

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).

## **Inibidor de corrosão por CO<sub>2</sub> em meio de alta salinidade - Estudo comparativo entre metodologias.**

Aline Y. Kina<sup>a</sup>, José A. C. P. Gomes<sup>b</sup>

### **Abstract**

CO<sub>2</sub> corrosion is a relevant issue in oil and gas industry, since this compound not only appears as a byproduct of the refining process, but is also present in oil and gas wells. One of the most common methodologies to reduce the corrosion rate is the use of chemical inhibitive products. In this research two different methodologies were studied to evaluate the corrosion inhibitors performance in a high salinity solution saturated with CO<sub>2</sub>, under flow conditions and at 80°C. In this environment, the presence of oxygen as a contaminant could highly influence the results of the tests. The results obtained in weight loss tests conducted in the autoclave appear to be more severe than the tests conducted in the loop. This difference is more evident in the measured of carbon steel corrosion rates in the tests without inhibitor than in the tests with imidazoline based inhibitor.

**Keywords:** corrosion inhibitors, CO<sub>2</sub> corrosion, autoclave, loop, high salinity.

### **Resumo**

A corrosão por CO<sub>2</sub> está presente na indústria do petróleo e gás, já que este composto não só aparece como subproduto de processos de refino, mas também está presente em poços de petróleo e de gás. Um dos métodos mais usuais de redução da taxa corrosão é a aplicação de inibidores de corrosão. No presente trabalho foram estudados duas metodologias distintas para avaliação da performance de inibidores de corrosão em um meio de alta salinidade saturado com CO<sub>2</sub>, sob condições de fluxo e temperatura de 80°C. Neste meio, a presença do oxigênio como forma de contaminante pode influenciar significativamente nos resultados obtidos em ensaios para inibidores de corrosão. Os resultados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados na autoclave se mostraram mais severos que os conduzidos no loop. Esta diferença foi mais evidente nas taxas de corrosão obtidas para o aço carbono nos ensaios sem inibidor do que nos ensaios com o inibidor a base de imidazolina.

**Palavras-chave:** inibidores corrosão, corrosão por CO<sub>2</sub>, autoclave, loop, alta salinidade.

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro Químico- Laboratório de Corrosão COPPE/UFRJ

<sup>b</sup> Doutor, Professor - Laboratório de Corrosão COPPE/UFRJ

---

## Introdução

---

Atualmente o petróleo é o principal componente de uma matriz energética básica da sociedade industrial e elemento fundamental para o funcionamento de uma economia moderna. Dentre os desafios deste setor de óleo e gás, pode ser citada a corrosão, que se mal administrada pode gerar prejuízos de milhões de dólares além de danos irreparáveis ao meio ambiente.

Uma tecnologia tradicional para se reduzir as taxas de corrosão tem como base a aplicação de inibidores de corrosão, que na indústria petrolífera apresentam boa eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras [1].

Existem registros das primeiras aplicações de inibidores de corrosão ainda no início do século XX, com a adição de mistura de melaços, óleos vegetais e amidos. Desde então, muitas foram as formulações propostas, como o silicato de sódio em 1920, as aminas em 1930, os cromatos e sais de arsênio em 1940. A partir da década de 50 deu-se início à utilização de inibidores com base no desenvolvimento de sínteses orgânicas [2]. Apesar de muito eficientes, os cromatos e sais de arsênio começaram a ter sua utilização questionada em meados dos anos 70, pois são compostos extremamente tóxicos, impactando o meio ambiente [3].

Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Eles atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado. Apesar da grande aplicação dos inibidores de corrosão na indústria do petróleo, ainda pouco se sabe sobre a aplicação em meio de alta salinidade e presença simultânea de dióxido de carbono. A maior parte dos estudos sobre inibidores encontrados na literatura esta voltada para aplicações em meios ácidos.

Neste meio salino saturado com CO<sub>2</sub> muitos são os parâmetros a serem investigados, os quais influenciam diretamente nos resultados obtidos em cada tipo de ensaio. Portanto, torna-se importante o estudo de metodologias de teste para inibidores de corrosão a serem aplicados neste meio. No presente trabalho testou-se a imidazolina etoxilada como inibidor de corrosão, em um meio de alta salinidade, aproximadamente 22% em peso, e saturado com dióxido de carbono. Este inibidor, muito utilizado comercialmente, foi submetido a ensaios de perda de massa por meio de duas metodologias distintas. O primeiro tipo de teste foi conduzido em uma autoclave rotatória aquecida. O segundo tipo foi um loop, onde a solução do ensaio foi posta em um circuito de escoamento fechado. Ambos os ensaios foram feitos na temperatura de 80°C, em meios saturados com CO<sub>2</sub> e tiveram duração de 24 h.

---

## Metodologia

---

As duas metodologias testadas utilizaram um eletrólito com salinidade de aproximadamente 22% em peso. A solução salina sintética foi saturada com CO<sub>2</sub> e a temperatura do ensaio foi mantida em 80°C. Em ambos os casos foi testado uma imidazolina etoxilada comercial (IME), já utilizada para redução da taxa de corrosão no setor de óleo e gás, testada nas concentrações de 250 mg/L e 300 mg/L.

O material utilizado para se confeccionar os cupons de prova dos ensaios de perda de massa foi proveniente de uma chapa de aço carbono ASTM A-36 de composição química nominal descrita na Tabela 1.

No ensaio realizado na autoclave os cupons de prova possuíam as dimensões de 20,5 mm x 25,8 mm x 2,0 mm e furo de 3,8 mm. No sistema de escoamento fechado - loop os corpos de prova utilizados possuíam dimensões de 75,0 mm x 12,5 mm x 2,0 mm e furo de 6,0 mm de diâmetro.

Os ensaios de perda massa foram feitos na autoclave e no loop, sendo seus procedimentos baseados na norma ASTM G 31 [4].

**Tabela 1 - Composição Química do aço carbono ASTM A-36.**

Aço carbono	C	Mn	P, máx.	S, máx.
% em peso	0,17 - 0,24	0,3 - 0,6	0,04	0,05

### 1 – Autoclave

A figura 1 mostra as peças que compõem a autoclave, que é formada por um cilindro com capacidade para 300 mL e uma tampa que permite fecha-la hermeticamente. Essa tampa apresenta parafusos para o fechamento eficaz, além de uma válvula de alívio. O material utilizado na confecção da autoclave foi o aço AISI 316 e para o revestimento interno foi utilizado o policloreto de vinil (PVC) tanto no resrvatório cilíndrico quanto na tampa.

Por se tratar de um sistema fechado a injeção contínua de gás na solução salina sintética durante o ensaio não era viável neste sistema. Então a saturação do meio com CO<sub>2</sub> foi feita por um prévio borbulhamento por um período de 1 h, e em seguida três corpos de prova suportados por uma base polimérica de PVC (Figura 2) foram imersos no eletrólito. Após a introdução dos corpos de prova a autoclave foi imediatamente fechada, a fim de se minimizar a perda de CO<sub>2</sub> para o ambiente. Esta permaneceu em uma estufa rotatória a 80°C por um período de 24 h (figura 3).



**Figura 1 - Peças que compõem a autoclave.**



**Figura 2 - Suporte com corpos de prova.**



**Figura 3 – Estufa rotatória com as autoclaves.**

Os corpos de prova de aço carbono, utilizados no ensaio de perda de massa, foram previamente jateados, passando por um banho de ultrassom sendo, em seguida, pesados. Após a preparação, os corpos de prova foram imersos na solução salina saturada com  $\text{CO}_2$ , por um período de 24 h.

Ao final do ensaio os corpos de prova foram escovados em água corrente e decapados na solução de Clark por 25 segundos, além de passar em um banho de ultrassom. Após estes procedimentos os cupons foram secos e pesados novamente.

## 2- Sistema de escoamento fechado - loop

Este sistema foi utilizado para monitorar a corrosão por meio de ensaios de perda de massa controlando-se a vazão e a temperatura.

O Loop (Figura 4) é composto por um reservatório de polipropileno, com entradas na parte superior da cuba. Ligado a ele estão tubos e conexões do mesmo material resistente à temperatura. Os tubos e conexões são de 1 polegada enquanto o reservatório tem capacidade de armazenar 16 L.

Acoplado ao sistema, para promover a circulação, uma bomba centrífuga de 1/125 hp trabalhou com uma vazão de 24 L/min, o que resulta em uma velocidade de 0,8 m/s. Para evitar a contaminação química da solução por dissolução de algum material metálico, tomou-se o cuidado de se utilizar materiais não metálicos em componentes da bomba que entraram em contato com o eletrólito.

O sistema também dispunha de um medidor de vazão flutuante e pontos de entradas de corpos de prova ao longo dos tubos e na cuba, além de um medidor de nível para evitar cavitação da bomba devido a eventuais perdas de solução por evaporação ou por vazamento. O esquema da Figura 5 mostra os pontos para a entrada de corpos de prova para ensaios gravimétricos indicados pelas setas numeradas.

A temperatura dos ensaios foi atingida utilizando-se uma resistência inserida em um tubo de vidro para evitar contato direto com a solução. Um termostato foi acoplado ao reservatório para manter o sistema a 80°C. Para reduzir as perdas de calor para o ambiente o loop recebeu um revestimento externo de lã de vidro com folha de alumínio e fita adesiva.

Os procedimentos de limpeza e pesagem dos corpos de prova antes e após o ensaio foram os mesmos adotados no ensaio de perda de massa na autoclave.



**Figura 4 - Sistema de circuito fechado - loop.**

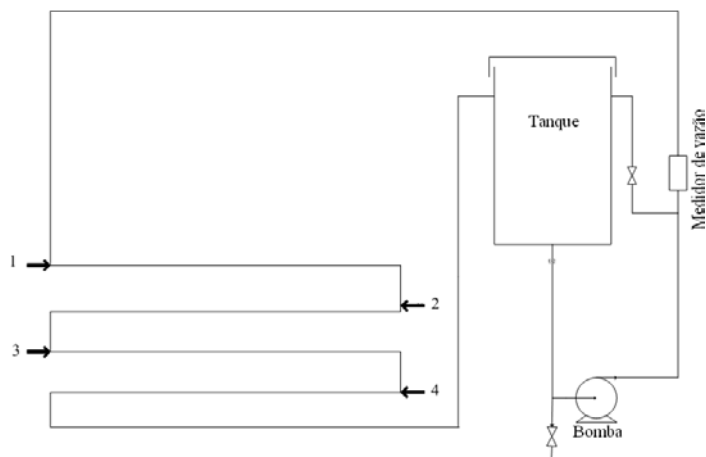


Figura 5 - Desenho esquemático do loop.

## Resultados e discussão

### 1 – Autoclave

Os ensaios de perda de massa realizados na autoclave foram feitos a 80°C, com fluxo rotatório, por um período de 24 h. Neste caso foi testado o inibidor a base de imidazolina etoxilada comercial nas concentrações de 250 mg/L e 300 mg/L. Os valores de taxa de corrosão encontrados estão descritos na Tabela 2.

A Imidazolina Etoxilada comercial na concentração de 300 mg/L, apresentou a menor taxa de corrosão nos ensaios realizados na autoclave, levando a um valor de 0,623 mm/ano. No meio sem inibidor taxa de corrosão do aço carbono apresentou um valor elevado, próximo a 1 mm/ano.

Tabela 2 - Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa na autoclave.

Inibidor	Concentração (mg/L)	TC (mm/ano)	TC média (mm/ano)	Desvio Padrão
Branco	0	1,034	0,982	0,048
		0,946		
		0,988		
		0,989		
		0,981		
		0,926		
IME	250	1,010	0,865	0,020
		0,884		
		0,844		
	300	0,866	0,623	0,078
		0,587		
		0,712		
		0,569		

Observa-se uma boa reprodutibilidade entre os resultados medidos com diferentes cupons de teste, sendo baixa a dispersão de valores, convergindo para um valor médio consistente.

Com o término dos ensaios de perda de massa foi observado uma grande formação de produtos de corrosão na solução dos ensaios, que alteraram a sua coloração.

Devido ao baixo volume de solução utilizado nos ensaios em autoclave na estufa rotatória, cerca de 250 mL, foi verificada uma possível alteração do meio por produtos de corrosão, que poderia ser um fator determinante de taxas de corrosão alteradas nesse tipo de sistema experimental. Uma análise foi feita reduzindo-se o tempo de exposição dos corpos de prova de 24 h para um período de 4 h. A Figura 6 mostra os resultados obtidos nestas condições, onde é possível constatar que para tempos mais curtos de imersão as taxas de corrosão foram mais elevadas. No ensaio sem inibidor a média das taxas de corrosão no período de 4h foi de 1,775 mm/ano, enquanto que, no ensaio de 24 h a média das taxas de corrosão do aço carbono foi de 0,972 mm/ano. Constata-se que nesse tipo de experimento as taxas de corrosão tendem a ser decrescentes com o tempo de ensaio, sendo o tempo de ensaio um fator determinante no que se refere a magnitude dos resultados obtidos.

Nos ensaios com a imidazolina a solução tornou-se alaranjada ao final do ensaio, como pode ser visto na Figura 7. A mudança na coloração observada na solução pode ser um indicativo de produtos de corrosão provenientes de reações envolvendo o oxigênio residual. A presença do oxigênio dissolvido na solução na forma de contaminante pode ser outro fator responsável pelas altas taxas de corrosão, o que condiz com o encontrado na literatura, que cita a elevação na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> tanto para os ensaios sem inibidor [5] [6], quanto para as soluções com inibidor [5] [7], devido à presença do oxigênio residual na solução, em concentrações acima de 10<sup>-3</sup> mg/L, limite extremamente baixo.

Segundo Kvarekval et. al. [7], o filme de inibidor não impede a difusão do O<sub>2</sub> até a superfície do metal. Além disto, a presença do oxigênio também pode levar a erros na avaliação da influência do fluxo em um sistema. Em um meio onde há a influência da transferência de massa do O<sub>2</sub>, o aumento da temperatura também irá agravar o cenário de corrosão, uma vez que, o aumento da temperatura acelera os mecanismos químicos e eletroquímicos, assim como o transporte de íons [8]. É importante ressaltar que, em um sistema fechado, o O<sub>2</sub> permanece em solução, em uma solubilidade aumentada pelo efeito de pressurização que ocorre nas autoclaves.



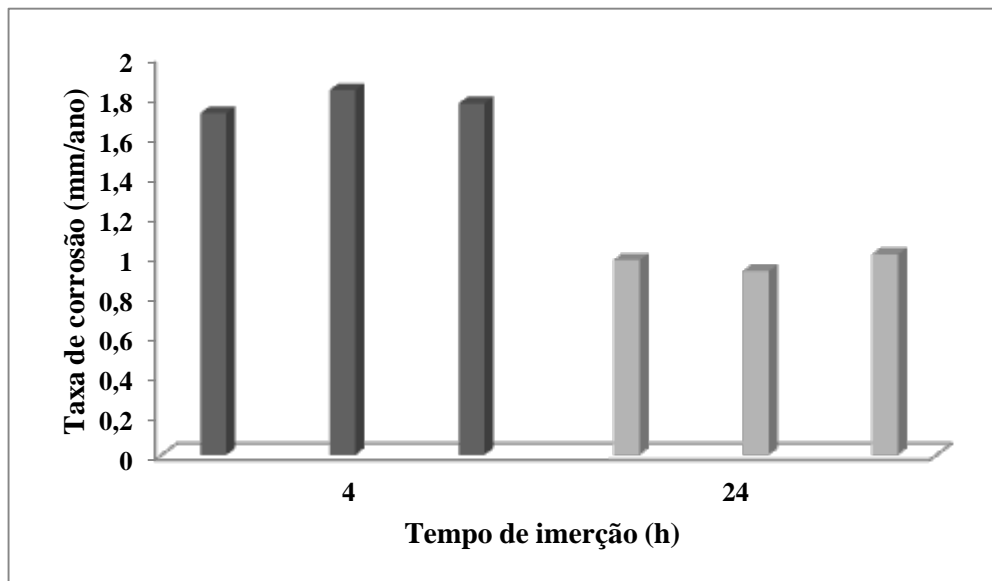


Figura 6 – Taxa de corrosão do aço carbono no meio sem inibidor para os ensaios realizados na autoclave no período de 4 h e 24 h.



Figura 7 - Aparência final do ensaio na autoclave com Imidazolina.

## 2 – Sistema de escoamento fechado – loop

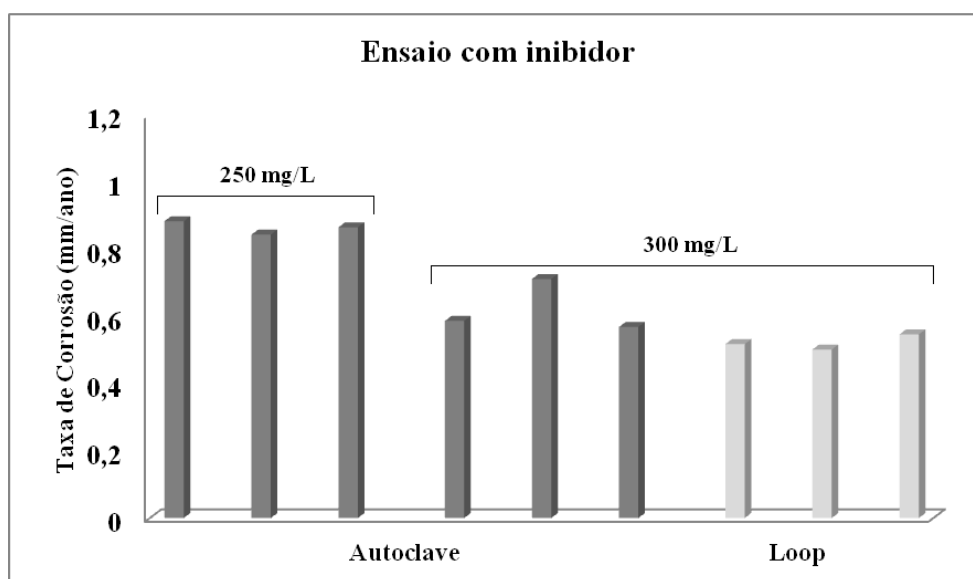
Utilizando o critério de seleção para os ensaios no loop, foi escolhida a concentração do inibidor de corrosão que apresentou o melhor resultado nos ensaios em autoclaves.

A tabela 3 mostra os resultados obtidos no loop para os ensaios com e sem inibidor. O inibidor a base de imidazolina levou a uma taxa de corrosão bem próxima ao observado na autoclave, no valor de 0,536 mm/ano (figura 8). Analogamente, se observa uma baixa dispersão de valores aferidos com diferentes cupons de teste. Entretanto, o ensaio sem inibidor mostrou-se bem menos severo, que no ensaio realizado na autoclave, levando a taxa de corrosão do aço carbono para um valor médio, surpreendentemente mais baixo, de 0,392 mm/ano (figura 9).

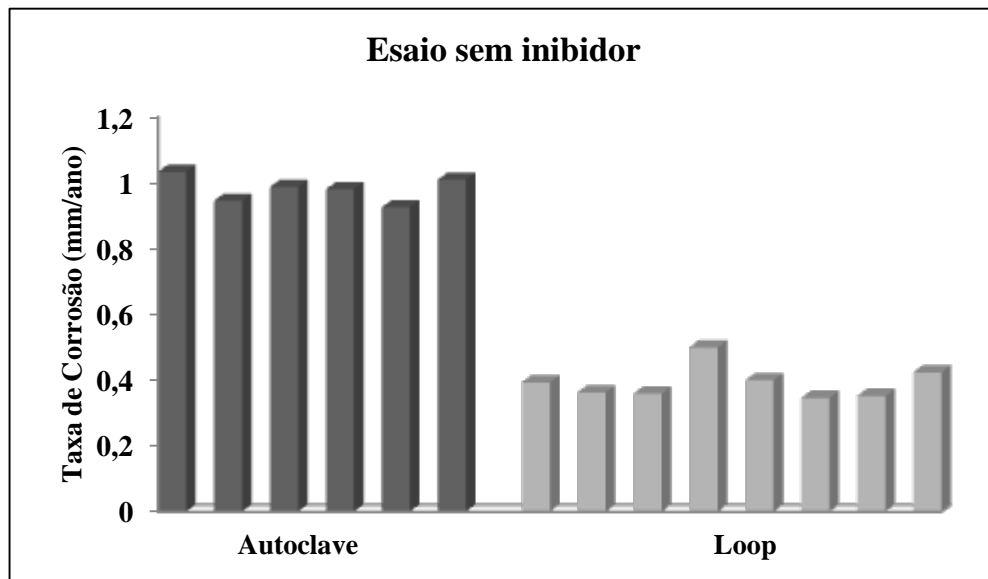


**Tabela 3 - Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa no loop.**

Inibidor	Concentração (mg/L)	TC (mm/ano)	TC média (mm/ano)	Desvio Padrão
Branco	0	0,393	0,392	0,051
		0,363		
		0,359		
		0,500		
		0,400		
		0,346		
		0,352		
IME	300	0,424	0,536	0,033
		0,518		
		0,502		
		0,547		
		0,578		



**Figura 8 – Taxa de corrosão do aço carbono no meio com inibidor para os ensaios realizados na autoclave e no loop.**



**Figura 9 – Taxa de corrosão do aço carbono no meio sem inibidor para os ensaios realizados na autoclave e no loop.**

Os valores mais altos para os resultados de perda de massa medidas na autoclave para as soluções sem inibidor, em relação ao loop, podem estar relacionados ao escoamento diferenciado em cada em tipo de ensaio. O primeiro é posto a girar em uma estufa rotatória, enquanto o segundo promove um escoamento em regime laminar.

Outro fator a ser considerado é a forma com que o meio é saturado com  $\text{CO}_2$ , no caso do loop a injeção do gás é feita durante todo o ensaio. Na autoclave a injeção de  $\text{CO}_2$  é feita até a introdução dos corpos de prova. Em seguida, o sistema é fechado e colocado dentro da estufa rotatória. Nesta segunda metodologia ocorrerá uma maior contaminação da solução salina com oxigênio, o qual ficará confinado até o término do ensaio. Em um sistema semi-aberto, como e o loop de testes, com o aquecimento, a solubilidade do oxigênio é reduzida e esse contaminante não permanece no sistema, contrariamente ao que ocorre no caso das autoclaves.

Apesar de ambos estarem a  $80^\circ\text{C}$  e simularem fluxo, os resultados obtidos no loop são relativamente diferentes aos da autoclave principalmente ao que se refere aos ensaios sem inibidor. Sendo a dependência com a presença do  $\text{O}_2$  residual um dos possíveis fatores para o aumento da taxa de corrosão, uma vez que, os ensaios realizados no loop, a injeção contínua do  $\text{CO}_2$  associada ao processo de aquecimento promovem uma redução na concentração do oxigênio residual. Nos ensaios na autoclave, a injeção é interrompida e o sistema é fechado, a elevação da temperatura até  $80^\circ\text{C}$  promove uma elevação da pressão, que aumenta a solubilidade do oxigênio na solução. Este comportamento é descrito na equação que se segue, proposta Henry [9], que relaciona a solubilidade de um gás com a temperatura e pressão do meio e onde  $P$  é a pressão parcial do gás a uma dada temperatura,  $H$  é a constante de Henry para um dado gás em um líquido específico e  $x$  é a fração molar do gás dissolvido no líquido a uma dada temperatura.

$$P_{gas}^t = (tH_{gas}^{liq}) \times (tx_{gas}^{liq})$$

Comparando-se os resultados de perda de massa dos ensaios sem inibidor é possível observar a maior severidade do meio no ensaio na autoclave. Neste caso a influência do oxigênio residual pode ter sido muito maior, visto que a diferença entre as taxas de corrosão do aço carbono nos dois casos foi de 0,590 mm/ano.

### Conclusões

- Os ensaios realizados com fluxo e a mesma temperatura, como é o caso dos ensaios no loop e na autoclave, apresentam resultados bem próximos em relação aos valores de taxas de corrosão em meios com inibidores. Para a concentração de 300 mg/L do inibidor a base de imidazolina a taxa de corrosão encontrada no loop foi de 0,536 mm/ano e na autoclave foi de 0,623 mm/ano.
- Discrepâncias maiores foram observadas em relação aos ensaios realizados em meios não inibidos, com taxas de corrosão de forma significativa, ainda que com baixa dispersão de resultados obtidos no mesmo ensaio com diferentes cupons de teste.
- A diferença nos resultados verificada entre as duas metodologias está provavelmente ligada à influência do oxigênio residual. No ensaio do loop a injeção contínua de CO<sub>2</sub> e o aquecimento do meio fazem com que a solubilidade do O<sub>2</sub> na solução reduza bastante. No ensaio da autoclave além da injeção de CO<sub>2</sub> ser interrompida o aumento da pressão devido ao aquecimento faz com que a solubilidade do oxigênio na solução aumente.
- A presença do oxigênio residual na solução parece influenciar mais na taxa de corrosão do aço carbono na solução sem inibidor do que na solução com o inibidor a base de imidazolina.

### Referências bibliográficas

- (1) MAINIER, F. B. Inibidores de corrosão na indústria de petróleo: ontem, hoje e amanhã. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE HIDROCARBONETOS. Rio de Janeiro: CONEXPO-ARPEL-96. 1996. p. 8.
- (2) MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. As formulações inibidores de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, Niterói, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.
- (3) FELCAN, J. **Elementos químicos importantes para a vida**: cromo. Rio de Janeiro: Editora Rebizzi, 1988. p. 101.
- (4) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31 - 72**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Pennsylvania, 1990. p. 107-113.
- (5) MARTIN, R. L. Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines. **Corrosion**, n. 02270, Denver, 2002.
- (6) JOHN, D. et al. Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the interference of trace dissolved oxygen. **Corrosion**, n.07315, Nashville, 2007.

- (7) GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion**, n.01054, Houston 2001.
- (8) NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308–4338, Dec. 2007.
- (9) CROLET, J. L; BONIS, M. R. How to pressurize autoclaves for testing under CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S pressure. **Corrosion**,n. 102, Houston, 1998.