

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO GRUPO EPÓXI NA CADEIA DO ÁCIDO RICINOLÉICO NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM OLEODUTOS

AUTORES:

MAGNO CARVALHO VERAS¹, ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO¹, TEREZA NEUMA DE CASTRO DANTAS¹ E AFONSO AVELINO DANTAS NETO²

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA¹ E ENGENHARIA QUÍMICA²

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO GRUPO EPÓXI NA CADEIA DO ÁCIDO RICINOLÉICO NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM OLEODUTOS

Abstract

Corrosion occurs in pipelines so that there is the need of development of new materials to control corrosion-related phenomena. Surfactants have played an important role in this field, due to their ability in adsorbing on interfaces, forming structures that protect metallic surfaces, even at low concentrations. The aim of this work is to synthesize and apply the surfactants sodium 12-hydroxy-decanoate (SAR) and sodium 9,10-epoxy-12 hydroxy-octadecanoate (SEAR) as corrosion inhibitors in environments with high salinity, at different temperatures. SEAR had the best corrosion efficiency. Above critical molar concentration (cmc) adsorption is due to micelle migration from the bulk to metal surface while at concentrations below cmc, the formation of film is due to the adsorption of semimicellar and monomeric structures, that are characteristic of surfactants having epoxy group. The corrosion inhibition efficiency had values of 90%.

Introdução

Os tensoativos têm sido estudados e aplicados em diferentes áreas da ciência (CASTRO DANTAS et al 2001 e 2002) devido em sua estrutura molecular haver uma parte polar e outra apolar (ATTWOOD e FLORENCE, 1985). Dessa forma, os tensoativos têm sido aplicados como inibidores químicos de corrosão.

O uso de inibidores químicos tem minimizado o efeito da corrosão, aumentando o tempo de vida útil dos metais. Os tensoativos têm se destacado como excelentes inibidores de corrosão uma vez que a sua atuação na interface é eficiente em baixas concentrações, tornando seu uso economicamente vantajoso, pois se obtém elevados percentuais de proteção das superfícies metálicas. Dessa forma, estas moléculas podem ser aplicadas como inibidoras de corrosão em oleodutos, diminuindo os desgastes do material (MOURA, 2002).

Os tensoativos naturais e modificados através de reações químicas são empregados em diferentes condições de superfície em meio agressivos (WANDERLEY, 2004), podendo ser iônicos ou não-iônicos. Nesse contexto, este trabalho objetiva realizar o estudo da aplicabilidade de novos tensoativos, que consiste na substituição de materiais e substâncias convencionais e danosas por materiais ecologicamente aceitáveis. O tensoativo epoxidado 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (SEAR) e o 12 hidroxioctadecenoato de sódio (SAR) foram avaliados quanto a influência do grupo epóxi no fator de cobertura na superfície do metal. Para realizar tal estudo, variou-se a concentração do tensoativo e temperatura em um meio salino de NaCl a 0,5 M, com o intuito de se aproximar das condições reais de campo de petróleo.

Metodologia

Obtenção dos tensoativos

A obtenção dos novos tensoativos foi feita utilizando uma rota de síntese previamente estudada (ARAÚJO, 1994). O óleo de mamona foi a matéria-prima escolhida para a obtenção do ácido graxo ricinoleico. Posteriormente, estas moléculas foram modificadas quimicamente com a adição do

grupo epóxi na insaturação presente na cadeia hidrocarbônica a fim de se obter o composto epoxidado. A Figura 1 ilustra esquematicamente a reação.



Figura 1: Fluxograma de obtenção dos tensoativos.

O óleo de mamona é hidrolisado com uma base para obter o ácido ricinoleico, que é epoxidado com o ácido peracético e logo depois é saponificado para ganhar solubilidade em meio aquoso.

Curvas experimentais de polarização

As análises de resistência elétrica à corrosão são realizadas com um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado, com relação ao eletrodo de referência e também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Assim, pode-se obter as curvas de polarização, que representam o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente de corrosão medida no potenciostato. A Figura 2 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato (WANDERLEY, 2004).

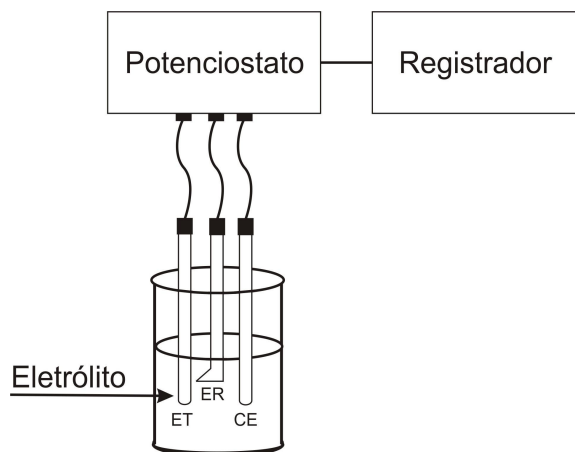


Figura 2: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

O eletrodo de trabalho é o metal API5LX Gr X42, o contra eletrodo é de platina, e o eletrodo de referência é o de prata/cloreto de prata. A célula eletrolítica é o recipiente responsável pelo processo eletroquímico, onde se encontra os eletrodos, assim como a solução corrosiva e o inibidor de corrosão. Para esse trabalho, os experimentos na célula eletrolítica foram realizados com o

borbulhamento de oxigênio, com o intuito de verificar a influência desse gás na variação da taxa de corrosão e também evitar os efeitos de difusão no seio da solução.

Resultados e Discussão

Obtenção dos tensoativos inibidores de corrosão

As estruturas dos tensoativos 12-hidroxiocetadecenoato de sódio (*SAR*) e 9,10-epóxi-12-hidroxiocetadecanoato de sódio (*SEAR*) estão representados na Figura 3.

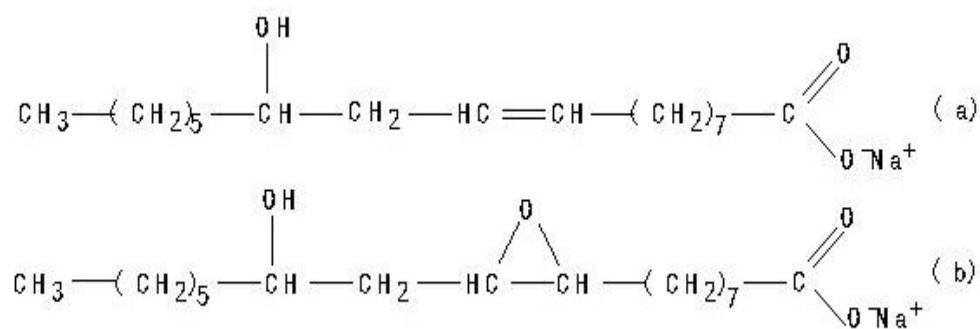


Figura 3: Estrutura dos tensoativos: (a) 12-hidroxiocetadecenoato de sódio (*SAR*) e (b) 9,10-epóxi-12-hidroxiocetadecanoato de sódio (*SEAR*)

Eficiência dos tensoativos na eficiência da corrosão

Os tensoativos estudados como inibidores de corrosão são avaliados quanto ao seu comportamento em meio salino na presença do cloreto de sódio a 0,5 M, variando a concentração e temperatura.

Influência da concentração

O estudo da influência da concentração dos tensoativos *SAR* e *SEAR* na eficiência da inibição da corrosão está apresentado na Figura 4.

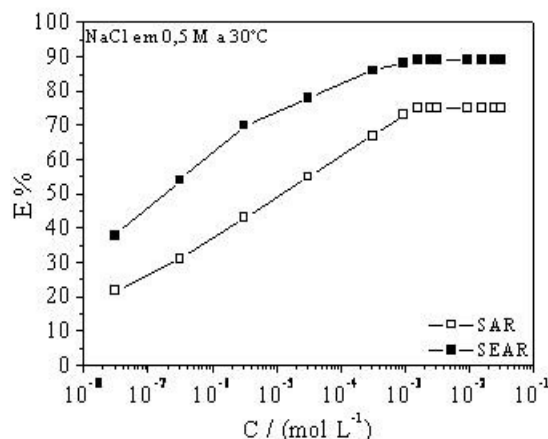


Figura 4: Eficiência da inibição da corrosão dos tensoativos SAR e SEAR

Analisando a Figura 4, é possível notar que o tensoativo SEAR oferece maior poder de inibição de corrosão que o SAR, mostrando que o grupo epóxi adicionado ao SEAR favorece a formação de um filme mais eficaz. Em concentrações abaixo da cmc, quando não há micelas, as moléculas de tensoativo migram do seio da solução para a interface (OSMAN et al, 2003), onde se adsorvem de forma horizontal, fazendo os grupos carboxilato e epóxi interagirem de forma direta com a superfície do metal. Acima da cmc, a proteção da superfície acontece devido a migração das micelas do seio da solução até a interface do líquido-metal (ZHANG et al, 2009), onde se adsorvem de forma a obter o arranjo mais espontâneo sobre a superfície do metal. O SEAR, que tem o grupo epóxi, também continua apresentando melhores resultados de eficiência, comportamento motivado pela geometria achatada das micelas, fazendo preencher mais os espaços entre as micelas adsorvidas.

Influência da temperatura

Os tensoativos foram estudados quanto ao seu comportamento como inibidores de corrosão em temperaturas mais elevadas, sendo escolhidas as temperaturas de 30 e 60°C. A Figura 5 mostra os valores obtidos.

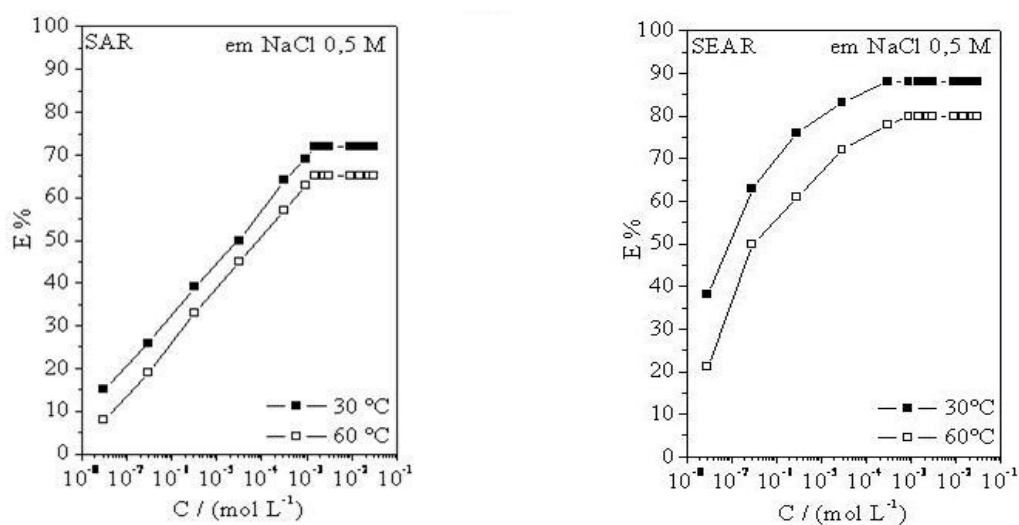


Figura 5: Eficiência da inibição da corrosão dos tensoativos SAR e SEAR em diferentes temperaturas.

Para os resultados apresentados na Figura 5, o aumento da temperatura proporcionou maior efeito na redução da resistência do metal a corrosão e os tensoativos estudados, SAR e SEAR, se comportam como nas demais situações, de forma que as micelas formadas pelo tensoativo sem o grupo epóxi, SAR, apresenta menor eficiência, quando comparada com as micelas do SEAR, tensoativos que apresenta o grupo epóxi. Esse comportamento foi observado em toda faixa de concentração estudada, nas temperaturas de 30°C e 60°C.

O aumento da temperatura proporciona aumento na energia cinética e com isso as moléculas e micelas têm suas ligações com a superfície metálica enfraquecida, facilitando o fenômeno da dessorção e, assim, destruindo seu filme na interface (EL-ETRE, 2007 e 2008). O tensoativo SAR se dessorve mais facilmente por não ter grupos polares ativos na cadeia hidrocarbônica.

Conclusões

Os tensoativos estudados, com a presença e ausência do grupo epóxi, se mostraram como uma nova alternativa para controlar a corrosão em linhas de fluxo, especificamente em oleodutos. Os altos valores de eficiência abaixo da concentração micelar crítica, cmc, para os tensoativos epoxidados, mostram o poder de aplicação dessas novas moléculas com o objetivo de controlar a corrosão, sendo essa característica a mais importante encontrada nesse estudo.

A presença da função epóxi na cadeia hidrocarbônica do tensoativo SEAR possibilita a ocorrência de um processo de inibição efetivo e contínuo e essa característica é de fundamental importância, pois diminui o custo operacional da aplicação desses tensoativos, visto que reduz a frequência com a qual estes inibidores são reinjetados nas linhas de fluxo nos oleodutos.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, CNPq e PRH -ANP14.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação*. 217p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactants systems*. 1 ed., London: Chapman and Hall, 1985.

CASTRO DANTAS, T.N.; MOURA, E. M.; SCATENA JÚNIOR, H.; DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A. [Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces](#). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v 207, p. 243–252, 2002.

CASTRO DANTAS, T. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, E. F. [Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions](#). Journal of Petroleum Science and Engineering, v 32, p. 145-149, 2001

EL-ETRE A.Y. [Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root](#). Materials Chemistry and Physics, v 108, p. 278-282, 2008.

EL-ETRE A.Y. [Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves](#). Journal of Colloid and Interface Science, v 314, p. 578-583, 2007.

MOURA, Everlane Ferreira. Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais-Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil, 2002.

OSMAN, M. M.; EL-GHAZAWY, R. A.; AL-SABAGH A. M. [Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄](#). Materials Chemistry and Physics, v 80, p. 55-62, 2003.

WANDERLEY NETO, Alcides de Oliveira. *Estudo de novos inibidores de corrosão para aplicação em oleodutos*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Físico-Química, Natal/RN, Brasil, 2004

ZHANG, Z.; CHEN, S.; LI, Y.; LI, S.; WANG, L. [A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films](#). Corrosion Science, v 51, p. 291-300, 2009.