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).

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TENSOATIVO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO NA INIBIÇÃO À CORROSÃO, EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA INSTRUMENTADA

Thiago R. da Rocha[1], Cátia G. F. T. Rossi[2], Michele P. Távora[3], Maria A. M. Maciel[2], Tereza N. Castro Dantas[2], Djalma R. Silva[4]

Abstract

An interesting development in surfactants science and technology is their application as corrosion inhibitors, since they act upon formation of protective films over anodic and cathodic surfaces. This work aims to investigate the efficiency of saponified coconut oil (SCO) as corrosion inhibitor, in saline medium, using an adapted instrumented cell, via electrochemical techniques involving linear polarization resistance (LPR) and mass loss coupons (MLC). For this, curves of efficiency versus SCO concentration (ranging between 0 and 75 ppm) have been constructed. According to the results, the following efficiency levels were reached with OCS: 98% at a 25 ppm concentration via the LPR method and 95% at 75 ppm via the MLC method. These data indicate that it is possible to optimize the use of SCO in similar applications. Previous works have demonstrated that maximal efficiencies below 90% are attained, typically 65% as free molecules and 77% in microemulsified medium, via the LPR method in a different type of cell. Therefore, it can be concluded that the adapted instrumented cell (in those used methods) showed to be an important tools in the corrosion inhibitors process.

Keywords: saponified coconut oil, corrosion inhibitor, linear polarization resistance, mass loss coupons.

Resumo

1 Mestrando, Químico – UFRN
2 Doutora, Química – UFRN
3 Mestre, Engenheira de Materiais – UFRN
4 Doutor, Químico – UFRN

Tensoativos vem sendo alvo de interesse como inibidores de corrosão, já que funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de inibição à corrosão do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS), em meio salino, utilizando-se uma célula instrumentada adaptada. A eficácia do OCS foi avaliada utilizando-se os métodos eletroquímicos de resistência de polarização linear (LPR) e cupons de perda de massa (CPM), tendo sido construídas curvas de eficiência versus concentração de OCS (variando de 0 a 75 ppm). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que este tensoativo apresenta a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: 98% para uma concentração de 25 ppm, pelo método LPR e 95% (75 ppm) pelo método CPM. Através deste trabalho foi possível otimizar o uso do tensoativo OCS, que em trabalhos anteriores mostrou eficácia máxima inferior a 90% (63% na sua forma livre e 77% na sua forma microemulsionada, pelo método LPR, em um outro tipo de célula). Conclusivamente, pode-se dizer que a célula instrumentada adaptada (nos métodos utilizados) provou ser uma ferramenta importante neste tipo de estudo.

Palavras-chave: óleo de coco saponificado, inibidor de corrosão, resistência de polarização linear, cupons de perda de massa**.**

1. Introdução

O estudo de processo corrosivos tem despertado importância significativa, já que a corrosão causa grandes impactos em diversos setores como: construção civil e indústrias, (principalmente a petrolífera). Os danos causados podem ser fatais para à sociedade, já que atualmente, estima-se que aproximadamente 3,0% do PIB nacional são gastos no combate à corrosão, sendo, portanto, necessários novos estudos para contribuir com a minimização de custos.

Neste contexto, o uso de revestimentos internos (em dutos) protetores, bem como a adição contínua de inibidores de corrosão são usualmente utilizados. Este procedimento é justificado pela corrosão causada por águas salinas que se formam no meio de produção juntamente com o petróleo transportado em dutos.

As elevadas taxas de corrosão em aço carbono despertam constante interesse cientifico, motivando novas investigações.

O tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) vem se destacando nos mais variados tipos de aplicações. Este tensoativo foi estudado como um removedor de compostos orgânico presente na água produzida de petróleo, utilizando a técnica de flotação [(1)]. Foi aplicado também, como descontaminante de solo para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) através do método de extração [(2)] e ainda como, inibidor de corrosão [(3)].

No estudo de corrosão, técnicas eletroquímicas têm se mostrado uma ferramenta eficiente na determinação de taxas de corrosão em sistemas onde o meio predominante é o aquoso. Dentre estas técnicas merece destaque a Resistência a Polarização Linear (LPR). Aliado a esse processo eletroquímico, a monitoração com Cupons de Perda de Massa (CPM) fornece informações sobre a taxa de corrosão, bem como a formação de corrosão [(4)].

Recentemente, foi desenvolvida uma célula eletroquímica instrumentada (CEI) objetivando-se a obtenção de medidas simultâneas de pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e taxa de corrosão pelas técnicas LPR e CPM [(5)].

Neste trabalho a eficiência do óleo de coco saponificado (OCS) como inibidor de corrosão em meio salino (10.000 ppm de NaCl) simulando uma concentração comumente encontrada em processo de exploração de óleo, foi avaliada com o uso da célula CEI. Adicionalmente, o tensoativo OCS foi avaliado em meio contaminado com CO_2.

2. Metodologia Experimental

2.1. Obtenção do Óleo de Coco Saponificado (OCS)

Para a obtenção do OCS foram feitas, inicialmente, caracterizações físico-químicas do óleo de coco (índices de acidez, iodo e saponificação) para avaliar a sua qualidade de acordo com as especificações exigidas [(6)].

Na preparação do OCS, utilizou-se 100g do óleo de coco, ao qual foram adicionados 18 g de NaOH dissolvidos em 40 mL de água destilada e 300 mL de álcool etílico P.A. Esta mistura foi aquecida em um sistema de refluxo por um período de 2 horas e, em seguida, transferida para um becker de 2000 mL, que foi aquecido a uma temperatura de 300°C, evaporação total do álcool etílico. O sabão obtido foi submetido a secura, triturado e penerado [(3)]. Na seqüência obteve-se uma solução a 3% de OCS, com dissolução total após banho ultra-sônico.

2.2. Ensaios na Célula Eletroquímica Instrumentada

2.2.1. Condições Normais dos Ensaios

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica instrumentada (CEI - Figura 1) capaz de medir simultaneamente a taxa de corrosão pelas técnicas de Cupons de Perda de Massa (CPM) e Resistência de Polarização Linear (LPR), além de parâmetros como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido do meio em estudo [5].

As condições propostas para a realização dos ensaios foram as seguintes: solução salina com 10.000 ppm de Cl^-, temperatura ambiente (27,5 ± 2,5°C), meio totalmente desaerado (0 ppm de O_2), sistema em agitação constante (750 rpm) e concentrações variáveis de OCS (0, 12,5, 50 e 75 ppm).

Figura 1 – Célula Eletroquímica Instrumentada [5].

2.2.2. Características dos Corpos de Prova

De acordo com as especificações do fabricante, os corpos de provas utilizadas nos ensaios de CPM e como eletrodo de trabalho na sonda LPR foram confeccionados com aço carbono 1018. A área superficial dos corpos de prova é de 891,58 mm^2, calculada a partir de sua geometria cilíndrica e suas dimensões, como mostra a Figura 2.

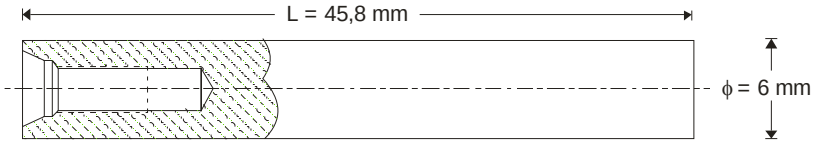

Figura 2 – Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de CPM e como eletrodos da sonda LPR [5].

O contra-eletrodo e o eletrodo de referência da sonda LPR foram confeccionados com aço inoxidável AISI 304 e possuem as mesmas dimensões do eletrodo de aço carbono 1018.

2.2.3. Etapas Preliminares as medições de corrosão

As etapas discriminadas abaixo, foram utilizadas antes de cada medição [5].

1) Limpeza da célula eletroquímica e de seus acessórios;
2) Limpeza e pesagem dos corpos de prova;
3) Preparação da solução de Clarke;
4) Preparação da solução salina;
5) Montagem da célula.

2.2.4. Etapas Realizadas Durante as Medições de Corrosão

Inicialmente 7,5 litros de solução salina foram adicionadas na CEI sob agitação rotacional constante de 750 rpm. Na sequência, foram colocados na célula, os dois eletrodos do medidor de multiparâmetros, que são responsáveis pela medida das seguintes variáveis: temperatura, pH e oxigênio dissolvido no meio. Estas variáveis foram medidas em intervalos de 5 minutos durante um período de aproximadamente 26 horas. Na etapa seguinte, borbulhou-se N_2 no sistema (com vazão de 1 L/min) até que a concentração de O_2 dissolvido no meio se aproximesse o máximo de 0 ppm. Após ter sido atingido o limite de detecção do medidor de multiparâmetro ter sido atingido (detecção do O_2 dissolvido) o borbulhamento de

N_2 foi substituído por CO_2, que foi mantido no decorrer de todo o ensaio. Para reduzir o custo de CO_2, a sua vazão foi reajustada durante o ensaio (mantendo-se a concentração de O_2).

Após a desaeração do sistema, a sonda de LPR foi inserida no meio. As leituras foram realizadas através da Multilog, com programação Multitrend adaptado ao PC. O intervalo de leitura foi de 10 minutos durante um período de 24 horas. Decorrida 1 hora de leitura realizada pela sonda de LPR, adicionaou-se ao sistema o inibidor e na sequência, a sonda contendo os cupons da perda de massa [5].

2.2.5. Etapas Realizadas Medições de Inibição a Corrosão

Ao termino das medidas, os cupons de perda de massa foram lavados com água corrente e pasta abrasiva para remover os materiais depositados nas suas superfícies. Em seguida, foi feita uma decapagem ácida na superfície de cada cupom utilizando a solução de Clarke (durante um período de 1 minuto), onde foram observados os resíduos de óxidos remanescentes. Feito isto, os corpos de provas foram novamente lavados com água corrente e pasta abrasiva, imersos em álcool etílico e acetona (respectivamente) e secos com ar quente [5].

Depois de atingir a temperatura ambiente, os cupons de perda de massa foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e a taxa média de corrosão calculada pela seguinte equação [5, 7, 8]:

$$T = \frac{\Delta m}{S.t.d}$$

onde:

T é a taxa de corrosão (mm/ano);

Δm é a perda de massa do cupom (g);

S é a área da superfície do cupom exposta (mm^2);

t é o tempo de exposição do cupom (dias);

d é a densidade do material do cupom (g/cm^3).

Com auxílio de uma lupa estereoscópica com software analisador de imagens, foi feita uma análise superficial nos cupons para identificar o tipo de corrosão (localizada ou generalizada) e sua intensidade [5]. Finalmente, a eficiência do OCS foi calculada através da seguinte equação [8]:

$$E_f = \frac{T_S - T_C}{T_S} \times 100$$

onde:

E_f é a eficiência em porcentagem;

T_S é a taxa de corrosão sem uso de inibidor;

T_C é a taxa de corrosão com uso de inibidor.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características Físico-Químicas do Óleo de Coco

O índice de acidez foi determinado com objetivo de verificar a qualidade do óleo de coco. A determinação do índice de iodo foi realizada com o objetivo de avaliar o grau de insaturação do óleo de coco. A determinação do índice de saponificação do óleo de coco foi realizada com o intuito de estimar a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para converte-lo em sabão.

Os índices determinados encontram-se expostos na Tabela 1:

Tabela 1 – Características Físico-Químicas do óleo de coco

Índices	Valores Reais	Valores de Referência
Índice de Iodo	14,5 g I_2 / 100g óleo	14 – 23
Índice de Saponificação	250,2 mg KOH / g óleo	247 – 255
Acidez (óleo refinado)	0,148 g ácido oléico / 100g	< 0,3

De acordo com todos os índices obtidos acima, o óleo de coco estudado encontra-se dentro das faixas esperadas [6].

3.2. Formação da Camada Protetora de OCS

A Figura 3 mostra o comportamento do filme passivo de OCS para todas as concentrações utilizados nos experimentos, onde o inibidor foi adicionado 1 hora após o inicio do ensaio. Este filme apresentou uma ótima estabilidade no decorrer de todo o ensaio, impedindo o contato direto do eletrólito com a superfície do corpo de prova (Figura 3). Esta

estabilidade se dá pelo fato deste inibidor ter uma excelente adsorção em superfícies metálicas [(3)].

Para todas as concentrações de OCS, a formação da película protetora é notada desde a injeção do inibidor. De acordo com a literatura um bom inibidor de corrosão leva de 40 a 60 minutos para atingir a sua adsorção máxima sobre a superfície do metal, tendo sido evidenciado que quanto mais rápido a sua adsorção, melhor o seu desempenho [(9)].

Em relação ao experimento com 0 ppm de inibidor (branco), por volta das 4 horas de ensaio houve a formação de um pico representando uma elevação na taxa de corrosão para aproximadamente 5 mm/ano (Figura 3). Provavelmente, esse aumento se deu devido a não adsorção da camada óxida, neste primeiro instante, na superfície metálica do corpo de prova, pelo fato do mesmo ser bastante polido. A partir da quinta hora de ensaio, nota-se esta adsorção.

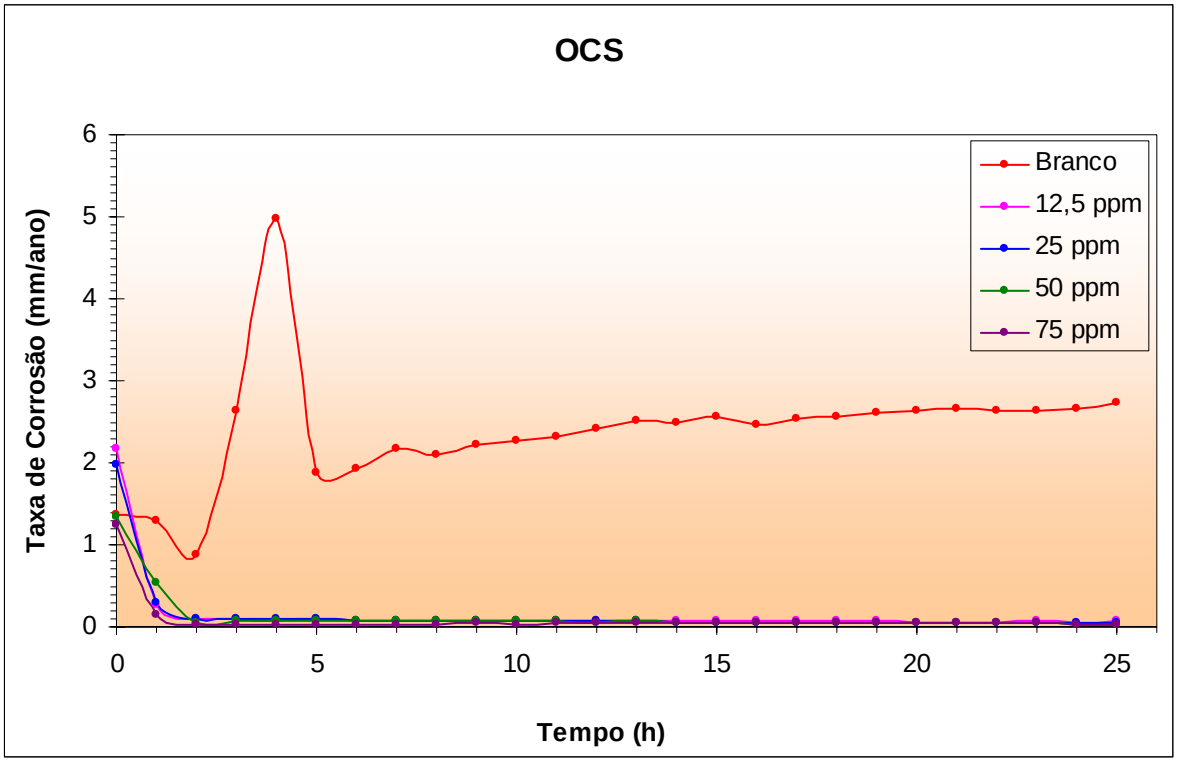

Figura 3 – Visualização do filme passivo de OCS ao longo do tempo.

Apesar da CEI ter sido mantida sob agitação rotacional constante (durante todos os experimentos), não foram visualizadas formações de espumas. Adicionalmente, para todas as concentrações de OCS houve total solubilização no meio utilizado. Estes fatores são de significativa relevância, já que a formação de espuma em função da agitação do meio e a

perda de inibidores pela baixa solubilidade no meio corrosivo é um fator que pode tornar o inibidor ineficaz. [8].

Do ponto de vista ambiental, o tensoativo OCS não causa impactos danosos, sendo portanto, um inibidor atóxico.

3.3. Eficiência do OCS como Inibidor de Corrosão

As taxas de corrosão foram determinadas tanto pela técnica de LPR quanto por CPM. A eficiência de OCS foi calculada a partir dos resultados obtidos e encontra-se representadas na Tabelas 2.

As concentrações de OCS utilizadas nos experimentos foram 12,5, 25, 50 e 75 ppm. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 2) o aumento da concentração do inibidor não acarreta um melhoramento apreciável na sua eficiência (técnica LPR). No entanto, por perda de massa, observou-se aumento apenas na concentração 75 ppm. Portanto, não se fez necessário a realização dos ensaios utilizando concentrações superiores à 75 ppm, com redução significativa de gastos do inibidor.

Tabela 2 – Taxa de corrosão e Eficiência do OCS.

Concentração de OCS (ppm)	**Taxa de Corrosão (mm/ano)**		**Eficiência (%)**	
	LPR	**Perda de massa**	**LPR**	**Perda de massa**
0	2,481	3,075	0	0
12,5	0,080	0,318	96,78	89,67
25	0,064	0,316	97,42	89,72
50	0,057	0,259	97,70	91,59
75	0,039	0,149	98,43	95,14

Conclusivamente pode-se dizer que há certa proporcionalidade entre os valores das taxas de corrosão do OCS obtidos pelas duas técnicas (Tabela 2), diminuem com o aumento da concentração do inibidor. Consequentemente, o desempenho do OCS será melhor com o aumento de sua concentração (Figura 4), com eficiências máximas de 98,43% e 95,14%, para 75 ppm, através das técnicas LPR e CPM, respectivamente. Em todos os ensaios foram

verificados corrosão do tipo uniforme, revelando que não houve quebra no filme de inibidor durante os experimentos.

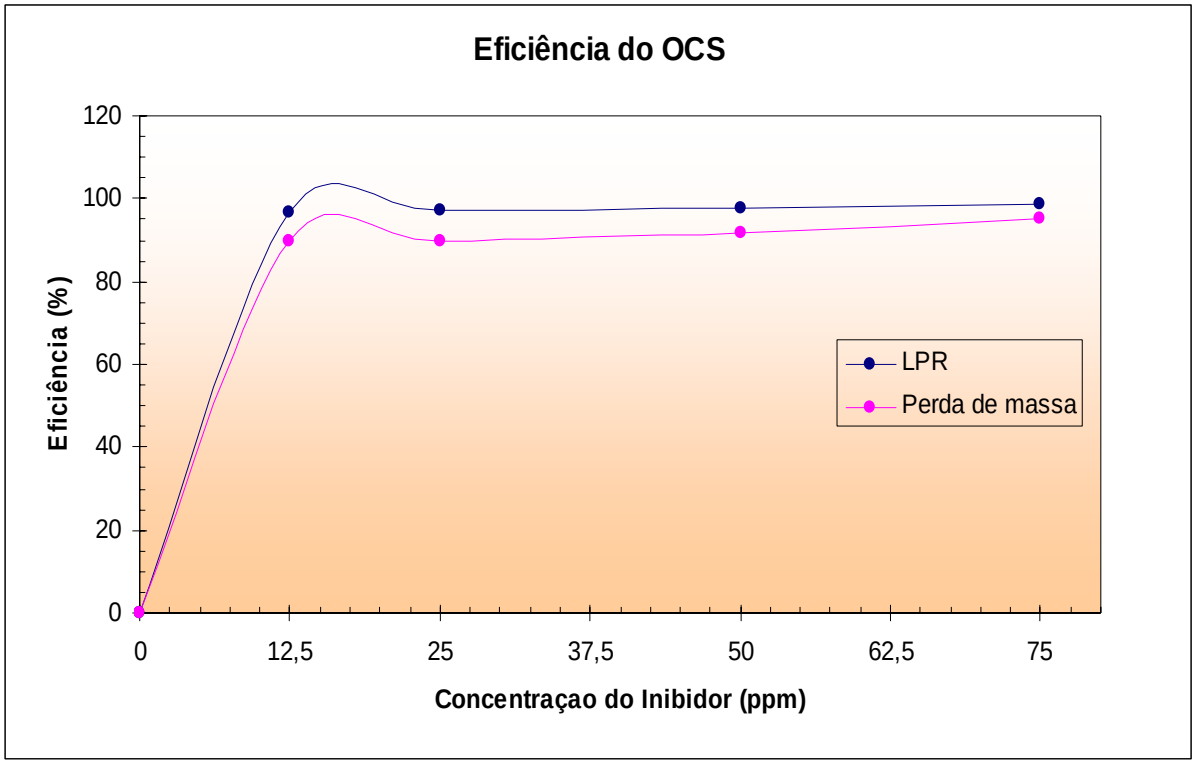

Figura 4 – Eficiência do OCS.

4. Conclusões

- De acordo com as análises físico-químicas obtidas o óleo de coco utilizado na síntese do OCS encontra-se nos padrões de qualidade exigidos, do mesmo;
- Baseado no índice de saponificação, a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para saponificar 100 g óleo de coco foi de 18,04 g;
- Para todas as concentrações de OCS houve a formação de um filme passivo estável, na superfície do corpo de prova, impedindo o contato direto do eletrólito com o metal;
- O tensoativo OCS formou o filme na superfície do metal em um tempo inferior a 60 minutos, portanto, praticamente no mesmo instante de sua adição;
- Em todos os experimentos foram observadas apenas corrosão uniforme, comprovando-se a excelente adsorção de OCS;

- O OCS mostrou-se eficaz na proteção do aço carbono 1018, atingindo eficiências máximas de 98,43% por LPR e 95,14% por CPM, a uma concentração de 75 ppm.
- Além de eficiente, o OCS não apresenta impactos consideráveis ao meio ambiente;
- Mesmo sobre agitação rotacional constante, o OCS não formou espumas e permaneceu totalmente solubilizado durante todos os ensaios;
- A célula eletroquímica instrumentada mostrou ser um equipamento bastante eficaz na avaliação de inibidores de corrosão, onde é possível estabelecer relações entre diversos parâmetros em um só experimento.

5. Referências bibliográficas

1. LIMA, L. M. O.; NETO, E. L. B.; DANTAS, A. A.; DANTAS, T. N. C. Desenvolvimento de um Flotador para Tratamento de Efluentes Oleosos a Partir de Sistemas Microemulsionados, **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás,** Rio de Janeiro, 2003.

2. BRAGATO, M.; SUBKLEW, G.; SCHWUGER, M. J.; EL SEOUD, O. A. Vegetable oils-based microemulsions: Formation, properties, and application for ‘‘ex-situ’’ soil decontamination, **Colloid and Polymer Science,** n. 280, p. 973 – 983, 2002.

3. ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JR, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. de 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, Julho 2007.

4. FOFANO, S.; PONTE, H. A. Considerações sobre a determinação de taxas de corrosão através de técnicas eletroquímicas, **5ª COTEQ,** São Paulo, 2001.
5. TÁVORA, M. P. **Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO_2.** 2007. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

6. MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)**, Editora da UFSC: Florianópolis, 1989.

7. MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S. **Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos,** Rio de Janeiro, 2003.

8. GENTIL, V. **Corrosão,** 5ª edição, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2007.

9. FERREIRA, P. A.; PAIVA, E. M. O.; BRITO, R. F.; FERREIRA, C. V. M. Pré-seleção de inibidores para dutos de produção com aplicação de técnicas eletroquímica e gravimétrica, **6ª COTEQ,** Salvador, 2002.