

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo comparativo da eficiência de matéria prima vegetal microemulsionada na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020

AUTORES:

Gineide C. Anjos, Cátia G. F. T. Rossi, Djalma R. da Silva, Tereza Neuma C. Dantas, Carlos A. M. Huitle, Maria A. M. Maciel*

*mammaciell@hotmail.com

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Estudo comparativo da eficiência de matéria prima vegetal microemulsionada na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020

Abstract

The microemulsified saponified coconut oil (SME-OCS) and a vegetal extract effectiveness on a carbon steel corrosion inhibition process were evaluated using an electrochemical method of polarization resistance. The obtained SME was performed with OCS (surfactant), butanol (cosurfactant), kerosene as organic phase (F_o) and as aqueous phase (F_A) a saline solution (NaCl 0.5%) were used. The tested vegetal extract was solubilized in this microemulsion system (EV-SME) which is rich in aqueous phase [(O/W), 0.5% NaCl, 20% C/T (cosurfactant/surfactant), 55% F_A and 5% F_o]. Both microemulsions systems SME-OCS and EV-ME showed highest inhibitors effects (77 and 99,99%, respectively) at lower concentrations (0.5% and 0.1 – 0.5%, respectively). Meanwhile, the surfactant OCS (solubilized in H_2O) showed lower efficacy (63% at 0.20 – 0.25% of concentration). The greatest inhibitory effect of EV-ME could be correlated to both chemical composition of EV (which is rich in tannin compound) and the rich O/W-SME-OCS system, since this system is very important for adsorption phenomena in interfacial.

Introdução

Os problemas causados por processos corrosivos são de ocorrência frequente nas mais variadas atividades desenvolvidas nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, construção civil citando apenas alguns exemplos (GENTIL, 1996). Nos últimos 25 anos os sistemas microemulsionados (SME) têm sido o enfoque de muitas pesquisas acadêmicas devido a sua importância tecnológica, dentre elas, destaca-se que os SME apresentaram eficácia como inibidores de corrosão (ROSSI et al., 2007a). Neste contexto, pode-se prever que a utilização de um sistema que iniba a corrosão em oleodutos a baixos custos, poderá evitar perdas de matérias e danos ao meio ambiente. A justificativa é dada pelas propriedades diversificadas de sistemas microemulsionados com destaques específicos para a capacidade de formação de filmes protetores na interface água/óleo e pela capacidade de dissolver compostos insolúveis (ou pouco solúveis) em solventes orgânicos (DANTAS et al., 2003). As microemulsões se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água e óleo) na presença de um tensoativo, e se necessário um cotensoativo. Sendo caracteristicamente um sistema disperso (formado por microgotículas dispersas), monofásico, termodinamicamente estável, transparente ou translúcido, com baixíssima tensão superficial e com capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea (ROSSI et al., 2007b).

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química (viscosidade, tensão superficial e reologia) de um extrato vegetal solubilizado em um sistema microemulsionado (EV-SME), para aplicabilidade como inibidor de corrosão em aço carbono AISI 1020. Para tanto, obteve-se

o sistema microemulsionado SME-OCS que apresentou resultados de encapsulação do extrato EV, dados físico-químicos de EV-SME e efeito inibidor de EV-SME (avaliado por medidas eletroquímicas) satisfatórios.

Metodologia

O sistema microemulsionado SME-OCS foi obtido a partir da metodologia de titulações e frações mássicas em diagrama pseudoternários contendo em sua composição 20% de C/T [butanol como cotensoativo/óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo], 5% de querosene como fase oleosa (F_o) e 55% de água bidestilada como fase aquosa, de acordo com metodologia descrita por ROSSI et al. (2007a). O extrato vegetal (EV) [obtido de acordo com metodologia previamente descrita (GOMES et al., 2006)], foi solubilizado neste sistema microemulsionado. A quantificação da encapsulação se deu pela obtenção das medidas de UV, tendo sido utilizado uma curva de calibração tomando-se uma massa conhecida do extrato vegetal (EV), dissolvido em 1,0 mL de metanol. Para a quantificação da encapsulação de EV no sistemas SME-OCS, obteve-se inicialmente, os comprimentos de onda máximo de absorção de SME-OCS (isento de EV) e EV-SME (com EV solubilizado na microemulsão). O sistema EV-SME (saturado com EV) foi submetido a sucessivas diluições em metanol, tendo sido obtidas medidas em triplicata, com uma absorbância ($\lambda = 221 \text{ nm}$) na faixa das curvas de calibração para os respectivos sistemas [branco (SME-OCS) e EV-SME].

Para a análise reológica utilizou-se um sensor do tipo cilindros DG 41 no intervalo de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 180 s^{-1} a temperaturas de 25, 40 e 60 °C, através de um reômetro RheoStress RS150 da HAAKE MARKS acoplado a um banho termostático DC 50 da HAAKE. Foram realizadas medidas de tensão superficial com tensiômetro do tipo QC6000 Sursate Tensiometer Sensa Tyne, utilizando o método de pressão da bolha.

A eficiência de inibição à corrosão do extrato solubilizado no sistema microemulsionado (EV-SME) foi avaliada pelo método Potenciostato/Galvanostato (PGSTAT 302 versão 4.9), em solução de NaCl 0,5 M, tendo sido utilizado nas medições aço carbono AISI 1020. A corrente aplicada ao eletrodo, foi controlada pelo instrumento utilizado (Potenciostato/Galvanostato), possibilitando a medição da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, a escolha do tensoativo OCS para a obtenção do sistema SME-OCS, se deu em função de ser um produto regional de fácil obtenção que apresenta em sistema microemulsionado do tipo óleo/água (O/A), uma grande região de microemulsão (ME) (ROSSI et al., 2007). Neste sistema há ocorrência de favorecimento da penetração do filme interfacial pelas moléculas do óleo [querosene como fase óleo (F_o)] ampliando a região de microemulsão onde a fase dispersa é o óleo e a contínua é a água. A eficácia de solubilização do extrato vegetal testado (EV) neste sistema foi avaliada por medições na região de UV, tendo sido possível comprovar um teor de encapsulação de EV satisfatório para aplicabilidade como inibidor de corrosão.

A determinação da CMC (concentração micelar crítica) do extrato EV solubilizado no sistema SME foi monitorada com base na medida da tensão superficial, tendo sido comprovado que a área

superficial do tensoativo se manteve constante com valor aproximado de 38 mN/m. (Figura 1). A redução da tensão superficial observada para EV-SME possibilitou a formação micelar a partir de uma baixa concentração do tensoativo OCS (a concentração da CMC foi 0,0174 moles/L).

Para este sistema (EV-SME), comprovou-se que a sua viscosidade está diretamente correlacionada com variações de temperatura. De acordo com os dados obtidos (Tabela 1) é provável que o sistema SME contendo o extrato EV, possua características de fluido newtoniano, já que a viscosidade sofre influenciada por mudanças de temperatura.

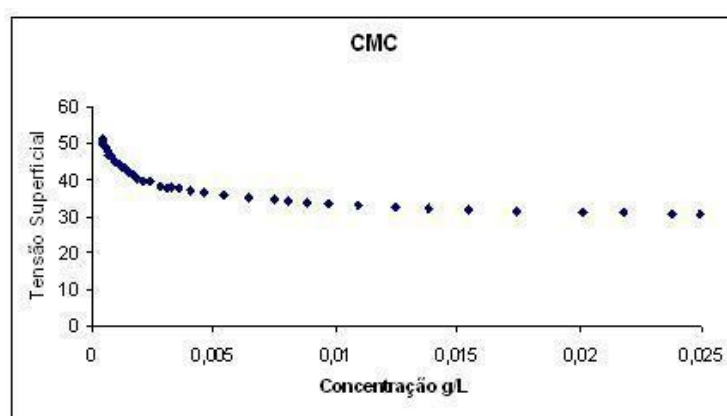


Figura 1. Gráfico da tensão superficial do sistema microemulsionado EV-SME

Tabela 1. Avaliação da variação da temperatura versos viscosidade para EV-SME

Temperatura °C	Viscosidade
25	1,2716E ⁻⁵
40	8,3578E ⁻⁶
60	4,1265E ⁻⁷

O estudo da eficiência de inibição à corrosão foi realizado a temperatura ambiente, em solução de NaCl 0,5 M variando a concentração do inibidor (EV-SME). Os dados gerados durante as reações

de oxidação mostraram que a eficiência do filme depende da concentração de EV-SME, bem como do tempo de contato com a superfície do metal. A Figura 2 mostra o comportamento do logaritmo da corrente versus potencial frente ao inibidor testado. De acordo com EL-ACHOURI et al. (1996), para que um inibidor seja classificado como eficiente, a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deve ser significativamente reduzida. Desta forma, a eficiência de inibição à corrosão obtida (Figura 2) para o inibidor EV-SME indica que na sua ausência a corrente mostra um valor mais acentuado por comparação ao valor obtido para EV-SME. Adicionalmente, a partir das curvas de Tafel foram determinados os seguintes parâmetros eletroquímicos: i corrosão (corrente) (A/cm^2) e R_p (ohm) (resistência), onde o cálculo da eficiência foi obtido através da concentração do inibidor versus resistência. Na Tabela 2 encontra-se a correlação entre a variação de concentração de EV-SME e eficiência do inibidor EV-SME, tendo sido comprovado a eficiência de inibição foi significativa em concentrações a partir de 20% de EV-SME, com eficácia quantitativa (100%). Em estudos preliminares, foi comprovado para o inibidor OCS e para o sistema SME-OCS, a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: OCS com eficiência máxima de 63% (com concentração na faixa de 0,2 – 0,25%) e SME-OCS com 77% (com concentração 0,5%) (ROSSI et al., 2007a).

Comparativamente, o sistema EV-SME testado neste trabalho, apresentou eficiência máxima superior (inibição quantitativa) em baixas concentrações (na faixa de 0,1–0,5%).

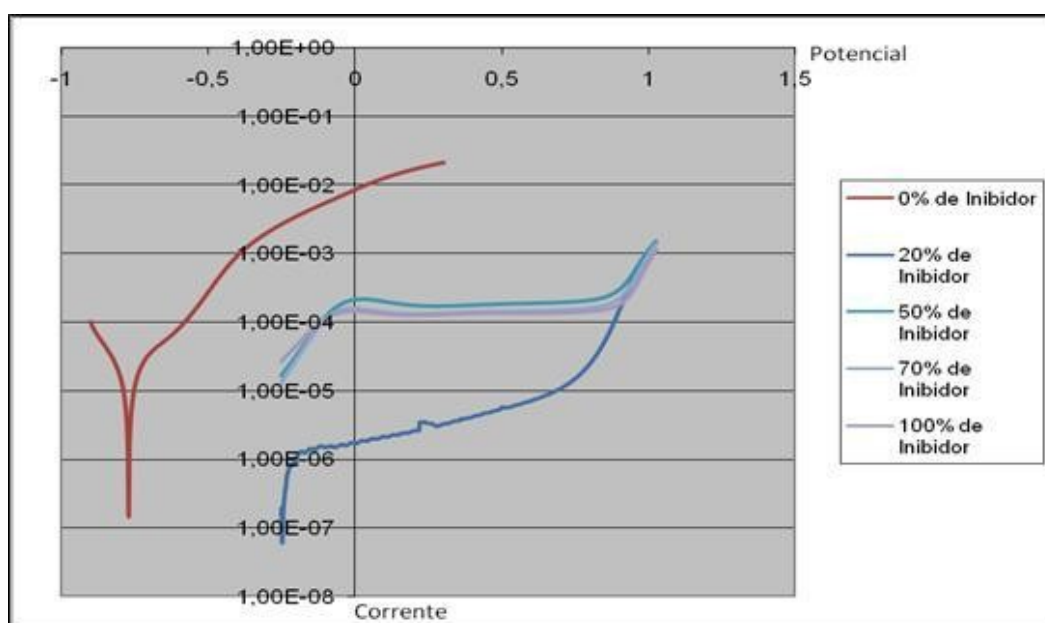


Figura 2. Curva de Tafel, Log da corrente verso potencial

Tabela 2. Eficiência da inibição de EV-SME à corrosão de aço carbono AISI 1020

% de inibidor	i corrosão (A/cm^2)	R_p (ohm) (resistência)	Eficiência do inibidor
0%	1.538×10^{-3}	$2.088 \times 10^{+1}$	—
(0,1) 20%	6.005×10^{-6}	$4.177 \times 10^{+4}$	99,95001%
(0,25) 50%	2.97×10^{-6}	$3.314 \times 10^{+5}$	99,99370%
(0,35) 70%	2.416×10^{-6}	$4.671 \times 10^{+5}$	99,99914%
(0,5) 100%	1.209×10^{-6}	$1.611 \times 10^{+6}$	99,99999%

Conclusões

Apesar do caráter polar do extrato vegetal EV (rico em taninos) e do sistema microemulsionado SME-OCS, rico em água (O/A), a solubilização de EV neste sistema foi parcial (16%). No entanto, configura uma encapsulação significativa já que ocorreu otimização do potencial anticorrosivo deste sistema. EV-SME teve sua eficácia comparada às inibições do tensoativo OCS-Livre (solubilizado em água) e OCS-microemulsionado (previamente avaliados por Rossi et al., 2007a). Os inibidores de corrosão OCS (63% de inibição máxima) e SME-OCS (77%) (ROSSI et al., 2007), bem como o sistema contendo o extrato vegetal EV-SME (99%) foram bastante eficientes na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020, tendo sido verificado que mesmo em baixas concentrações, são inibidores eficientes. Comprovou-se ainda, que o sistema EV-SME mesmo tendo um baixo percentual de encapsulação do EV foi o mais eficaz, já que observou-se ampliação significativa do poder anticorrosivo de EV-SME. Este acréscimo (22%) pode ser justificado pela presença de taninos no EV em adição ao potencial de adsorção do tensoativo (OCS) na interface líquido-sólido, formando uma camada protetora mais homogênea sobre o metal, o que possibilita maior contato interfacial devido à área apresentada pelas microestruturas formadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP pelo suporte financeiro concedido, ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN.

Referências Bibliográficas

DANTAS, T. N. C; DANTAS M. S. G.; NETO A. A. D.; D'ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ L. R., *Fuel*, v 82, p. 1465-1469, 2003.

EL-ACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R.; ESSASSI, E. M. *Corrosion*, v 52, p. 103-108, 1996.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1996.

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

ROSSI, C. G. F. T.; JR SCATENA, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. *Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. Química Nova*, v 30, n. 5, p. 1128-1132, 2007a.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. *Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. Ver. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, v 26, n 1-2,5, p. 45-66, 2007b.