

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação do tensoativo UNITOL L90 em sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão em oleodutos

AUTORES:

Erileide Cavalcanti Roberto; Tereza Neuma de Castro Dantas; Alcides de Oliveira Wanderley Neto e Afonso Avelino Dantas Neto.

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 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.

Aplicação do tensoativo UNITOL L90 em sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão em oleodutos

Abstract

The objective of this work is to apply micellar and microemulsified systems with the surfactant UNITOL L90 as corrosion inhibitor for the carbon steels API5LX Gr X42. The microemulsions were prepared based on pseudoternary diagrams, which were determined using butanol as cosurfactant, kerosene as oil phase and NaCl solutions as aqueous phase (with pH's 2, 4, and 7). Measurements of surface tension and potentiostatic polarization curves were obtained for all the systems. Surface tensiometry yielded CMC values and corrosion inhibition efficiency were determined from corrosion currents via Tafel extrapolation. The results indicate that the systems are a good alternative to control corrosion in pipeline, as they presented good corrosion efficiencies even at concentrations below CMC.

Introdução

As atividades no setor do petróleo têm sido afetadas pelo fenômeno da corrosão, e em destaque no setor de transporte com o uso de oleodutos, uma vez que os oleodutos apresentam corrosão como consequência da passagem de petróleo que contém água de formação a qual é concentrada de eletrólitos que proporcionam maior aceleração da taxa de corrosão na superfície interna do oleoduto caso não haja algum tipo de proteção (EL-ETRE *et al.*, 2000). Os oleodutos, que são constituídos de aço-carbono, se desgastam em poucos meses, e seu rompimento gera perdas econômicas e agressão ao meio ambiente. Com isso, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de minimizar e controlar a corrosão. Uma que se destaca é a utilização de moléculas de tensoativos, pois formam filme interfacial, que protegem a superfície metálica devido à formação de uma barreira à agressão dos eletrólitos (ZHANG *et al.*, 2006; MIGAHED *et al.*, 2005). Essas moléculas são de fácil adsorção em superfícies, devido possuir em sua estrutura um grupo polar hidrofílico, “cabeça da molécula”, e um grupo apolar hidrofóbico, “cauda da molécula”, promovendo um filme protetor para sistemas do tipo sólido-líquido (ATKIN *et al.*, 2003). Os tensoativos têm se destacado como excelentes inibidores de corrosão visto que a sua eficiência na inibição da corrosão alcança altos valores de inibição em baixas concentrações, tornado seu uso economicamente vantajoso.

Entretanto, o uso de tensoativos em sistemas microemulsionados é um assunto recente na literatura, e vem se tornando uma ferramenta eficaz no controle da corrosão, pois os sistemas microemulsionados apresentam-se como melhor sistema interfacial, por permitir a alta solubilidade de tensoativos, além de possuírem maior área de contato interfacial conferindo uma cobertura mais homogênea na superfície do metal (ROSSI, 2007).

Metodologia

Determinação das regiões de Winsor

Os sistemas foram elaborados de acordo com a metodologia de titulação da matéria ativa (tensoativo + cotensoativo) nas fases aquosas (FA) e oleosas (FO), onde a partir de um balanço de massas foram determinados os pontos limites das curvas de solubilidades das regiões de Winsor (DANTAS *et al.*, 2002). Esses diagramas pseudoternários foram determinados utilizando butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e como fase aquosa soluções salinas de NaCl a 0,5 M nos pH's 2, 4 e 7. A razão entre o tensoativo e o cotensoativo (C/T) foi fixada em dois. O procedimento experimental foi realizado utilizando balança analítica digital (Precisa 240A), centrifugador Quimis Q-222T28 e agitadores magnéticos Fisatom 752.

Medidas de tensão superficial

A concentração micelar crítica (c.m.c) dos sistemas estudados foi determinada por meio de medidas de tensão superficial. Para isso, preparou-se soluções dos tensoativos em soluções de NaCl 0,5 M, nos pH's 2, 4 e 7. A concentração inicial do tensoativo foi de $1,859 \times 10^{-2}$, e a partir dessa solução foram retiradas alíquotas com o objetivo de proceder as diluições. Cada solução diluída foi analisada pelas medidas tensão superficial realizada no tensiômetro SensaDyne QC-6000, da Chem-Dyne Research Corp., utilizando-se fluxo de nitrogênio gasoso. A execução da análise foi gerenciada pelo programa computacional SensaDyne Tensiometer Software, versão 1.21.

Medidas de eficiência de inibição à corrosão

As medidas de eficiência de inibição à corrosão dos sistemas microemulsionados e micelares com UNITOL foram realizadas pela técnica de voltametria de varredura linear. Os ensaios foram realizados em célula clássica de três eletrodos: o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contraeletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho de aço API5LX Gr X42 (metal utilizado em oleodutos). Utilizou-se um potenciostato de modelo 302N da Autolab. 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.

Os resultados de eficiência de inibição da corrosão, E%, do aço-carbono foram avaliados por dados experimentais de correntes de corrosão, através da 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.

Resultados e Discussão

Tensoativo estudado

A Figura 1 mostra a estrutura molecular do tensoativo Álcool Láurico com 9 EO (UNITOL L90) que foi estudado como inibidor de corrosão.

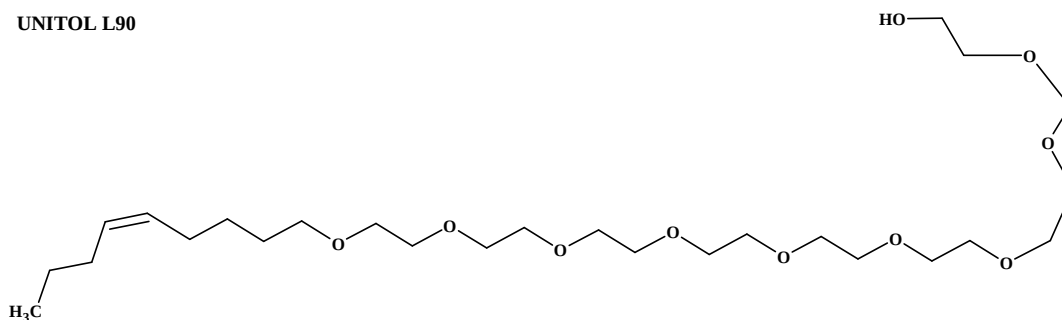


Figura 1: Estrutura do tensoativo Álcool Laurílico com 9 EO – UNITOL L90.

Determinação dos diagramas de fases pseudoternários

A Figura 2 apresenta os diagramas pseudoternários, para UNITOL L90 variando o pH da fase aquosa.

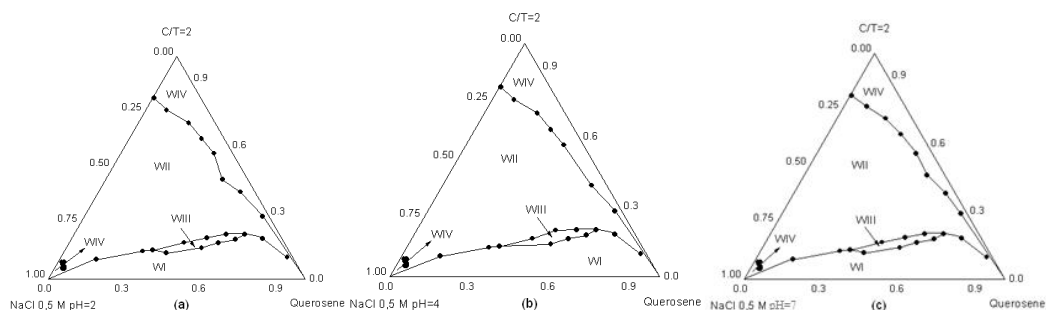


Figura 2: Diagramas pseudoternários do UNITOL L90 com fases aquosas de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise da Figura 2 mostra que os diagramas apresentam todas as regiões de Winsor. Analisando a mudança do pH da fase aquosa, pode-se observar que as regiões de Winsor encontradas não apresentaram variação significativa nos seus tamanhos. Uma explicação para tal fenômeno se deve à estrutura do tensoativo UNITOL, que não apresenta sensibilidade ao ataque dos íons H^+ livres presentes no seio da solução. Todos 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.

Após analisar os diagramas de fases, escolheu-se a região de microemulsão próxima ao vértice da fase aquosa para a realização deste trabalho, pois o propósito deste é aplicar esses sistemas em meio aquoso.

Determinação da c.m.c

A Tabela 1 mostra os valores de c.m.c encontrados para os sistemas micelares e microemulsionados com UNITOL L90 em meio salino de NaCl 0,5 M em pH's 2, 4 e 7.

Tabela 1: Valores de c.m.c					
Sistema Micelar	pH	c.m.c (mol/L)	Sistema Microemulsionado	pH	c.m.c (mol/L)
UNITOL L90	2	0.0026	UNITOL L90	2	0.00188
	4	0.0052		4	0.00187
	7	0.0023		7	0.00186

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que os valores de c.m.c. para o UNITOL L90 em sistema micelar apresentou aumento para o pH 4, isso porque a quantidade de íons presente nesse meio favorece a linearidade da molécula, causando elevação na concentração de tensoativo para a formação das micelas, devido estas ocuparem menos espaços. Para os sistemas microemulsionados os valores de c.m.c (*ponto crítico*) foram constantes, mostrando que estes agregados são estáveis.

Comparando os valores de c.m.c entre os dois sistemas, pode-se observar que os valores de cmc's são menores para os sistemas microemulsionados, pois o UNITOL L90 sofre maior influência da fase óleo, que exerce força de repulsão aos tensoativos e estes ficam mais distantes uns dos outros, o que determina menor concentração para formar o agregado micelar.

Curvas de Polarização

As Figuras 3 a 4, apresentam as curvas de polarização anódicas e catódicas que foram obtidas para o aço API5LX Gr X42 na presença do tensoativo UNITOL L90 em sistemas micelares e

microemulsionados, variando as concentrações do tensoativo no meio salino de NaCl 0,5M nos pH's 2, 4 e 7.

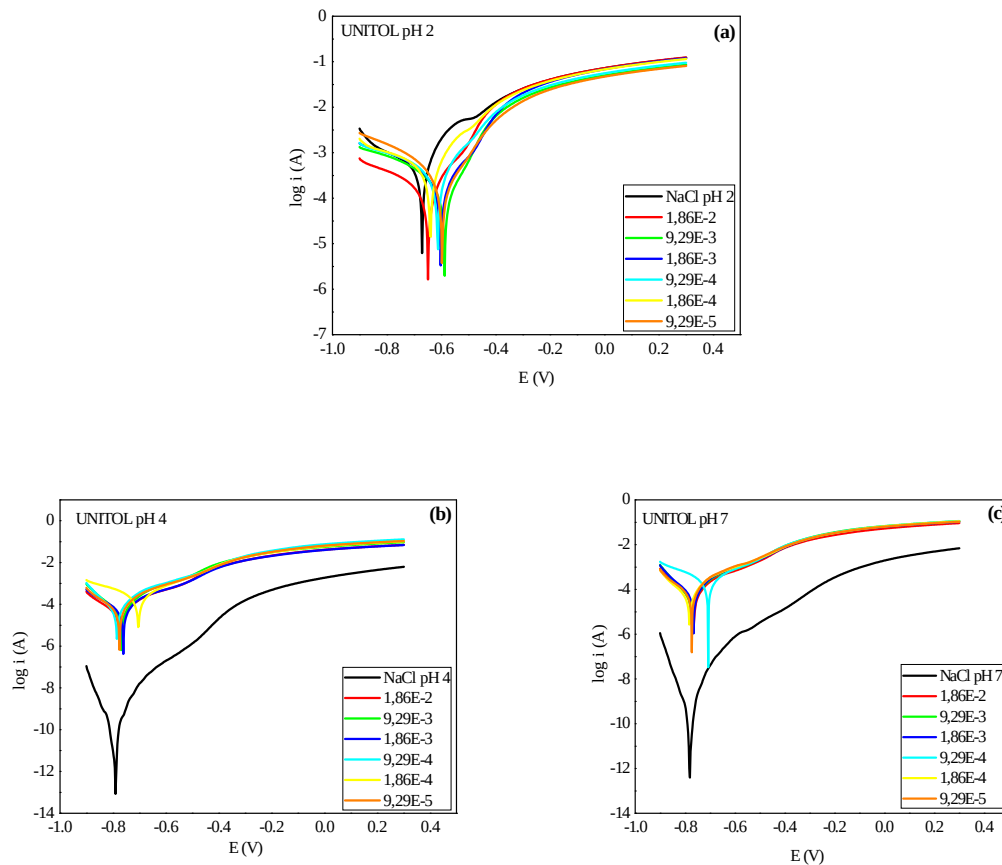


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

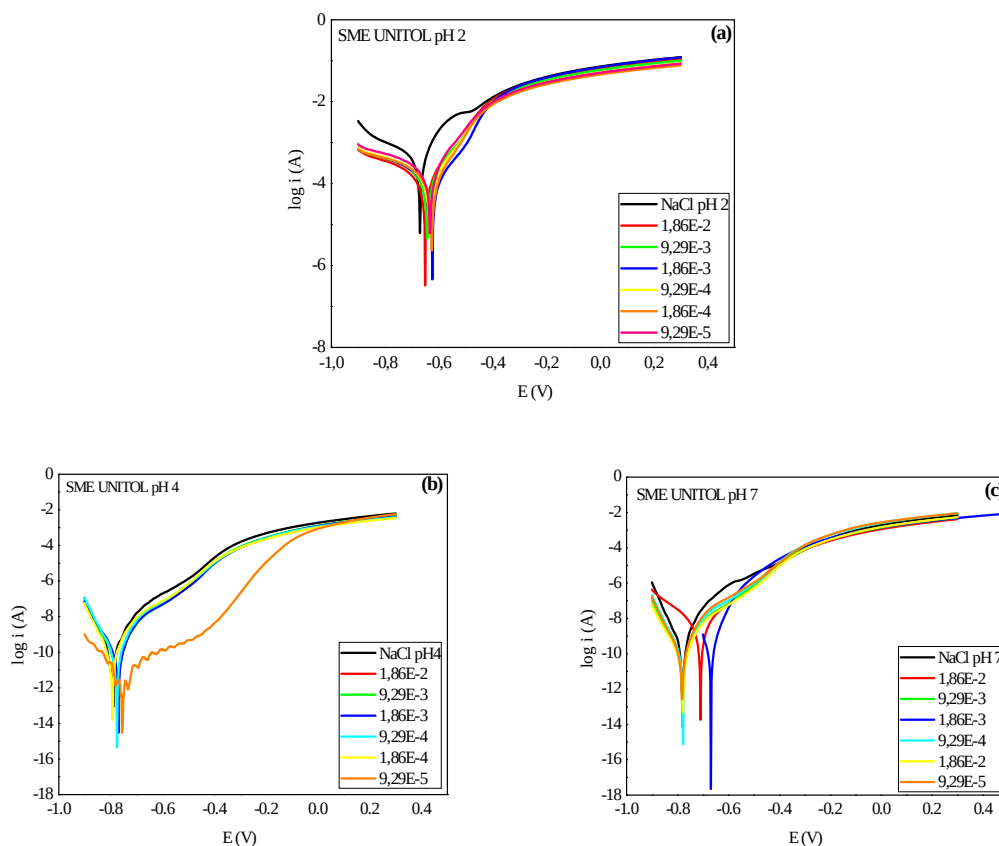


Figura 4: curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise dos resultados das curvas de polarização para os sistemas micelares e microemulsionados com UNITOL L90 em pH 2, mostra que as curvas de polarização passam para valores de potenciais mais positivos à medida que se aumenta a concentração do tensoativo no meio. E que 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 eles devem formar uma película protetora nos sítios anódicos agindo como uma barreira entre o meio e a superfície do metal.

Os sistemas micelares com UNITOL L90 em pH 4 e pH 7 (Figura 3b e 3c) apresentaram o mesmo comportamento, onde as curvas de polarização com a presença do inibidor tiveram valores de corrente de corrosão menores quando comparados com a curva de polarização na ausência de inibidor, o que significa que nesses meios não há inibição.

Analisando a Figura 4 para o sistema microemulsionado com UNITOL L90 em pH 4, observou-se que os potenciais de corrosão das curvas com inibidor foram afastados para valores mais positivos e na concentração $9,29E-5$ houve uma grande polarização da curva anódica devido ao fenômeno de transporte de massa por difusão, que está relacionado à diferença de concentração entre dois locais num dado sistema. Em pH7 as curvas obtidas tiveram praticamente o mesmo o potencial de corrosão, exceto nas concentrações de $0,0186$ e $0,00186 \text{ mol.L}^{-1}$, onde houve um maior afastamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, entretanto as curvas anódicas e catódicas estão mais polarizadas em relação à curva sem inibidor, indicando inibição.

Eficiência do Inibidor

Os gráficos de eficiência dos inibidores em função da concentração, para os sistemas micelares e microemulsionados com UNITOL L90 são apresentados na Figura 5.

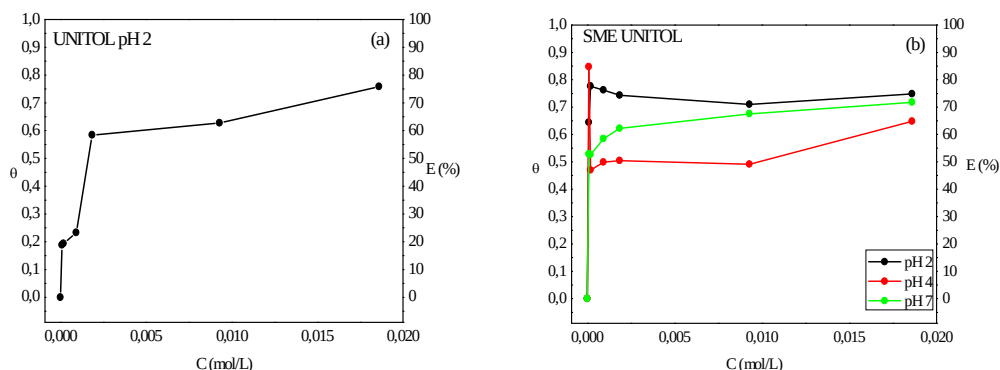


Figura 5: Gráfico de eficiência do UNITOL L90 em (a) sistema micelar e (b) sistema microemulsionado.

A análise da Figura 5 mostra que os sistemas estudados são capazes de inibir corrosão sobre aço carbono API5LX Gr X42 mesmo em concentrações abaixo de suas c.m.c's e, em geral, suas eficiências de inibição crescem com o aumento da concentração de tensoativo.

Analisando os sistemas micelares pode-se observar que a eficiência máxima obtida para o UNITOL em pH 2 foi de 76% e que para os sistemas micelares nos pH's 4 e 7 as eficiências não foram calculadas, como já discutido anteriormente nas curvas de polarização. A obtenção de eficiência somente para o sistema micelar em pH 2 pode ser explicado pelo fato de que a baixos pHs as moléculas de tensoativos não-iônicos podem ser protonadas, fazendo com que a adsorção desses tensoativos seja feita através de ligação de hidrogênio, resultando em uma maior adsorção entre as moléculas de tensoativo e a superfície do aço e conseqüentemente obtendo eficiência de inibição.

Observou-se que para o sistema microemulsionado com UNITOL L90 em pH 2, as eficiências de inibição foram praticamente constantes, obtendo eficiências acima de 64% (eficiência na menor concentração) e uma a eficiência máxima de 78%. Em pH 4 os valores das eficiências foram menores que para o pH 2, mas a eficiência máxima obtida foi de 85% na concentração mais baixa (9.29×10^{-5} mol/L) explicado pelo fenômeno de transporte de massa. Já para o sistema com pH 7 a eficiência máxima obtida foi 72%. Portanto, o sistema microemulsionado com UNITOL L90 mostrou ser um inibidor eficaz em todas as faixas de pH. A explicação para o comportamento das curvas apresentadas neste gráfico está baseada no comportamento das micelas microemulsionadas. As micelas têm maiores interações de atração entre si quando se eleva o pH, ou seja, a diminuição da concentração de H^+ livre no meio favorece as interações atrativas destes agregados. Assim, pode-se afirmar que os maiores valores de eficiência para o pH 2 se deve ao fato de que as micelas migram mais facilmente para a interface solução-metal, sendo este efeito mais significativo que o ataque dos íons H^+ livre na superfície do aço, o que indicaria maior taxa de corrosão. Levando em consideração o efeito da atração intermicelar, o pH 4 deveria gerar valores de eficiência de inibição a corrosão superiores ao pH 7, mas para esses dois valores de pH's há uma outra contribuição no comportamento das micelas quanto a eficiência, que é a concentração de H^+ livre no meio. Como para o pH 7 não há excesso de íons H^+ livre, a eficiência passa a ser maior que para o pH 4, no qual a concentração destes íons acelera o fenômeno da corrosão.

Conclusões

Os sistemas estudados mostraram-se como uma boa alternativa para controlar a corrosão em oleodutos, pois tiveram boas eficiências de inibição e mesmo em concentrações abaixo da c.m.c. O sistema microemulsionado com UNITOL L90 foi mais eficiente, obtendo eficiência em todas as faixas de pH, devido sua estrutura conter grupos etoxilados que formam micelas microemulsionadas bem estabilizadas, garantindo formação de uma camada protetora mais homogênea sobre o metal, possibilitando um maior contato interfacial das micelas microemulsionadas com a superfície metálica.

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-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.

MIGAHEH, M. A.; RAOUF, M. A-E.; SABAGH, A. M. A.; BARY, H. M. A-E-. Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 24, p. 4683-4689, 2005

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.

ROSSI, C.G.F.T. Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados. 2007. 163 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid Interface Science*, v. 123-126, p. 213-229, 2006.