metálica,

reduzindo a dissolução do metal. A variação na estrutura dos inibidores e a concentração em solução foram os fatores determinantes na avaliação do melhor inibidor.

No presente trabalho, utilizou-se o cardanol hidrogenado como matéria-prima para a obtenção do inibidor de corrosão, pois a presença do grupo OH confere à estrutura propriedade anti-oxidante (Castro Dantas *et al.*, 2003; Wanderley Neto, 2004).

3. Metodologia

3.1. Obtenção do Inibidor de Corrosão

O composto estudado quanto a sua eficiência na inibição da corrosão foi o 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol (CDS). O 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol, representado na Figura 1, foi obtido a partir do cardanol hidrogenado adicionando o ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante, seguido da adição de uma solução alcalina de NaOH (Processo de sulfonação, Patente EUA 2.324.300, 1943). A caracterização do 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol está a seguir:

Massa molar = 508 g/mol. Estado físico: Pastoso

IR (ν cm^{-1} , **KBr**): 3541 (estiramento OH); 3075 (estiramento C=C-H_{Ar}); 2916 e 2849 (estiramento C-H); 1601 e 1466 (estiramento C=C_{Ar}); 1400 (deformação C-H_{alif}); 1200 e 1045 (deformação SO₂). **RMN-¹H** (δ (ppm), 200 MHz, DMSO): 7,93 (1H, s, Ar-H); 6,35 (1H, s, Ar-H); 2,91- 2,86 (2H, t, CH₂-Ar); 1,55 (2H, b, -CH₂-CH₂-Ar); 1,24 (26 H, m, CH₂-CH₂-CH₂); 0,85 (3H, t, CH₃). **RMN-¹³C** (δ (ppm), 60 MHz, DMSO): 153,88; 144,27; 137,33; 127,38; 117,42; 32,84; 31,94; 30,94; 30,05; 29,72; 29,35; 22,73; 22,73; 14,55.

Solubilidade: Água. **Rendimento:** 72,4 %.

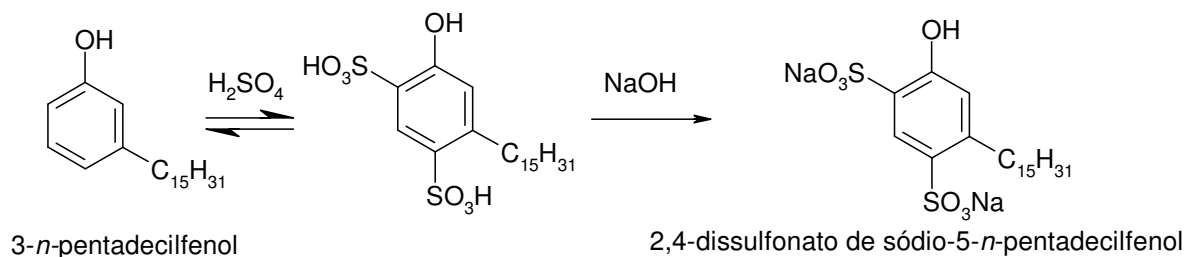


Figura 1: Representação da estrutura molecular do 2,4 dissulfonato de sódio-5n-pentadecil-fenol. (CDS)

3.2. Estudo da Eficiência na Inibição da Corrosão

As medidas experimentais de corrente de corrosão, i , foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato baseadas na equação de Butler-Volmer (Equação 1), por curvas de Tafel a várias concentrações do CDS.

$$i = i_{\text{CORR}}[\exp(-\beta_c f \varepsilon) - \exp(\beta_a f \varepsilon)] \quad (1)$$

Onde: $f = F/RT$, ε é o sobrepotencial, e β_c e β_a são os coeficientes de transferência catódica e anódica, respectivamente. Usou-se este procedimento pelo fato de não se ter a mesma reação em potenciais anódicos e catódicos.

Os resultados de eficiência de inibição da corrosão, $E\%$, do aço-carbono foram avaliados por dados experimentais de densidades de correntes de corrosão i , através da Equação 2.

$$E\% = 100 \times (i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}} \quad (2)$$

Onde: i_{corr} e i'_{corr} representam as densidades de corrente de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente.

A célula eletrolítica utilizada neste trabalho é constituída de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência, um contra eletodo. A célula eletrolítica é apresentada na Figura 2.

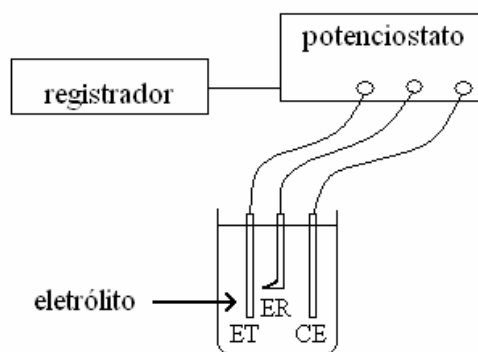


Figura 2: Célula eletrolítica utilizada para o levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

O eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de análise, é constituído do metal a ser estudado, sendo efetivamente polarizado a partir do seu E_{corr} . O metal empregado neste trabalho foi o mesmo utilizado pela PETROBRÁS em linhas de dutos, que foi o aço API5LX Gr X42.

O eletrodo de referência (ER) é o responsável pela medição do potencial de corrosão, a partir do qual são exercidas as polarizações, tanto no sentido anódico quanto no catódico. O eletrodo utilizado foi prata/cloreto de prata, sendo a platina o metal condutor.

O contra eletrodo (CE) é um eletrodo auxiliar que completa a célula eletroquímica. Se o eletrodo de trabalho for polarizado anodicamente, portanto, funcionando como um ânodo, o contra eletrodo agirá como um cátodo. Em contrapartida, se houver uma polarização catódica no eletrodo de trabalho (este funcionando como cátodo), o contra-eletrodo agirá como um ânodo, de tal forma que as reações eletroquímicas de oxidação e redução possam ocorrer normalmente. O metal condutor utilizado foi a platina.

4. Resultados e Discussão

O estudo da eficiência na inibição da corrosão utilizando o CDS foi feito através do estudo da variação da concentração do CDS versus eficiência de combate à corrosão, tendo como meios agressivos soluções de NaCl a 0,5 M e 1,0 M, na presença e na ausência de O_2 a 30° C e 60° C. A eficiência do filme inibidor depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície do metal. A análise das Figuras 3 e 4 mostram o comportamento do inibidor de corrosão com a variação da concentração do mesmo nos meios salinos.

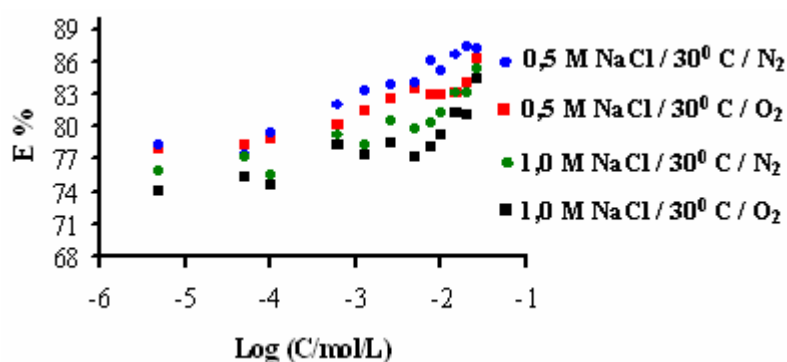


Figura 3: Gráfico da eficiência de combate à corrosão em função da concentração do composto CDS a 30°C.

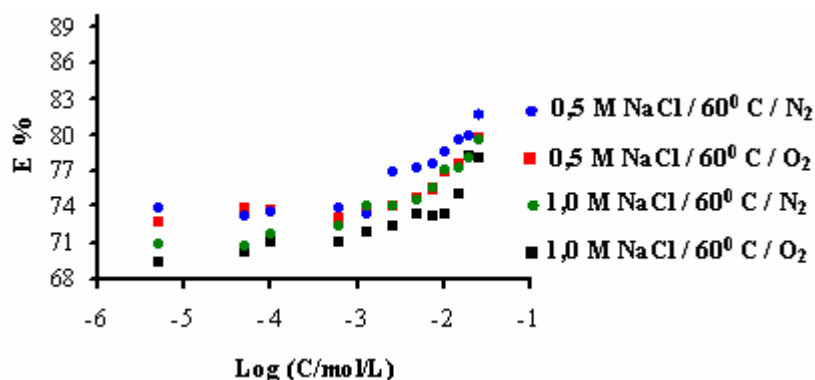


Figura 4: Gráfico da eficiência de combate à corrosão em função da concentração do composto CDS a 60°C.

As curvas nos gráficos mostram que agentes agressivos como os íons cloretos (Cl^-) contribuem sensivelmente para acelerar a corrosão, uma vez que aumenta de forma significativa a condutividade elétrica do eletrólito, diminuindo a resistência do metal. Os íons Cl^- são adsorvidos na superfície metálica em competição com o oxigênio dissolvido ou com íons hidroxila. O cloreto promove a hidratação dos íons metálicos, facilitando a sua dissolução. Os íons cloreto competem com os íons hidroxila (OH^-) para produção de íons ferrosos pela corrosão. Forma-se então um complexo solúvel de cloreto de ferro. Este pode difundir-se a partir das áreas anódicas destruindo a camada protetora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e permitindo a continuação do processo corrosivo. Portanto, é evidente a ação dielétrica dos cloretos, aumentando substancialmente a condutividade elétrica do eletrólito, acelerando o processo, além de participarem das reações para formação dos produtos de corrosão. Além de que, deve-se essencialmente aos cloretos a ocorrência da corrosão localizada por pite (Oswaldo Cascudo, 1996).

É importante observar que a presença do oxigênio no meio contribui para o aumento do fenômeno da corrosão, sendo ele necessário para a formação de ferrugem. A reação catódica é a redução de oxigênio, a qual possibilita o consumo de elétrons provenientes das áreas anódicas, além de produzir o radical $\text{OH}^\cdot$ que irá reagir com íons de ferro para formar os produtos de corrosão.

Observou-se também, que o CDS obteve eficiência máxima de combate à corrosão em concentrações acima de 1×10^{-2} mol/L. E, em concentrações inferiores a 1×10^{-3} mol/L a eficiência máxima de combate à corrosão é constante. Esse comportamento é bastante importante no processo de injeção nas linhas de dutos, já que o inibidor consegue proteger a superfície metálica mesmo estando a baixas concentrações, aumentando também, o tempo de proteção da superfície interna do oleoduto.

A maioria dos compostos orgânicos, como os aminados, conseguem obter eficiência de inibição numa faixa de 70 a 80%. O 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol apresenta valores de eficiência numa faixa superior, além de que, consegue manter uma faixa de inibição mesmo estando a baixas concentrações, dando uma relevância econômica para a sua aplicação.

A Tabela 1 apresenta os valores máximos de eficiência na inibição da corrosão, onde a concentração máxima do composto no meio foi de $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L.

Tabela 1. Eficiências de inibição da corrosão (E%) máximas obtidas.

Temperatura (°C)	30°C		60°C	
Gás Borbulhante	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
NaCl 0,5 M	86,20	87,21	79,65	81,75
NaCl 1,0 M	84,32	85,36	78,36	79,59

Observou-se que os melhores resultados de inibição da corrosão ocorrem com a ausência de O_2 a 30°C. Entretanto, a uma dada temperatura, não se observa diferença da eficiência na inibição da corrosão tanto para meios salinos diferentes, quanto na presença de O_2 . Comparando as eficiências de inibição da corrosão a temperaturas diferentes, observa-se que a 60°C as eficiências máximas são menores, fato esperado, pois ao se aumentar a temperatura o fenômeno da corrosão é favorecido (Gentil, 1996).

5. Conclusão

Através dos dados realizados neste trabalho, pode-se dizer que o 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol destaca-se como um possível inibidor orgânico aplicado em superfície metálica de aço-carbono, pois nos testes realizados de combate à corrosão, este conseguiu obter uma eficiência significativa quando comparado a outros compostos orgânicos. Este trabalho mostra também, que o 2,4-dissulfonato de sódio-5*n*-pentadecil-fenol embora não sendo aminado, sua estrutura com a hidroxila contribuiu para a propriedade anti-oxidante em superfície de aço-carbono.

6. Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CTPETRO/FINEP através da Agência Nacional do Petróleo / PRH-ANP 14 e ao CNPq pelas bolsas e suporte financeiro concedidos.

7. Referências

- ASHASSI, H. S. e NABAVI-AMRI, S. A., *Electrochimica Acta*, 47, 2239-2244, 2002.
- CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS M. S. G.; DANTAS NETO A. A.; D'ORNELLAS C. V.; QUEIROZ L. R., *Fuel* 82, 1465-1469, 2003.
- COOK, E. L.; HACKERMANN, N., *Journal physical chemistry*, 55, 549, 1951.
- EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M. *Corrosion Science*, 731-738, 2000.
- FINLEY, H. F.; HACKERMAN, N. *Journal Electrochemistry Society*, 107, 259, 1960.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1996.
- HACKERMAN, N.; HUND, R. M.; ANNAND, R. R. 16 th ANNU. CONF. N.A.C.E., Dalas-Texas, p. 37t. 1960.
- HOAR, T. P.; HOLLIDAY, R. D., *Journal Application Chemistry*, 3, 502, 1953.
- MANN, C. A.; LAUER, B. F.; HULTIN, C. T. *Industry. Engeneering Chemistry*, 28, 159, 1936.
- MEAKINS, R. J. *Aust. Journal Application Science*, 1, 120, 1950.
- MEAKINS, R. J. *Jounal. Appication. Chemistry*, 13, 339-45, 1963.
- OSWALDO CASCUDO, O controle da corrosão de armaduras em concretos, São Paulo, 1996.
- Sulphonation Process. U. S. Patent 2,324,300., July 13, 1943.
- YANNICK, G.; DEREK P.; BILL H., *Journal of eletroanalytical Chemistry* 000, 1-13, 2002.
- WANDERLEY NETO, A. O.; Dissertação de Mestrado; UFRN, DQ, "Estudos de Novos inibidores de Corrosão para Aplicação em Oleodutos", Natal RN, 2004.
- WEST, J. M., *Journal Application Chemistry*, 10, 250, 1960.