INTERCORR2008_188

*Copyright 2008, ABRACO*
*Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.*
*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

# Obtenção de novos tensoativos epoxidados derivados de ácido ricinoleico e linoleico aplicados como inibidores de corrosão em oleodutos

Alcides de Oliveira Wanderley Neto[1], Tereza Neuma de Castro Dantas [2], Everlane Ferreira Moura[3], Hélio Scatena Júnior[4] e Afonso Avelino Dantas Neto[5]

## Abstract

As in many fields of industrial activity, one can find the undesirable effects of corrosion in oil production, particularly in pipelines. This phenomenon is worsened by the formation water that is pumped with petroleum in the pipeline. The injection of corrosion chemical inhibitors, surfactants among them, has been used to control corrosion. These molecules, due to its double chemical affinity, adsorb on the liquid-solid interface, promoting an interfacial film from the formation of mono- or multilayers on the carbon-steel surface. The objective of this work is to synthesize two new surfactants, sodium 9,10-epoxy-12-hydroxyoctadecenoate (SEAR), and sodium 6,7,9,10-diepoxy-octadecanoate (SEAL), both derived from ricinoleic an linoleic acids, respectively. These surfactants were investigated in relation to their effectivenesses in carbon-steel API5LX Gr X42 corrosion inhibition in saline media (NaCl 0.5 *M* and 1 *M*), at the temperatures of 30°C and 60°C. The results showed that corrosion inhibition efficiency was always above 90%, these values being reached for NaCl concentrations around 2.5 x $10^{-2}$ mol/L.

**Key words:** surfactants, epoxydation, corrosion, oil pipelines

## Resumo

O fenômeno da corrosão está presente em campos de petróleo, em especial nas linhas de dutos. Esse fenômeno é acelerado devido à presença da água de formação, que passa no interior do duto junto ao petróleo. A injeção de inibidores químicos de corrosão tem sido usada para controlar a corrosão, dentre os inibidores se destacam os tensoativos. Estas moléculas, devido a sua dupla afinidade química, se adsorvem bem na interface líquido-sólido promovendo um filme interfacial a partir da formação de monocamadas ou multicamadas na superfície do aço-carbono. O objetivo deste trabalho foi sintetizar dois novos tensoativos, 9,10-epox-12-hidroxioctadecenoato de sódio (SEAR) e 6,7,9,10-diepóxi-octadecanoato de sódio (SEAL), derivados do ácido ricinoleico e linoleico, respectivamente, os quais foram investigados quanto ao seu poder de inibição da corrosão em aço carbono API5LX Gr X42 em meios salinos, 0,5M e 1,0M de NaCl, variando a temperatura em 30ºC e 60ºC. Os resultados de eficiência da inibição da corrosão apresentaram valores acima de 90%, sendo estes atingidos em concentrações de 2,5 x $10^{-2}$ mol/L.

**Palavras-chave**: tensoativo, epoxidação, corrosão e oleodutos.

1 Mestre, Química – UFRN
2 Doutora, Química – UFRN
3 Doutora, Química – FARN
4 Doutor, Química – UFRN
5 Doutor, Engenharia Química – UFRN

## Introdução

A corrosão em oleodutos está bastante presente em campos de petróleo, pois há grandes quantidades de oxigênio dissolvido em ambientes salinos e ácidos, além da presença do gases carbônico e sulfídrico na água de formação [1]. A água de formação acelera o fenômeno da corrosão caso não haja nenhuma proteção da superfície metálica do aço-carbono, que em alguns casos, o oleoduto se rompe em seis meses.

A técnica de injeção de tensoativos tem se destacado, devido à promoção do fenômeno de partição entre o óleo e a água, além de ter uma forte afinidade pela superfície do metal, formando assim, um filme superficial de grupos alquil-orientados, os quais deslocam as moléculas de água da superfície metálica [2].

A eficiência do filme de inibição depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície metálica, podendo estar na forma líquida ou sólida, desde que reduzam a taxa de corrosão pela adsorção à superfície metálica [3, 4]. A adsorção de tensoativos em superfície metálica pode notadamente mudar as propriedades da resistência da corrosão dos metais e, então, o estudo da relação entre a adsorção e o inibidor de corrosão é de grande importância.

Os óleos vegetais têm se destacado como inibidores de corrosão a partir dos ácidos graxos presentes na composição do óleo, como o oléico e maleico [5]. Pensando nisso, este trabalho mostra a potencialidade do óleo de mamona e de soja para esse fim, originando os tensoativos 9,10-epox-12-hidroxioctadecenoato de sódio (SEAR) e 6,7,9,10-diepóxi-octadecanoato de sódio (SEAL). O estudo varia a salinidade e temperatura do meio corrosivo, sendo o meio salino composto por NaCl, nas concentrações 0,5M e 1,0M, e as temperaturas de 30ºC e 60ºC. A variação da salinidade e da temperatura tem como objetivo analisar o comportamento dos sistemas inibidores em uma faixa de salinidade e de temperatura, pois cada água de produção tem suas características, dependendo da formação da rocha reservatório.

## 2 Experimental

### 2.1 Obtenção dos tensoativos

Os tensoativos foram obtidos a partir do ácido ricinoleico e linoleico, advindo do óleo de mamona e de soja, respectivamente. A obtenção desses ácidos graxos é feita a partir da reação de hidrólise, sendo, posteriormente epoxidado em uma reação direta com o ácido peracético. O ácido ricinoleico, por ter uma ligação dupla, terá apenas um grupo epóxi, enquanto o ácido linoleico tem dois grupos epóxi originados das duas duplas ligações.

Os tensoativos epoxidados foram saponificados para facilitar as solubilidades em água.

### 2.3 Medidas de tensiometria

A concentração micelar crítica (CMC) é determinada através de medidas de tensão superficial. Dissolve-se cada um dos tensoativos em água, tendo como concentração inicial do tensoativo 2,5 x $10^{-2}$ mol/L, a partir da qual são retiradas alíquotas com o objetivo de preparar as soluções diluídas.

As tensões superficiais de cada solução foram medidas em um tensiômetro SensaDyne QC-6000, utilizando-se um fluxo de nitrogênio gasoso. Os resultados foram expressos em dinas por centímetro (mN/m).

### 2.4 Medidas de potenciometria

As medidas de corrente de corrosão foram realizadas em um potenciostato, ligado à um microprocessador e analisadas por um programa computacional 352 SoftCorr III, da PAR&EGG. Os tensoativos inibidores de corrosão são dissolvidos diretamente nas soluções de NaCl, de modo a obter soluções do inibidor na concentração de 2,5 x $10^{-2}$mol/L, essas soluções são diluídas até concentrações na ordem de $10^{-7}$M.

Para cada solução analisada, coletam-se dados de corrente de corrosão ($I_{corr}$), potencial de corrosão ($E_{corr}$) e curvaturas anódicas ($\beta_a$) e catódica ($\beta_c$) de Tafel em função da concentração do inibidor [6]. O eletrodo de trabalho é o aço AISI 1010, de 1cm$^2$, o eletrodo de referência utilizado é prata/cloreto de prata, sendo o contra-eletrodo de platina, com um borbulhamento de oxigênio.

## 3 Resultados

### 3.1 Obtenção dos tensoativos

Os tensoativos obtidos são o 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (SEAR) e o é o 6,7,9,10-diepóxi-octadecanoato de sódio (SEAL), representados na Figura 1.

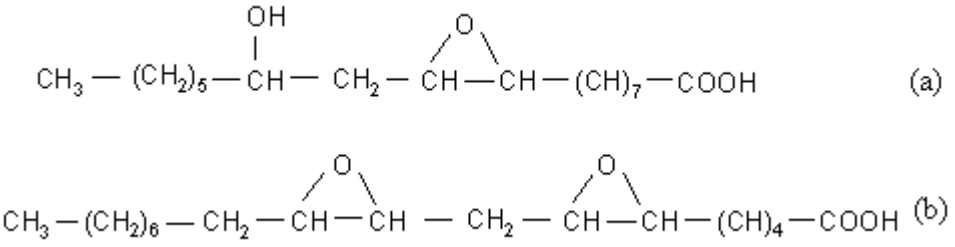



Figura 1: Representação das estruturas moleculares dos tensoativos: (a) 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (SEAR) e (b): 6,7,9,10-diepóxi-octadecanoato de sódio (SEAL)

### 3.2 Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

A determinação da CMC para o SEAR e o SEAL está representada na Figura 2.

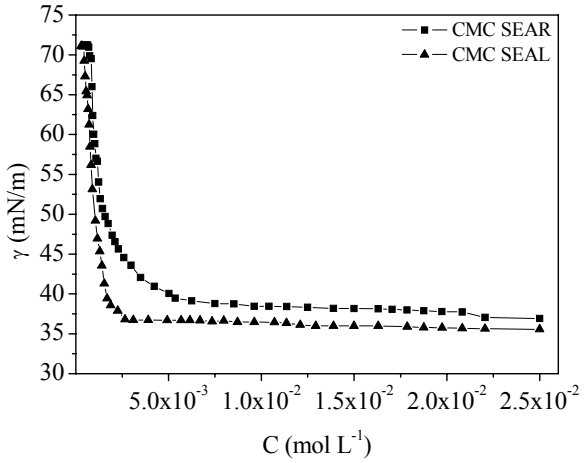



Figura 2: Gráfico da CMC dos tensoativos SEAR e SEAL, obtido através de medidas de tensão superficial em função da concentração do tensoativo, à 27ºC.

A CMC encontrada para os dois tensoativos estudados foi 2,5 x $10^{-3}$mol/L para o SEAL e 3,5 x $10^{-3}$ para o SEAR. Observa-se uma pequena diminuição no valor da concentração micelar crítica (CMC) para o SEAL, quando comparado com um só grupo epóxi na cadeia do ácido ricinoleico.

### 3.3 Medida de corrente de corrosão e adsorção interface líquido-sólido

O estudo do fenômeno de adsorção em interface líquido-sólido foi feito aplicando o modelo matemático da isoterma de Frumkin para relacionar o efeito da adsorção em superfície metálica em função da concentração dos tensoativos no meio, a partir das medidas de corrente de corrosão dos tensoativos em solução.

A isoterma de Frumkin é dada pela equação:

$$Kc = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(-A\theta) \tag{1}$$

Na equação (1), K é a constante de adsorção, $A$ é o parâmetro de interação lateral, c é a concentração do tensoativo inibidor de corrosão e $\theta$ é a fração da superfície recoberta. Alguns autores escrevem a equação (1) com sinais diferentes para o termo de interação lateral apesar de o significado ser o mesmo para todos os autores, isto é, se $A > 0$, a interação entre as espécies adsorventes é atrativa e, se $A < 0$, a interação entre as espécies é repulsiva [7, 8].

Se as interações forem atrativas, a entropia é negativa, pois, a interface tem uma cobertura mais organizada e mais rígida. Para elucidar esse argumento recorre-se à equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ que ao ser substituída na equação (1) dará origem à equação (2):

$$\frac{\theta}{c(1-\theta)}\exp(-A\theta) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \tag{2}$$

Ao se comparar as parcelas dos produtos dos dois lados da igualdade da equação (2) pode-se notar que:

$$\frac{\Delta S_{ads}}{R} = -A\theta \tag{3}$$

O termo $\frac{\theta}{c(1-\theta)}$ na equação (2) é constante, isto é, independe do valor de $\theta$. Entretanto a equação (3) mostra que a entropia de adsorção depende do valor de $\theta$.
Os valores dos parâmetros físico-químicos são encontrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Parâmetros Físico-químicos do SEAR

| Tensoativo | Condição | $K_F$ | $A$ | $\delta\Theta_F$ |
|---|---|---|---|---|
| SEAR | 0.5M – 30ºC | $7.86\text{x}10^{10}$ | 23.4 | $8.31\text{x}10^{-3}$ |
| SEAR | 0.5M – 60ºC | $3.06\text{x}10^{20}$ | 53.9 | $1.80\text{x}10^{-2}$ |
| SEAR | 1.0M – 30ºC | $3.61\text{x}10^{13}$ | 32.7 | $2.16\text{x}10^{-2}$ |
| SEAR | 1.0M – 60ºC | $1.90\text{x}10^{22}$ | 60.2 | $6.07\text{x}10^{-3}$ |

Tabela 2: Parâmetros Físico-químicos do SEAL

| Tensoativo | Condição | $K_F$ | $A$ | $\delta\Theta_F$ |
|---|---|---|---|---|
| SEAL | 0.5M – 30ºC | $7.78x10^{15}$ | 35.7 | $1.25x10^{-2}$ |
| SEAL | 0.5M – 60ºC | $3.37x10^{15}$ | 36.5 | $1.40x10^{-2}$ |
| SEAL | 1.0M – 30ºC | $7.82x10^{8}$ | 18.2 | $7.97x10^{-3}$ |
| SEAL | 1.0M – 60ºC | $8.41x10^{12}$ | 30.1 | $1.23x10^{-2}$ |

Os valores de $K_F$, constante de adsorção, enfatizam o quanto à adsorção dos tensoativos na superfície do metal é forte, indicando que o grupo epóxi na cadeia do tensoativo influencia na adsorção, mesmo admitindo que o grupo carboxílico seja responsável pela adsorção na superfície.

A orientação da molécula na adsorção se dá em função da sua concentração no meio [6], porém em concentrações na vizinhança da CMC, e acima dela, a cadeia hidrofóbica está orientada em direção ao meio aquoso, podendo estar também organizada de forma perpendicular a superfície do aço [9, 10]. Assim, o efeito da interação lateral pode proporcionar forças de repulsão ou atração, sendo essa última a mais importante, pois proporciona a formação de um empacotamento das micelas, formando um filme mais compacto.

Os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 mostram que há interação de repulsão, sugerindo um afastamento das moléculas e, consequentemente, menor quantidade de molécula por área de superfície adsorvida, provocando diminuição na eficiência. Mas, para este trabalho, tal fenômeno não prevalece, pois a adsorção dos grupos epoxidado e carboxílico na superfície metálica são mais fortes, indicando uma proteção da superfície metálica. Além disso, a adsorção gera um grande campo de cargas envolvendo a interface, provocando o surgimento de grande "nuvem" eletrônica indicando repulsões laterais.

### 3.3.1 Eficiência dos sistemas inibidores de corrosão

A eficiência de inibição foi calculada pela equação (4) [11] e, as densidades de corrente de corrosão foram determinadas através da equação (5). A Figura 2 mostra as curvas de eficiência de inibição como função das concentrações dos inibidores na proteção da superfície do aço-carbono.

$$E\% = 100 \text{ x } (i_{corr}\text{-}i'_{corr})/i_{corr} \quad (4)$$

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

$$i = i_{CORR}\left[\exp(-\beta_c f\eta) - \exp(\beta_a f\eta)\right] \quad (5)$$

onde $f$ = F/RT, η é o sobrepotencial, e $\beta_c$ e $\beta_a$ são os coeficientes de transferência catódico e anódico, respectivamente. Usou-se este procedimento pelo fato de não se ter a mesma reação em potenciais anódicos e catódicos.

As curvas características de corrente-potencial, resultantes da polarização anódica e catódica da interface aço-carbono/NaCl-0,5M em presença e ausência dos inibidores, a $10^{-4}$ M, estão apresentadas na Figura 3.

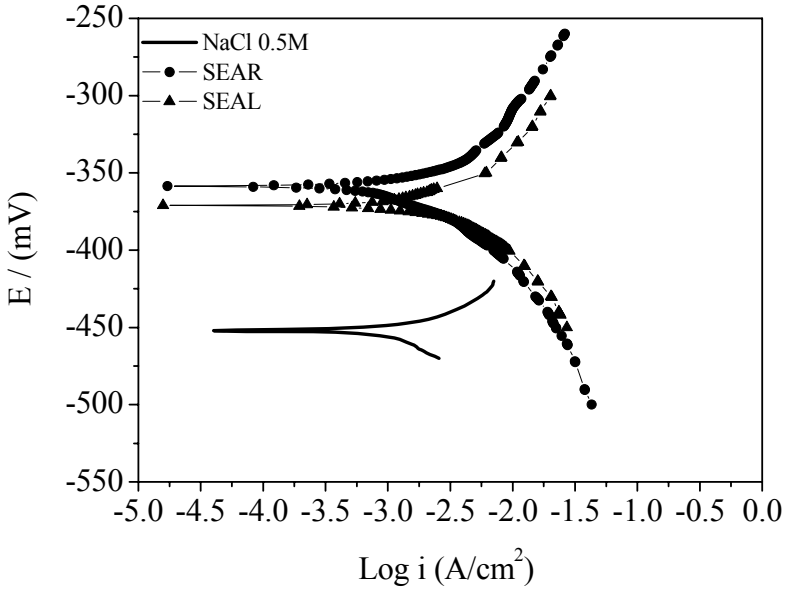
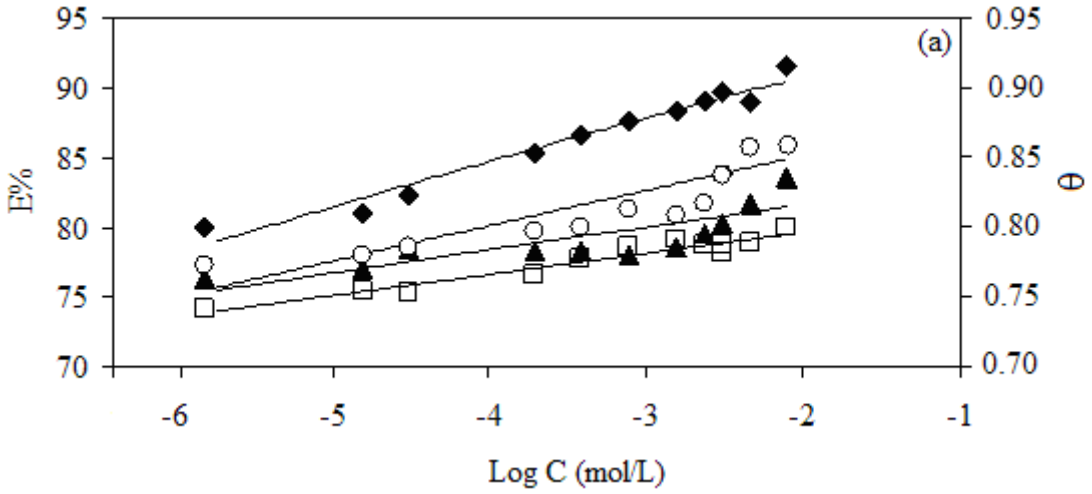



Figura 3: Curvas de polarização potenciocinéticas do aço-carbono em NaCl-0,5 M, na presença dos inibidores, em concentração de $10^{-4}$ M.

A Figura 4 apresenta os resultados de inibição da corrosão para os tensoativos a partir de valores de eficiência, a partir do θ, em função da variação do logaritmo da concentração do inibidor [9], sendo as retas obtidas pelo modelo de Frumkin. Estudando a eficiência na inibição da corrosão aplicando os diferentes tensoativos epoxidados em NaCl a 0,5M.

Os tensoativos se destacam como bons inibidores de corrosão em superfície metálica, pois alcançam altos valores de eficiência na inibição, mesmo estando em baixas concentrações no meio. Isso se dá devido à grande facilidade que essas moléculas têm em formar agregados micelares, proporcionando um melhor efeito de adsorção em interfaces.



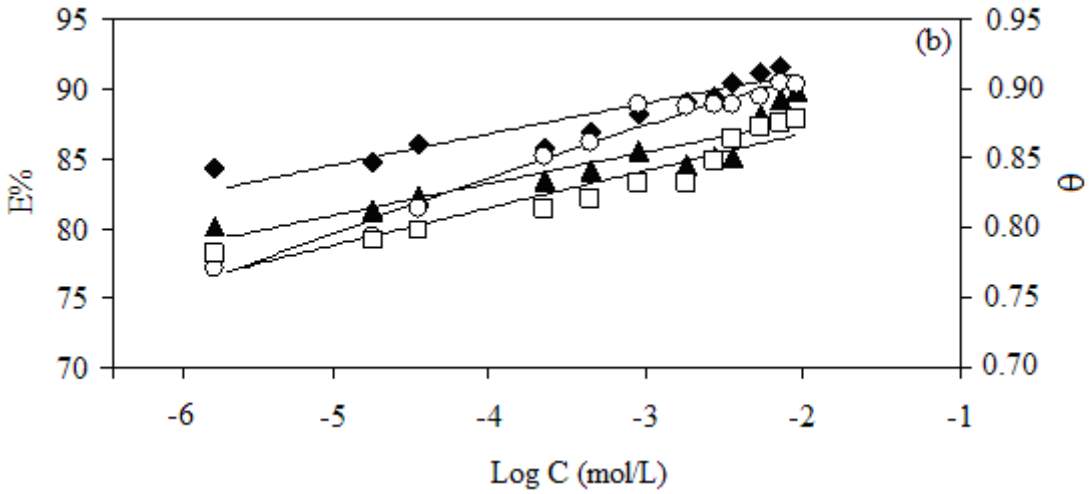



Figura 4: Eficiência dos tensoativos: a) SEAR e b) SEAL. O ♦ é para solução de NaCl 0,5M a $30^0$C, ○ para NaCl 1,0M a $30^0$C, ▲ para NaCl 0,5M $60^0$C e □ para NaCl 1,0M $60^0$C. (—) para isoterma de Frumkin.

A análise da Figura 4 mostra que os tensoativos apresentam uma significativa inibição da corrosão do aço-carbono em meio salino, NaCl-0,5M e 1,0M, assim como em diferentes temperaturas, mesmo antes de se atingir o processo micelar [10]. A elevação da concentração do meio salino e da temperatura proporcionou aumento da taxa de corrosão, fenômeno já esperado. Mas, a aplicação desses tensoativos, nessas condições, é eficiente, pois a inibição ainda permanece em boa faixa de cobertura.

Estes compostos epoxidados se destacam como bons inibidores de corrosão devido à possibilidade de formarem filmes superficiais com maior efetividade a partir da interação do grupo epóxi em baixas concentrações, quando o tensoativo fica deitado sobre a superfície, dificultando o contato com o meio aquosos carregado com os eletrólitos [11, 12].

O aumento da concentração das moléculas tensoativas proporciona a formação de camadas na superfície metálica [13], onde a proteção do aço é estabilizada após a formação de bicamadas ou multicamadas na interface do eletrodo/solução, a partir da adsorção dos grupos polares, devido ao fenômeno de troca eletrônica entre a superfície do metal e o oxigênio ionizado do grupo carboxílico.

A adsorção, na CMC, é formada por multicamadas na superfície e nesse instante se obtém a maior eficiência [14], sendo pouco observado alguma variação a partir desta concentração [15]. Esse comportamento é atribuído à uma mudança na orientação da molécula de tensoativo, adsorvida na interface, resultante de interações hidrofóbicas entre as cadeias, assumindo provavelmente uma orientação perpendicular à superfície [14, 16].

## 4 Conclusão

Os novos inibidores apresentaram bons resultados de proteção contra corrosão do aço carbono API5LX Gr X42, atingindo valores acima de 90% de eficiência da corrosão, mostrando que a função epóxi proporciona sítios polares ativos para o fenômeno da adsorção em interface líquido-sólido.

A vantagem da utilização de tensoativos como inibidores de corrosão é que, mesmo estando em concentrações baixas no meio, a formação do filme na interface metal-solução é bastante eficaz, pois as moléculas tensoativas formam micelas em concentrações na ordem de $10^{-3}$M e, em concentrações mais baixas, as semi-micelas, ou os monômeros, interagem com a superfície devido ao grupo epóxi presente na cadeia hidrocarbônica.

O SEAR apresentou uma eficiência um pouco maior ao ser comparado a SEAL, sendo explicado pela presença de uma hidroxila na cadeia hidrocarbônica, que promovendo maior interação lateral entre as moléculas tensoativas.

## Referências bibliográficas

[1] SPELLER, F. N.; Corrosion Causes and Prevention, McGraw-Hill, New York, 1951.
[2] CLINT, J. H., Surfactant aggregation, Blackie, Glasgow and London, Chapman & Hall, New York, 1992.
[3] FADAYOMI, J., Concrete (London) 31, 21, 1997.
[4] SCHIMITT, G., Br. Corrosion Journal, 19, 165, 1984.
[5] OSMAN, M. M.; EL-GHAZAWY R. A.; AL-SABAGH A. M., Materials Chemistry and Physics 80, 55-62, 2003.
[6] CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. Water research, 35, 9, 2219-2224, 2001.
[7] OSBORNE, D. W.; WARD, A. J.; O'NEILL., Industry Pharmaceutical, 14, 1203, 1988.
[8] FERREIRA MOURA, E., 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, Natal/RN, Brasil , 2002.
[9] ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactant systems 1ªed. London: Chapman and Hall, 1985.
[10] EL-ACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; KERTIT, S.; ESSASSI, E.M.; SALEM, M.; COUDERT, R. Corrosion Science, 37, 3, 381-389, 1995.
[11] EL-ACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R.; ESSASSI, E. M., Corrosion, 52, 2, 103-108, 1996.
[12] OSWALDO CASCUDO, O controle da corrosão de armaduras em concretos, São Paulo, 1996.
[13] OSMAN, M. M.; OMAR, A. M. A.; AL-SABAGH, A. M., Materials Chemistry and Physics 50, 271, 1997.
[14] SHALABY, M. N.; OSMAN, M. N.; EL-FEKY, A. A., Corrosion Methodology Materials, 46, 254, 1999.
[15] HAJJAJI, N.; RICO, I.; SRHIRI, A.; LATTES, A.; SOUFIAOUI, M.; BACHIR, A. Corrosion Science, 49, 326-334, 1993.
[16] SRHIRI, A.; ETMAN, M.; DABOSI, F. Electrochemistry Acta, 41, 429-437, 1996.

* * *