

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de inibidores de corrosão para aços de baixo carbono com base em formulações à base de fosforamidatos

Raphaela de M. Baêso e Silva^a, Fernando B. Mainier^b, Marcos Costa de Souza^c, Leandro F. Pedrosa^d

Abstract

Nine phosphoramidates have been evaluated as potential inhibitors of corrosion in acidified saline solutions (from 1 to 10% HCl) for low carbon steel SAE 1020 (steel with 0.2% carbon and Mn content of the maximum 1.0%). Results of weight loss taken in intervals of 1, 2 and 4 hours, provided good results for 2 compounds diisopropyl 2-(7-chloro-2,3-dihydroquinolin-4-ylamino)ethylphosphonate (**4a**) and diisopropyl 3-(7-chloro-2,3-dihydroquinolin-4-ylamino)propylphosphonate (**4b**), which were synthesized, characterized and are unreported so far. Tests of weight loss with temperature variation of 40°C and 60°C have also been performed and showed good results for **4b**.

Keywords: corrosion inhibitor, gravimetric assay, phosphoramidates.

Resumo

Nove compostos de uma série de fosforamidatos foram avaliados como potenciais inibidores de corrosão em soluções salinas acidificadas (de 1 a 10% de HCl) para aço de baixo carbono SAE 1020 (aço com 0,2% de carbono e com teor de Mn de no máximo 1,0%). Ensaios de perda de massa realizados nos intervalos de 1, 2 e 4 horas, forneceram bons resultados para as moléculas 2-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)etilfosfonato de diisopropila (**4a**) e 3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (**4b**) que foram sintetizadas, caracterizadas e são inéditas na literatura. Foram realizados também ensaios de perda de massa com variação de temperatura, 40°C e 60°C, obtendo-se bons resultados para a molécula **4b**.

Palavras-chave: inibidor de corrosão, ensaio gravimétrico, fosforamidatos.

^a Mestranda, Química Industrial – Engenharia Química UFF

^b Professor Orientador – Engenharia Química UFF

^c Professor Orientador – Química Orgânica UFF

^d Professor Doutor - UFF

Introdução

A corrosão, geralmente, é um processo espontâneo e está presente na indústria de petróleo atacando a superfície metálica de tanques, tubulações, válvulas e outros equipamentos industriais (1).

Problemas relacionados à corrosão de dutos de petróleo ocorrem em função de vários parâmetros, tais como, qualidade da água de formação, gases dissolvidos (H_2S , CO_2), adição de produtos químicos, etc. O rompimento de qualquer oleoduto é capaz de gerar danos irreparáveis ao meio ambiente, acarretando, também, perdas econômicas, que podem chegar a milhões de dólares (1).

O uso de inibidores químicos para diminuir a taxa de corrosão tem sido amplamente estudado, sendo considerado a primeira linha de defesa contra a corrosão nas indústrias de extração de óleo e processamento (2). Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina o processo corrosivo (1).

Nos processos de estimulação de poços de petróleo, usam-se ácidos para aumentar a permeabilidade da matriz rochosa. O ácido clorídrico é um dos fluidos mais utilizados, sendo usados também ácidos orgânicos, fórmico e acético, e misturas de HCl e HF. Como estes ácidos são meios com características altamente corrosivas, é necessário o uso de inibidores de corrosão para garantir a proteção e a integridade dos materiais (3).

Os inibidores indicados para sistemas ácidos são os inibidores de adsorção, que funcionam como películas protetoras, formando filmes, tanto sobre as regiões catódicas como as anódicas. Esses inibidores são normalmente compostos orgânicos contendo insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre (4).

Nos últimos anos, uma grande variedade de compostos organofosforados tornaram-se populares como inibidores orgânicos, devido ao baixo impacto ambiental e eficácia como agentes de controle de depósito. A capacidade inibitória de corrosão dessas substâncias varia com sua estrutura e estabilidade química. Em virtude disso, uma vantagem dos organofosforados frente aos compostos inorgânicos é a sua resistência superior à hidrólise (5).

Diante do exposto, o trabalho a seguir visa explorar novas formulações, para potenciais inibidores de corrosão, à base de moléculas organofosforadas em ensaios gravimétricos para meio ácido.

Metodologia

A eficiência das moléculas testadas como inibidores de corrosão foi avaliada empregando-se ensaios de perda de massa para o aço carbono SAE1020, cuja composição química pode ser verificada na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Composição química em massa (%) dos aços utilizados contendo os principais componentes.

Composição Química (%)						
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr
0,18/0,23	0,30/0,60	0,040	0,050	-	-	-

Os ensaios foram inicialmente realizados à temperatura ambiente, em torno de 25°C, utilizando-se recipientes plásticos sem tampa.

Considerando que a temperatura nos poços varia entre 60°C e 100 °C, os ensaios gravimétricos foram repetidos à 40°C e 60 °C, de modo a avaliar a relação da taxa de corrosão com o aumento da temperatura e aproximar-se das condições reais de operação, mas somente para os compostos de maior eficiência pré-selecionados na etapa anterior.

Os ensaios com variação de temperatura foram realizados em tubos de polietileno tereftalato com tampas com um pequeno furo central, que facilitaria a expulsão de hidrogênio desprendido resultante do ataque ácido. Os tubos foram mantidos em banho Maria (40°C ou 60°C), sendo realizadas duplicatas de cada composto avaliado.

De acordo com a norma NBR 9880/88 a relação entre a área do corpo de prova e o volume de solução é de 20 cm³/cm² de área exposta (6).

Para os ensaios à temperatura ambiente, cada corpo de prova foi imerso em:

60 mL de Solução A

- 1%, 5% ou 10% em massa de HCl,
- 3,5% de NaCl,
- 0,1% p/v de formaldeído,
- 1000 mg/L de composto organofosforado.

Os corpos de prova utilizados nos testes à temperatura ambiente possuíam dimensões cilíndricas com raio de 2 mm e altura de 22 mm.

Para os ensaios às temperaturas de 40°C e 60°C cada corpo de prova foi imerso em 40 mL de solução, uma vez que os corpos de prova possuíam dimensões cilíndricas com raio de 2 mm e altura de 15 mm.

Para cada teste, os corpos de prova foram polidos com 3 lixas diferentes de granulação 150, 320 e 400 (nessa ordem), desengordurados com acetona, lavados com água destilada, secos e pesados com precisão de quatro casas decimais. Realizou-se o mesmo procedimento após o término dos ensaios de imersão, excetuando-se o polimento.

As taxas de corrosão foram calculadas conforme estabelecido na norma ASTM G1-72, ou seja, baseado na área inicial total da superfície do corpo-de-prova e a massa perdida durante o teste, conforme a equação 1 (7).

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / A \cdot t \cdot \rho \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

K = uma constante (para mpy = $3,45 \times 10^6$, para mm/ano = $8,76 \times 10^4$)

W = perda de massa, em g

A = área, em cm^2

t = tempo de exposição, em horas

ρ = densidade, em g/cm^3 (para o aço em questão o valor é de 7860kg/m^3 ou $7,86\text{g/cm}^3$).

Foram calculadas, também, as eficiências de cada molécula ensaiada frente ao branco, de acordo com a equação 2.(6)

$$\% \text{ inibição} = \frac{S - C}{S} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

S = perda de massa por unidade de área (mg/cm^2) dos corpos de prova na solução sem inibidor (branco).

C = perda de massa por unidade de área (mg/cm^2) dos corpos de prova na solução com inibidor.

Como valor final utilizou-se a média das taxas de corrosão obtidas para os corpos de prova.

Resultados e discussão

Foram testadas, nesse trabalho, 9 moléculas, sendo 3 delas (**2a**, **4a** e **4b**) inéditas na literatura (Figura 1).

1a- Propano-1,3-diilfosforamidato de diisopropila

1b- Hexano-1,6-diilfosforamidato de diisopropila

2a- Pentano-1,5-diilfosforamidato de diibenzila (inédita)

3a- 2-aminoetilfosforamidato de diisopropila

3c- 4-aminobutilfosforamidato de diisopropila

3d- 5-aminopentilfosforamidato de diisopropila

3e- 6-aminohexilfosforamidato de diisopropila

4a- 2-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)etilfosfonato de diisopropila (inédita)

4b- 3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (inédita).

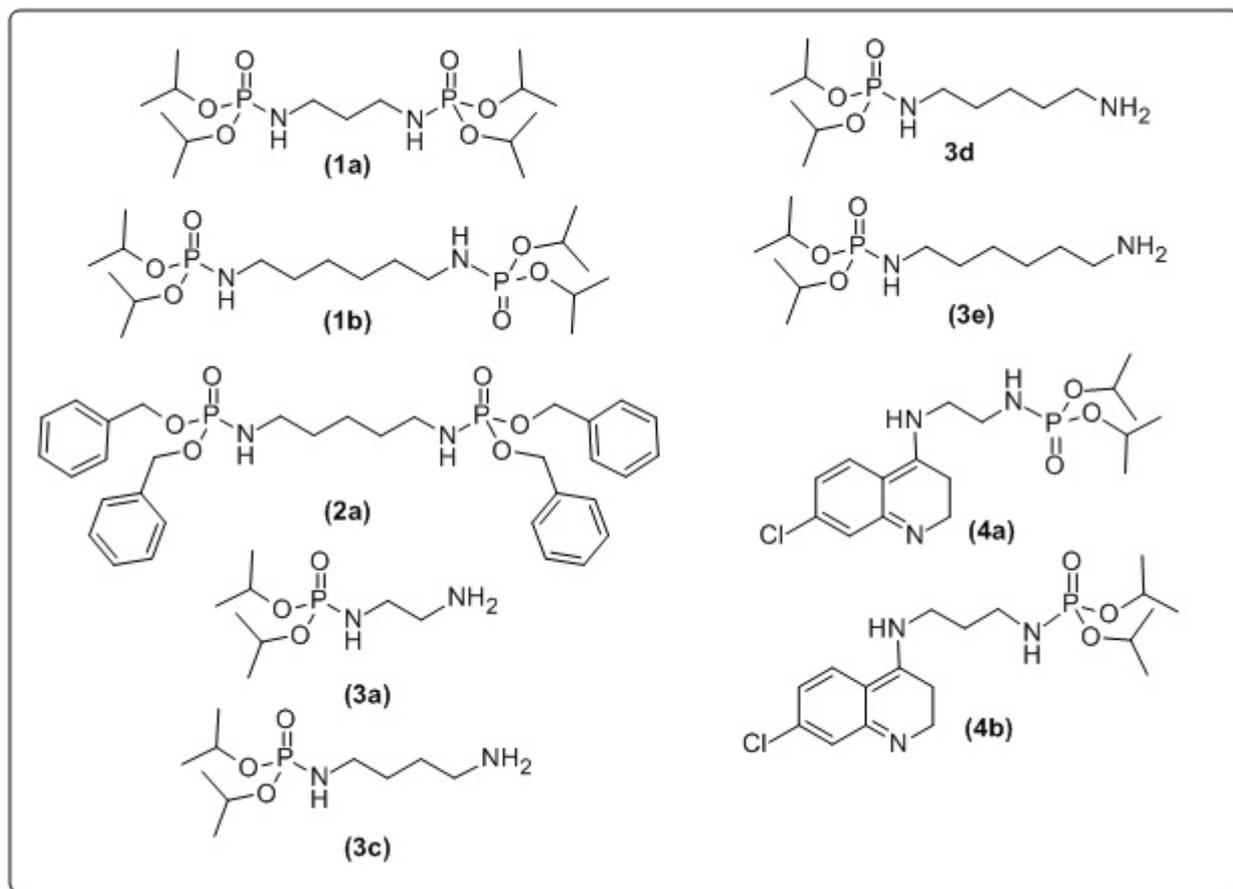


Figura 1 – Moléculas testadas como inibidores de corrosão.

O desempenho de um inibidor pode ser medido pela sua capacidade em reduzir a taxa de corrosão. Entretanto, a informação do percentual de proteção tem pouco significado, uma vez que mesmo uma proteção de 99,99% pode ser inaceitável se a corrosão absoluta ultrapassar os valores de aceitação. Segundo JÓIA et al (8), o limite máximo da taxa de corrosão, estabelecido pela Petrobras, é de 5mm/ano (200 mpy).

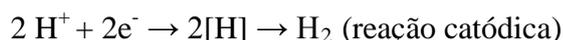
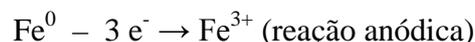
Os resultados dos ensaios com a solução de 1% em massa de HCl foram descartados por apresentarem discrepâncias significativas nos valores obtidos, o que poderia causar grandes desvios nos resultados finais.

A **Tabela 2**, a seguir, contém os resultados dos testes em solução de 5% em massa de HCl, 3,5% de NaCl, 0,1% de formaldeído (branco) e 1000mg/L para os compostos testados.

Tabela 2 - Taxa de corrosão para o aço carbono 1020 a 25°C, em solução 5% em massa de HCl, 3,5% de NaCl, 0,1% de formaldeído (branco) e na presença de 1000mg/L dos compostos testados.

Composto	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência em relação ao branco (%)
Branco	5,17	-----
2-aminoetilfosforamidato de diisopropila (3a)	2,21	32,65
4-aminobutilfosforamidato de diisopropila (3c)	1,94	40,95
5-aminopentilfosforamidato de diisopropila (3d)	2,22	58,71
6-aminohexilfosforamidato de diisopropila (3e)	0,70	61,14
2-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)etilfosfonato de diisopropila (4a)	1,00	50,26
3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (4b)	2,22	20,73
Propano-1,3-diilfosforamidato de diisopropila (1a)	6,58	11,30
Hexano-1,6-diilfosforamidato de diisopropila (1b)	4,12	18,60
Pentano-1,5-diilfosforamidato de diibenzila (2a)	3,38	38,42

O ataque do ácido ao aço carbono promove a formação de íons Fe^{+3} em solução, e a migração dos íons H^+ do meio ácido para a superfície metálica formando o hidrogênio atômico (H) e logo, a seguir, o hidrogênio molecular (H_2), segundo as reações:



Os inibidores de adsorção ou de filme são geralmente substâncias orgânicas de alto peso molecular, que, ao serem quimissorvidas na superfície do metal, formam um filme monomolecular sobre a superfície metálica impedindo o desenvolvimento das reações anódicas e catódicas.(9)

A quimissorção ocorre através da presença de um grupo polar presente na estrutura molecular do inibidor, pelo qual as moléculas podem juntar-se à superfície do metal, que poderá estar carregado positiva ou negativamente, dependendo da solução.(10)

A adição de um inibidor orgânico em um sistema ácido não oxidante pode acarretar a reação parcial ou total do mesmo com os íons H^+ dissociados na solução ácida, havendo, espontaneamente, a captação das cargas positivas pela molécula do inibidor, processo denominado protonação. Assim, ocorrerá uma competição intensa entre os íons H^+ e as

moléculas do inibidor protonado, que se deslocarão para as áreas catódicas onde se acumulam os elétrons (MAINIER et al. , 2011) (9).

Com isso as aminas mostram ótimo desempenho como inibidores para o aço em ácido clorídrico devido à adsorção de íons Cl^- que, ao deslocar a carga da superfície do metal para valores mais negativos, favorecerá a adsorção das aminas carregadas positivamente.

De acordo com a **Tabela 2**, pôde-se verificar baixa eficiência e alta taxa de corrosão para três das moléculas testadas (**1a**, **1b** e **2a**).

Atribui-se o mau desempenho das moléculas **1a**, **1b** e **2a** ao fato de possuírem grupo amida, com menor afinidade por prótons, o que dificulta sua protonação e posterior adsorção ao metal.

As moléculas **3a**, **3c**, **3d** e **3e** possuem um grupo amino livre, o que facilita a protonação do mesmo, acarretando melhor desempenho que as moléculas anteriores. Entre elas, observa-se melhor eficácia para o composto **3e**, indicando que a eficácia aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquilênica.

As moléculas **4a** e **4b** também apresentaram bom desempenho. Isto porque seu núcleo quinolínico possui elétrons π (π) deslocalizados, conferindo-lhe interações do tipo π -stacking.

Diante disto, não prosseguiu-se os testes com as moléculas **1a**, **1b** e **2a** para o meio mais corrosivo com a solução contendo 10% em massa de HCl.

A **Tabela 3** traz os resultados para o meio contendo 10% em massa HCl.

Tabela 3 - Taxa de corrosão para o aço carbono 1020 a 25°C, em solução 10% p/v de HCl, 3,5% de NaCl, 0,1% de formaldeído (branco) e na presença de 1000mg/L dos compostos testados.

Composto	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência em relação ao branco (%)
Branco	7,61	-----
2-aminoetilfosforamidato de diisopropila (3a)	6,06	44,22
4-aminobutilfosforamidato de diisopropila (3c)	5,71	35,09
5-aminopentilfosforamidato de diisopropila (3d)	5,61	30,59
6-aminohexilfosforamidato de diisopropila (3e)	3,87	34,31
2-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)etilfosfonato de diisopropila (4a)	2,80	57,68
3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (4b)	2,75	64,45

Para o meio mais agressivo, somente três moléculas (**3e**, **4a** e **4b**) apresentaram bons resultados, sendo que os compostos quinolínicos (**4a** e **4b**) tiveram o melhor desempenho.

Atribui-se este resultado à interação do tipo π -stacking das moléculas que apresentam sistema π aromático, visto que, quando comparadas com os demais compostos estudados, apresentam esta propriedade como diferencial.

Vale ressaltar a importância do uso de compostos organofosforados como inibidores de corrosão para meio ácido, devido à sua alta resistência à hidrólise frente a inibidores inorgânicos e por apresentarem baixo índice de contaminação ambiental, sendo, na maioria das vezes, biodegradáveis.

Os ensaios com variação de temperatura foram realizados apenas para 2 das 3 moléculas (**3e** e **4b**) que apresentaram melhor desempenho no meio mais crítico (10% em massa de HCl), visando observar o desempenho de compostos com estruturas moleculares diferentes.

As Tabelas 4 e 5, ilustram os resultados obtidos para variações de temperatura no meio.

Tabela 4 - Taxa de corrosão para o aço carbono 1020 a 40°C, em solução 5% em massa de HCl, 3,5% de NaCl, 0,1% de formaldeído (branco) e na presença de 1000mg/L dos compostos testados.

Composto	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência em relação ao branco (%)
Branco	8,30	-----
6-aminohexilfosforamidato de diisopropila (3e)	4,92	41,24
3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (4b)	2,81	66,92

Tabela 5 - Taxa de corrosão para o aço carbono 1020 a 60°C, em solução 5% em massa de HCl, 3,5% de NaCl, 0,1% de formaldeído (branco) e na presença de 1000mg/L dos compostos testados.

Composto	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência em relação ao branco (%)
Branco	17,93	-----
6-aminohexilfosforamidato de diisopropila (3e)	32,15	0
3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (4b)	3,96	70,34

Pôde-se confirmar que o aumento da temperatura é seguido de um aumento na taxa de corrosão, e mesmo na situação mais crítica dos ensaios (5% em massa de HCl e 60°C), a molécula 3-(7-cloro-2,3-dihidroquinolin-4-ilamino)propilfosfonato de diisopropila (**4b**) obteve resultados satisfatórios que se enquadravam dentro do permitido para um bom inibidor.

É importante esclarecer que o formaldeído não é considerado matéria ativa nas formulações dos inibidores, e sim, aditivo.

Conclusões

Dos 9 compostos analisados, 8 (**3a**, **3c**, **3d**, **3e**, **4a**, **4b**, **2a** e **1b**) apresentaram valores abaixo do limite máximo aceito, 5mm/ano, para a solução de concentração 5% em massa de HCl à temperatura de 25°C.

Com o aumento da concentração da solução para 10% em massa de HCl, à temperatura ambiente, três moléculas (**3e**, **4a** e **4b**) apresentaram bons resultados, sendo que os compostos derivados quinolínicos (**4a** e **4b**) tiveram o melhor desempenho.

Para os testes com mudança de temperatura, em soluções de 5% em massa de HCl houve um aumento expressivo na taxa de corrosão.

Para a temperatura de 40°C, os dois compostos analisados (**3e** e **4b**) apresentaram resultados dentro do esperado. Entretanto, para a temperatura de 60°C, apenas o composto (**4b**) obteve resultados que se enquadravam dentro do permitido para um bom inibidor.

Com isso, destaca-se que grande parte dos inibidores possuem como matéria ativa, substâncias tóxicas, o que confere um diferencial para as moléculas testadas.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A, 2007.
- (2) ROBERGE, R. P. **Handbook of Corrosion Engineering**. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2000. 1128p.
- (3) OLIVEIRA, S. G.; SATHLER. L.; GOMES. J. A. C. P. Avaliação de potenciais inibidores de corrosão de aços para operação de acidificação de poços de petróleo. In: 6ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, COTEQ, Salvador, 19-21 de agosto, 2002.
- (4) CARDOSO. P. S. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 756-760, junho 2005.
- (5) Disponível em < http://www.power-chemicals.com/c/Nested%20dep-corr/Corr_cwt/organophosphorus_.htm>. Acessado em 21/01/12.
- (6) NORMA NBR 9880/88: “Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico – Determinação da eficiência- Método de ensaio.”
- (7) NORMA ASTM G1-72: “Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens”.
- (8) JOIA, C.J.B.M., BARBOSA, B.C, Performance of Corrosion Inhibitors for Acidizing Jobs in Horizontal Wells Completed with CRA – Laboratory Tests. *Corrosion 2001*, n. 1007 ; NACE ; Houston; 2001.

- (9) MAINIER. F. B. et al. Avaliação do desempenho de titânio em soluções de ácido clorídrico contendo inibidores de corrosão. In: II Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Nova Friburgo, 22-24 de novembro 2011.
- (10) SCHWEITZER. P. A. **Fundamentals of corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods**. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2010. 403p.