

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Sistemas microemulsionados com CTAB e SDS aplicados como inibidores de corrosão em oleodutos

AUTORES:

Erileide Cavalcanti Roberto; Tereza Neuma de Castro Dantas; Alcides de Oliveira Wanderley Neto e Carlos Alberto Martinez Huitle.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

SISTEMAS MICROEMULSIONADOS COM CTAB E SDS APLICADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM OLEODUTOS

Abstract

The aim of this work is to investigate the influence of microemulsified systems containing the ionic surfactants CTAB and SDS in corrosion inhibition of carbon steel API5LX Gr X42. The microemulsified systems were obtained using 2 as the C/S ratio, butanol as the cosurfactant, kerosene as the oil phase and NaCl 0,5 M as the aqueous phase. Eletrochemical measurements were carried out using a potentiostat/galvanostat Autolab, model 302N. The experiments were carried out varying saline medium acidity (pH = 2, 4, and 7). Corrosion inhibition efficiency was calculated from corrosion current using Tafel extrapolation. The results showed that these systems are a good alternative to control oil pipe corrosion, as they yielded good corrosion efficiencies at different pH's.

Introdução

O fenômeno da corrosão é um dos grandes problemas na indústria de petróleo, pois pode ocasionar grandes prejuízos, bem como danos ambientais. Como por exemplo, o rompimento de oleodutos, uma vez que estes dutos apresentam corrosão como consequência da passagem de petróleo contendo água de formação (EL-ETRE *et al.*, 2000). Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de controlar o desgaste da superfície interna de oleodutos. Dentre os métodos mais utilizados destacam-se o uso de inibidores de corrosão devido sua ação como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, controlando desta forma, as reações eletroquímicas (EL-ACHOURI *et al.*, 2001).

O uso de tensoativos como inibidores de corrosão vem sendo muito utilizado, pois essas moléculas são de fácil adsorção em superfícies, devido possuir em sua estrutura duas partes de polaridades diferentes associadas, que promovem a formação de um filme protetor em sistemas do tipo sólido-líquido (ATKIN *et al.*, 2003). Entretanto, somente algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a utilização de microemulsão como inibidores de corrosão. Esses sistemas microemulsionados se destacam, pois se apresentam como melhores sistemas interfaciais, por permitirem a alta solubilidade de tensoativos, além de possuírem maior área de contato interfacial devido ao tamanho das microestruturas formadas, bem como a sua estabilidade (MOURA *et al.*, 2009).

As microemulsões podem ser definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, opticamente transparentes, que se formam a partir de uma solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água, óleo) na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Destacam-se como bons sistemas que favorecem a adsorção dos tensoativos em superfície metálica, pois o efeito da penetração da fase óleo na interface, tanto quanto a do cotensoativo favorece o empacotamento micelar devido à redução da repulsão entre as moléculas de tensoativos, produzindo agregados com uma larga área de contato interfacial (DANTAS *et al.* 2002). Esta é uma propriedade muito importante para aplicação de tensoativos em meio microemulsionado como inibidor de corrosão em superfície de aço carbono, já que promove o contato entre a interface do sólido e o fluido.

Metodologia

Determinação das regiões de Winsor

Os sistemas microemulsionados para os tensoativos, Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), foram obtidos utilizando uma razão C/T igual a 2, butanol como cotensoativo, querosene como fase oleosa e soluções de NaCl 0,5M nos pH's 2, 4 e 7 como fase aquosa. O procedimento utilizado para se obter a região de microemulsão baseia-se no método que envolve a determinação dos pontos de solubilidade máximas da matéria ativa (cotensoativo +

tensoativo) nas fases aquosa (FA) e oleosa (FO), por meio de titulações mássicas (DANTAS *et al.* 2002).

Curvas de polarização potenciodinâmicas

As medidas potenciodinâmicas foram realizadas em um potenciostato/galvonostato da Autolab modelo 302N, no qual se utilizou uma célula clássica de três eletrodos, onde o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contraeletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho utilizado foi, um eletrodo constituído do aço API5LX Gr X42 que é o metal utilizado em oleodutos. O intervalo de varredura do potencial aplicado foi de -0,9 a 0,3 V. A velocidade de varredura foi de 0,05 V/s. Os dados obtidos foram analisados através do Autolab Software.

Resultados e Discussão

Tensoativo estudado

A Figura 1 mostra as estruturas moleculares dos tensoativos que foram estudados como inibidores de corrosão. São eles: o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) e o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

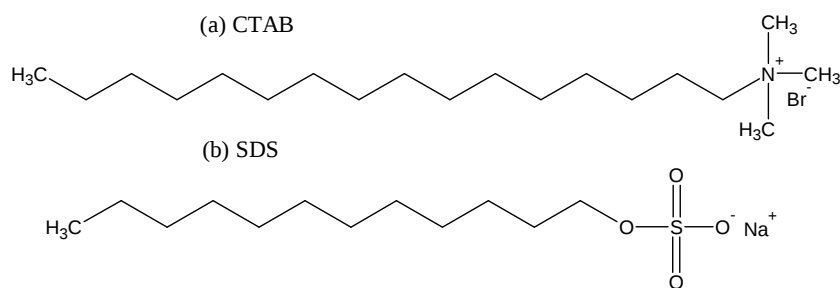


Figura 1: Estruturas dos tensoativos (a) Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB; (b) Dodecil Sulfato de Sódio - SDS.

Diagramas de fases pseudoternários

As Figuras 2, 3 apresentam os diagramas pseudoternários, para os tensoativos CTAB, SDS, respectivamente.

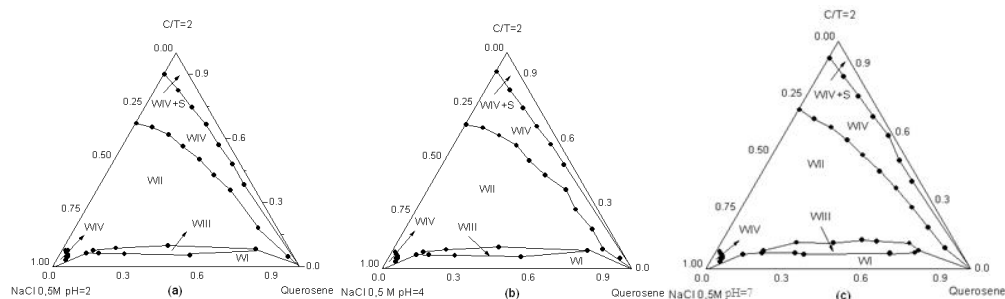


Figura 2: Diagramas pseudoternários do CTAB com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

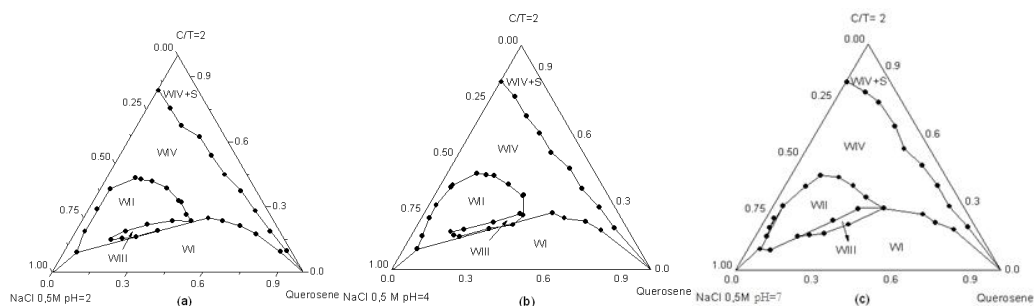


Figura 3: Diagramas pseudoternários do SDS com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Analisando as Figuras 2 e 3, observou-se que os diagramas apresentaram regiões de Winsor IV próximo ao vértice da fase aquosa como também na fase oleosa, indicando que existem micelas inversas e diretas. O sistema com o tensoativo SDS apresentou também região de microemulsão na parte central do diagrama, indicando que existem micelas em camadas bicontínuas. Com isso, a região de microemulsão escolhida foi a próxima ao vértice da fase aquosa, pois o propósito deste trabalho é aplicar esses sistemas em meio aquoso. Como os tensoativos CTAB e SDS são sólidos os diagramas apresentaram a região de WIV+S devido à saturação desses tensoativos no meio.

A mudança do pH da fase aquosa não interferiu no tamanho das regiões de Winsor. Este comportamento ocorreu devido as moléculas de CTAB e SDS não serem sensíveis ao ataque dos íons H^+ livres presentes no meio.

Curvas de Polarização

As curvas de polarização anódicas e catódicas obtidas para o aço API5LX Gr X42 na presença dos sistemas microemulsionados com os tensoativos CTAB e SDS são apresentadas nas Figuras 4 e 5. Essas curvas foram obtidas no meio salino de NaCl 0,5M variando o pH (2, 4 e 7) e as concentrações do tensoativo no meio.

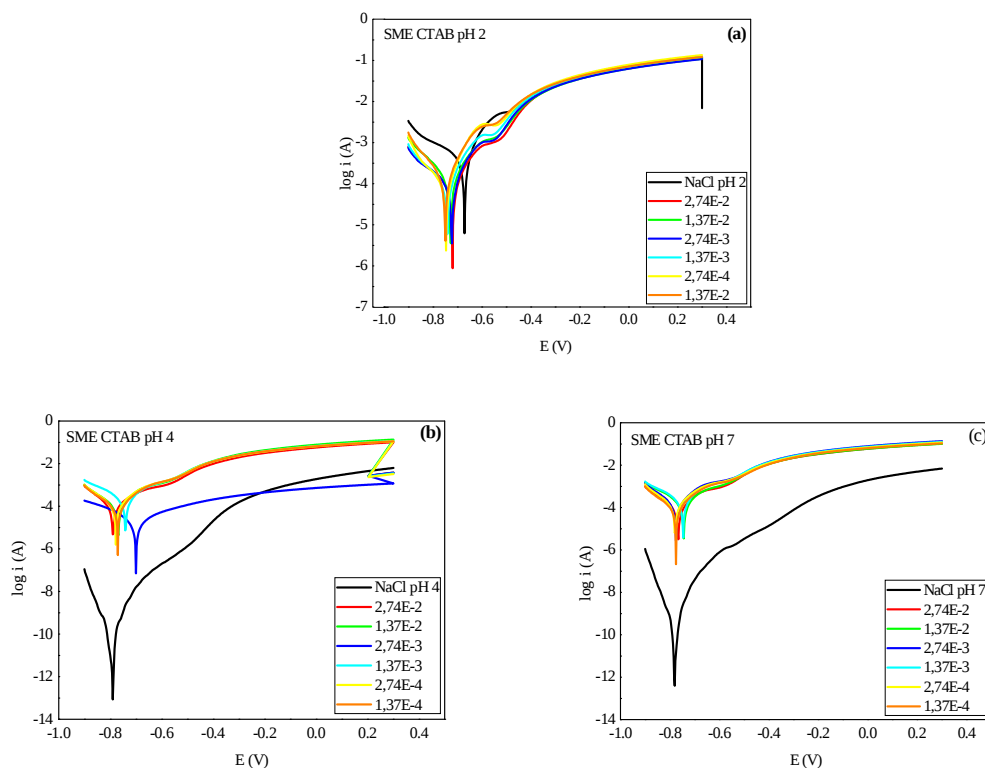


Figura 4: curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença SME CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

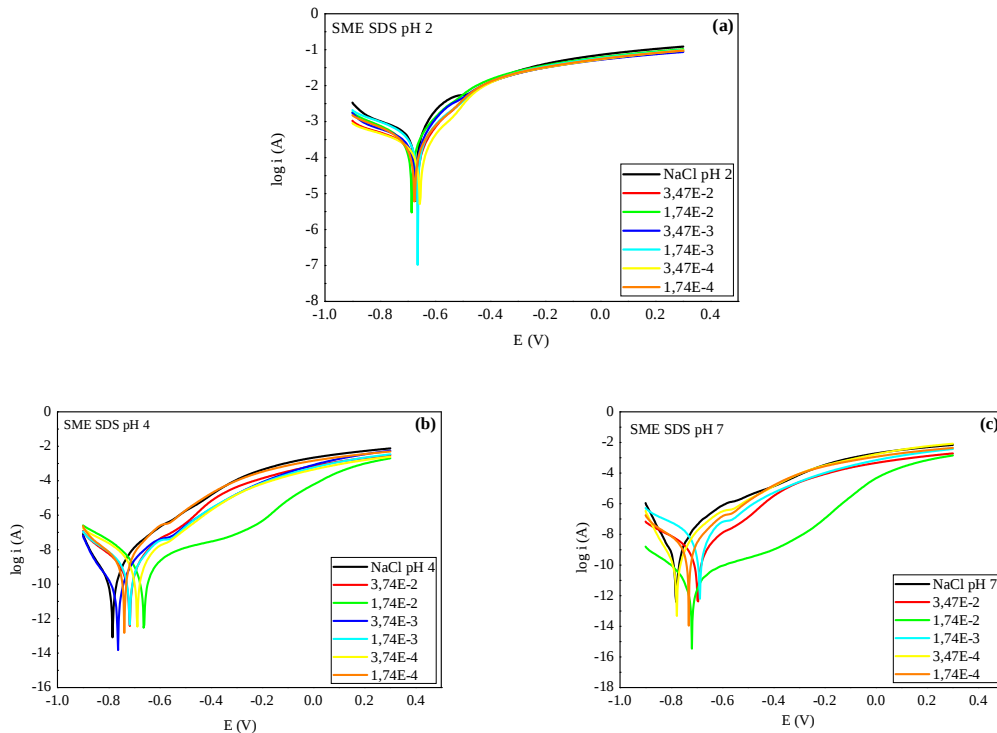


Figura 5: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME SDS em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Analisando os resultados para o sistemas microemulsionados com CTAB observa-se que em pH 2, os valores de potenciais passam para valores mais negativos comparado com a curva sem inibidor, mas os valores de corrente de corrosão diminuem em função da concentração, o que pode indicar inibição. Já as curvas de polarização com a presença do inibidor para os sistemas microemulsionados com CTAB nos pH's 4 e 7 tiveram valores de corrente de corrosão menores quando comparados com a curva de polarização na ausência inibidor, o que significa que nesses meios não há inibição.

Os resultados da curvas de polarização para os sistemas microemulsionados com SDS mostram que em pH2 as curvas com e sem inibidor tiveram praticamente os mesmos comportamentos, o que significa que o SDS nesse meio não se comporta como um bom inibidor. Analisando os sistemas com SDS, nos pH's 4 e 7 pode-se observar que as curvas de polarização passam para valores de potenciais mais positivos à medida que se aumenta a concentração do tensoativo no meio. As curvas anódicas apresentam-se polarizadas em relação à curva obtida sem a presença do inibidor, isto significa que esses sistemas inibem as reações de dissolução do aço API5LX Gr X42, indicando que esses sistemas devem formar uma película protetora nos sítios anódicos agindo como uma barreira entre o meio e a superfície do metal.

Eficiência do Inibidor

A Figura 6 apresenta os gráficos de eficiência dos sistemas microemulsionados com CTAB e SDS. As eficiências foram calculadas, a partir das correntes de corrosão obtidas através da extrapolação da curva de Tafel, segundo a equação 1 (MOURA *et al.*, 2009):

$$E\% = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,I}}{I_{corr,0}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

onde $i_{corr,0}$ e $i_{corr,I}$ representam as correntes de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente.

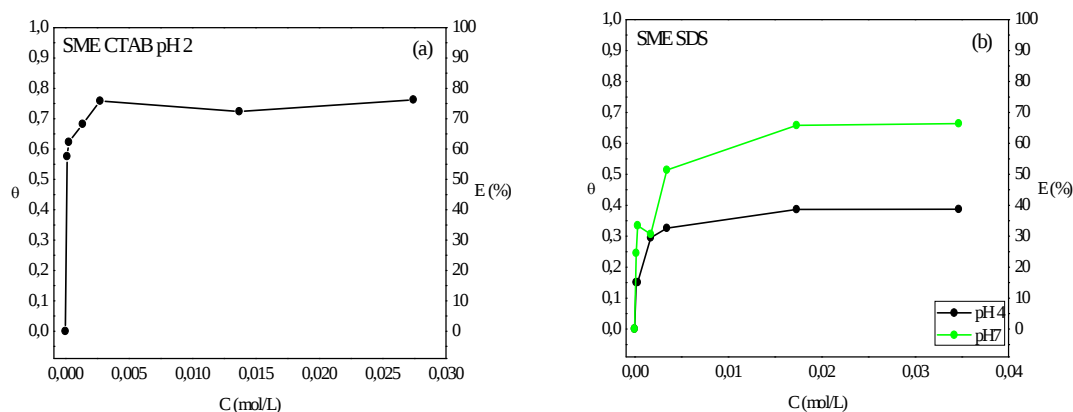


Figura 6: Gráficos de eficiência dos sistemas microemulsionados com(a) CTAB e (b) SDS.

Analisando as eficiências de inibição para os sistemas microemulsionados com CTAB, observa-se que só foram obtidos valores de eficiências para o sistema em pH 2 onde esses valores foram bons, variando de 58% a 76%, o que ocorre devido o fenômeno da repulsão entre íons H^+ e as micelas, que leva à migração deste agregado até a interface sólido-líquido, formando um filme superficial, gerando valores de eficiência significativos. As eficiências em solução de NaCl em pH 4 e pH 7 não foram calculadas, pois esses sistemas tiveram corrente de corrosão maiores com o inibidor que sem o inibidor, como mostrado nas curvas de polarização.

Os valores da eficiência de inibição a corrosão para os sistemas microemulsionados com SDS (Figura 6b) em pH 2 não foram calculados devido ter apresentado potenciais de corrosão iguais nas curvas de polarização com e sem inibidor. Em pH 4 os valores foram baixos, cuja eficiência máxima obtida foi de 39%. Já para o sistema em pH 7 os valores de eficiências foram melhores, obtendo eficiência máxima de 66%. Nesse caso, o aumento do pH aumentou as eficiências de inibição, esse efeito ocorre devido, no sistema em pH 7, existir uma menor interação intermicelar e, portanto, essas micelas ficam mais livres para migrar para a interface aumentando a adsorção das mesmas na superfície do aço, e assim, aumentando a eficiência de inibição a corrosão. Esse comportamento da adsorção das micelas microemulsionadas de SDS na superfície do aço carbono pode ser visto na Figura 8.

A Figura 7 mostra como seria o comportamento da adsorção das micelas microemulsionadas de CTAB na superfície do aço carbono, em função da variação do pH. Observa-se que em pH 2 há o fenômeno da repulsão entre íons H^+ e as micelas, o que leva à migração deste agregado até a interface sólido-líquido. Para os pH's 4 e 7 as micelas microemulsionadas não sofrem interferências de caráter repulsivo, e assim, os valores de eficiência deveriam ser menores que o pH 2, mas, energeticamente, a permanência da micela no seio da solução foi mais favorecida que a sua migração para a interface.

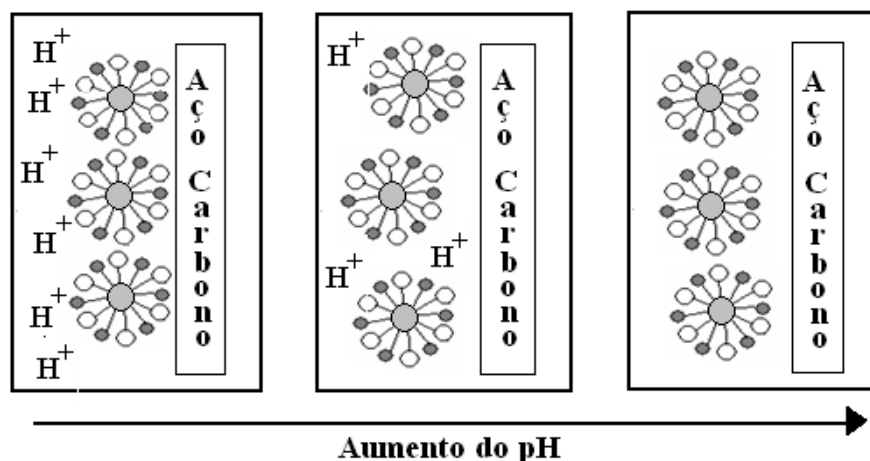


Figura 7: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de CTAB.

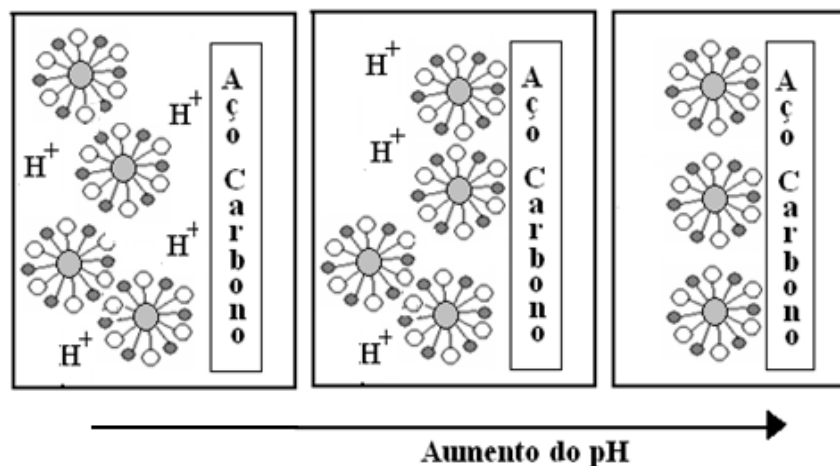


Figura 8: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de SDS.

Conclusões

As eficiências obtidas a partir das medidas eletroquímicas mostraram que os sistemas microemulsionados são uma boa alternativa para controlar a corrosão em oleodutos, pois obtiveram eficiências de inibição em diferentes valores de pH. O sistema microemulsionado com CTAB só obteve eficiência em pH 2, apresentando eficiência máxima de 76%, devido nesse pH ocorrer o fenômeno da repulsão entre íons H^+ e as micelas, fazendo com que as essas migrem para a superfície do aço, formando um filme interfacial, obtendo assim eficiência de inibição a corrosão, o que não ocorre nos outros pH's. Já os sistemas microemulsionados com SDS obtiveram eficiências de inibição nos pH's 4 e 7, pois nesses pH's as micelas ficam mais livres para migrarem para a interface, aumentando a adsorção das mesmas na superfície do aço, o que não acontece em pH 2.

Agradecimentos

A Capes, pela bolsa concedida;

Ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, do Departamento de Química da UFRN, que oferece as condições necessárias para desenvolver este trabalho.

Referências Bibliográficas

ATKIN, V. S. J; CRAIG, E. J.; WANLESS, S. BIGGS. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in colloid and Interface Science*. v. 103, n. 3, p. 219-304, 2003.

DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; SCATENA, H.; DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. *Corrosion*, v. 58, n. 9, p. 723-727, 2002.

EL-ACHOURI, M.; INFANTE, M. R.; IZQUIERDO, F.; KERTIT, S.; GOUTTAYA, H. M.; NCIRI, B. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, v. 43, n. 1, p. 19-35, 2001.

EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M., Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C -steel in high saline water. *Corrosion Science*, v.42, p. 731-738, 2000.

MOURA, E. F.; NETO, A. O. W.; DANTAS, T. N. C.; JÚNIOR, H. S.; GURGEL, A. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 340, n. 1-3, p.199-207, 2009.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v. 27, n.1, p. 131-138, 2004.