



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# EFEITOS DE UM INIBIDOR COMERCIAL NA INIBIÇÃO À CORROSÃO DO AÇO API5LX GR X42 EM MEIO DE CLORETO E OXIGÊNIO

JOÃO INGENIEROS PINHEIRO MOURA

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dra. Everlane Ferreira Moura

Colaborador: Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior

NATAL – RN

JUNHO – 2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

João Ingenieros Pinheiro Moura

EFEITOS DE UM INIBIDOR COMERCIAL NA INIBIÇÃO À  
CORROSÃO DO AÇO API5LX GR X42 EM MEIO DE CLORETO  
E OXIGÊNIO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Neuma de Castro Dantas e co-orientação da Dra. Everlane Ferreira Moura.

JUNHO/2006  
NATAL – RN

PINHEIRO MOURA, João Ingenieros – Efeitos de um Inibidor Comercial na Inibição à Corrosão do Aço API5LX Gr X42 em Meio de Cloreto e Oxigênio. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Tecnologia de Tensoativos. Natal/RN, Brasil.

**Orientador:** Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Tereza Neuma de Castro Dantas

**Co-orientador:** Dra. Everlane Ferreira Moura

---

**RESUMO:** Os oleodutos que transportam óleos crus na indústria de petróleo sofrem corrosão eletroquímica devido a grande quantidade de salmoura (água e cloretos), presentes nos fluidos produzidos na formação. Este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do composto NALCO ENERCEPT 99VDO049 na inibição de corrosão. O referido composto é formador de filme, na proteção do aço carbono API 5LX Gr 42, muito usado na construção de oleodutos terrestres. Os experimentos foram formulados em soluções de NaCl a 0,5 M e 1,0 M que funcionam como meio agressivo, na presença do gás O<sub>2</sub>, nas temperaturas 27°C e 60°C. Iniciou-se o estudo com a determinação da CMC, parâmetro importante para a avaliação da eficiência de inibidores de corrosão. O inibidor estudado apresenta em sua composição compostos de amônia quaternária, derivados de imidazolina, sendo, portanto, um inibidor do tipo catiônico. A presença de eletrólitos ocasionou uma redução no valor da CMC por reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça dos tensoativos. Os resultados de eficiência de inibição foram avaliados por dados experimentais de densidades de corrente de corrosão. Observou-se, em alguns casos, que o inibidor era eficiente mesmo abaixo da CMC. O comportamento esperado era de que a eficiência de inibição fosse aumentando até a CMC e após este valor tendesse a estabilizar (formação da monocamada) ou tivesse um leve aumento devido à formação de um filme multicamadas. Observou-se, também, que a eficiência de inibição foi inferior com o aumento da quantidade de eletrólitos na solução, o que potencializou a corrosão, bem como com o aumento da temperatura, por ocasionar uma maior mobilidade iônica e por diminuir a solubilidade do gás (O<sub>2</sub>), favorecendo o seu deslocamento do seio da solução para o eletrodo e, conseqüentemente, aumentando o processo corrosivo. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir, sugerindo a formação de um filme de monocamadas, o que já era esperado por ser o inibidor classificado como formador de filme.

---

**Palavras Chaves:**

- Aço Carbono

- Adsorção

- Inibidores de Corrosão

- Petróleo

- Tensoativos

---

**BANCA EXAMINADORA E DATA DE DEFESA:**

**Presidente:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Tereza Neuma de Castro Dantas – DQ/UFRN

**Membros:**

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vanessa Cristina Santanna – DCTM/Escola Politécnica/ UFBA

Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior – DQ/UFRN

Prof. Dr<sup>ª</sup>. Everlane Ferreira Moura - FARN

## ABSTRACT

The pipelines used to transport crude oils in the petroleum industry undergoes by electrochemical corrosion due to the presence of salt water (produced water) in the fluids produced in the rock formation. The objective of this study was to evaluate the performance of a commercial film-forming inhibitor (NALCO ENERCEPT 99VDO049) in the corrosion inhibition of API 5LX Gr 42 carbon steel, very used in the manufacture of pipelines used in onshore operations. The experiments were carried out using as aggressive environment NaCl solutions (0.5 M and 1.0 M), in the presence of oxygen ( $O_2$ ), at 27°C and 60°C. First, the critical micelle concentrations (CMC) of the used solutions were determined by surface tension measurements. CMC value is an important parameter used in the evaluation of the corrosion inhibitors efficiency. The corrosion inhibitor used in this research presents on its composition quaternary ammonium compounds, based on imidazolinium salts, being, therefore, a cationic inhibitor. The presence of electrolytes in the solution, as compared with water, caused a reduction in the CMC value, fact justified by a reduction in the electrostatic repulsive forces between the head group of the surfactant molecules. After, the results of inhibition efficiency were evaluated by experimental data of corrosion current densities. It was observed, in some experiments, that the used inhibitor was efficient even below the CMC value. The expected behavior was that the corrosion inhibition efficiency would increase until the CMC value and, after this value, it would stabilize (formation of surfactant monolayer film) or only a little increase would occur due to the formation of a multilayer film. It was also observed that the corrosion inhibition efficiency was decreased with increasing electrolyte concentration in the solution, that turned corrosion stronger, as well as with increasing temperature, for causing an increase in the ionic mobility. The experimental data were adjusted to the Langmuir model, suggesting the formation of a monolayer film, what was already waited by being the inhibitor classified as film-forming.

“Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade; outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade; outras, para enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe; outras, para serem edificadas, e isso é prudência; outras, para edificarem os outros, e isso é caridade.”

S. Tomás de Aquino

# DEDICATÓRIA

Aqueles que me deram a vida e que sou eternamente grato, meus pais, *JOÃO ADOLFO ABREU MOURA* e *MARIA LUIZA PINHEIRO MOURA*, pelo exemplo e dedicação, o meu mais sincero reconhecimento e carinho.

Aos meus irmãos *ADOLFO, JOSÉ, OLAVO, FRANCISCO e ERNESTO*, conselheiros e amigos que mesmo distantes se fazem presentes em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa *MARIA CARLENISE PAIVA DE ALENCAR MOURA* e aos meus filhos *VICTOR* e *JOÃO CARLOS*, pela compreensão e carinho.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua infinita bondade em proporcionar-me condições de realizar esta caminhada.

Gostaria de agradecer, em especial, aos professores Tereza Neuma de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto e Hélio Scatena Júnior pela motivação e incentivo dado para que, mesmo sem disponibilidade de tempo, pudesse concluir esse trabalho.

Agradeço também:

À Dra. Everlane Ferreira Moura, pela amizade e orientação.

Aos professores do PPgEQ que tiveram sempre boa vontade em transmitir suas disciplinas de forma clara, permitindo que as deficiências surgidas pela não formação em engenharia química pudessem ser ultrapassadas.

À Prof. Ana Lúcia, coordenadora de PPgEQ, e à Mazinha, pela compreensão e ajuda.

Agradeço aos amigos Alcides de Oliveira Wanderley Neto (mestre pela UFRN) e Rodrigo César da Silva Batista (aluno de Engenharia Elétrica da UFRN) pela ajuda e dedicação, sem as quais não teria tido êxito na realização desse trabalho.

Ao Engenheiro Francisco Ivan de Oliveira (Petrobras), pelo incentivo e ajuda para a conclusão da dissertação.

Aos Professores convidados para compor a banca examinadora, pela contribuição para a melhoria dessa dissertação.



# Sumário

<i>Lista de Figuras</i>	<i>x</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xiii</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>xiv</i>
<b>Capítulo 1</b>	<b>01</b>
1. Introdução Geral	02
<b>Capítulo 2</b>	<b>05</b>
2. Aspectos Teóricos	06
<b>Parte I - Corrosão na Indústria de Petróleo</b>	<b>06</b>
2.I.1 - Aspectos gerais sobre corrosão	06
2.I.1.1 - Introdução	06
2.I.1.2 - Definição	08
2.I.1.3 - Classificação e tipos de corrosão	11
2.I.1.4 - Reações de redução e oxidação	14
2.I.1.5 - Reações de corrosão	15
2.I.1.6 - Potencial de corrosão	17
2.I.1.7 - Pilha Eletroquímica	20
2.I.1.8 - Equação de Nernst	23
2.I.1.9 – Eletroquímica Cinética – Sobretenção e Polarização	25
2.I.1.10 – Curvas de Polarização	29
2.I.1.11 – O efeito do O <sub>2</sub> na corrosão	33
2.I.1.12 - Unidades de Corrosão	34
2.I.2 - Controle de corrosão na indústria de petróleo	35
2.I.2.1 - Introdução	35
2.I.2.2 - Aplicação de revestimentos protetores sobre a superfície	36
2.I.2.3 - Proteção anódica ou catódica	37
2.I.2.4 - Proteção de corrosão por tratamento químico	38
2.I.2.4.1 - Inibidores de corrosão inorgânicos	38
2.I.2.4.2 - Inibidores de corrosão orgânicos	39

<b>Parte II - Tensoativos como Inibidores de Corrosão</b>	<b>43</b>
2.II.1 - Aspectos gerais sobre tensoativos	43
2.II.1.1 - Definição	43
2.II.1.2 - Classificação dos tensoativos	44
2.II.1.3 - Concentração micelar crítica (CMC)	46
2.II.1.4 - Micelização - auto-agrupamento e auto-organização das moléculas de tensoativo	48
2.II.2 - Adsorção de tensoativos nas interfaces sólido-líquido	49
2.II.2.1 - Adsorção de tensoativos iônicos	51
2.II.2.1.1 - Adsorção de iônicos em superfícies hidrofílicas	52
2.II.2.1.2 - Adsorção em superfícies hidrofóbicas	52
2.II.2.2 - Fatores que afetam a extensão da adsorção sobre substratos sólidos	53
2.II.2.2.1 - Estrutura do tensoativo	53
2.II.2.2.2 - Adição de eletrólitos	53
2.II.2.2.3 - Influência do pH	53
2.II.2.2.4 - Efeito da temperatura	54
2.II.2.2.5 - Natureza do adsorvente	54
2.II.3 – Outras aplicação de tensoativos na indústria de petróleo	54
2.II.3.1 - Molhabilidade ao óleo	56
2.II.3.2 - Bloqueio por água	56
2.II.3.3 - Bloqueio por emulsão	56
2.II.3.4 - Bloqueio por partículas	57
2.II.3.5 - Utilização de tensoativos para melhorar as propriedades de fluidos de perfuração	58
2.II.3.6 - Utilização de tensoativos na cimentação de poços	58
2.II.3.7 - Utilização de tensoativos para reduzir a dureza das rochas	58
2.II.3.8 - Utilização de tensoativos para intensificar a recuperação de petróleo	59
2.II.3.9 - Utilização de tensoativos para remover água e sais do petróleo	59
2.II.3.10 - Utilização de tensoativos no transporte e estocagem de petróleo e seus produtos	60
2.II.3.11 – Utilização de tensoativo no fraturamento hidráulico	60

<b>Capítulo 3</b>	<b>63</b>
3. Estado da Arte	64
<b>Capítulo 4</b>	<b>70</b>
4. Metodologia Experimental	<b>71</b>
4.1 – Materiais Utilizados	771
4.1.1 – Características do inibidor de corrosão	71
4.1.1.1) Produto químico e identificação da companhia	71
4.1.1.2) Composição e informações de ingredientes	71
4.1.1.3) Identificação do perigo	72
4.1.1.4) Medições de explosividade	72
4.1.1.5) Propriedades físicas e químicas	72
4.1.1.6) Estabilidade e reatividade	73
4.1.1.7) Informação toxicológica	73
4.1.1.8) Informação ecológica	73
4.1.2 – Características do aço carbono	73
4.2 - Preparação da célula eletroquímica	74
4.3 - Medidas de Polarização	75
4.4 – Curvas de polarização experimentais	76
4.5 – Obtenção das curvas de polarização experimentais	77
4.6 – Mecanismo de aplicação do tensoativo	78
<b>Capítulo 5</b>	<b>82</b>
5. Resultados e discussão	83
5. 1 – Introdução	83
5.2 – Estudo da Concentração Micelar Crítica (CMC)	83
5.2.1 – Determinação da CMC em água	83
5.2.2 – Determinação da CMC em solução salina	85
5.3 - Estudo da eficiência na inibição da corrosão	87
5.4 - Mecanismo de inibição de corrosão pelas moléculas de tensoativo	94
5.5 - Isoterma de adsorção de Langmuir	96

<b>Capítulo 6</b>	<b>101</b>
6. Conclusões	102
<b>Capítulo 7</b>	<b>104</b>
7. Referências Bibliográficas	105

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representação de uma célula de corrosão.	09
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática das formas de corrosão (Gentil, 1996).	14
<b>Figura 3.</b> Modelo simplificado descrevendo a natureza eletroquímica do processo de corrosão (Roberge, 1999).	16
<b>Figura 4.</b> Estrutura da dupla camada elétrica (West, 1970).	18
<b>Figura 5.</b> Pilha eletroquímica.	20
<b>Figura 6.</b> Polarização anódica e catódica de um eletrodo (adaptado de Wolyneec, 2003).	26
<b>Figura 7.</b> Perfil de variação da energia livre eletroquímica $G_{el}$ de um metal polarizado anodicamente de $\eta_a$ sendo $\alpha$ o coeficiente de transferência ou de simetria (adaptado de Wolyneec, 2003).	27
<b>Figura 8.</b> Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: $i_a$ é positivo e $i_c$ é negativo. $E_e$ = potencial de equilíbrio (adaptado de Wolyneec, 2003).	30
<b>Figura 9.</b> Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama de densidade de corrente absoluta. $E_c$ = potencial de equilíbrio (adaptado de Wolyneec, 2003).	30
<b>Figura 10.</b> Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama monologarítmico. $E_e$ = potencial de equilíbrio; $i_o$ = densidade de corrente de troca (adaptado de Wolyneec, 2003).	31
<b>Figura 11.</b> Efeito da densidade de corrente de troca $i_o$ sobre as curvas de polarização (adaptado de Wolyneec, 2003).	31
<b>Figura 12.</b> Dispositivo experimental para medição do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.	32
<b>Figura 13.</b> Desenho esquemático mostrando a proteção catódica por meio da transformação da estrutura metálica em cátodo, na célula eletroquímica de corrosão (Byars, 1999).	37
<b>Figura 14.</b> Molécula de inibidor.	40
<b>Figura 15.</b> Filme monomolecular de inibidor.	40
<b>Figura 16.</b> Filme formado por óleo e inibidor.	40
<b>Figura 17.</b> Componentes de um inibidor de corrosão.	41

<b>Figura 18.</b> Molécula de tensoativo.	43
<b>Figura 19.</b> Classificação dos tensoativos de acordo com a natureza iônica.	44
<b>Figura 20.</b> Diferentes tipos de estruturas micelares após a CMC, em meio aquoso (Swarup e Schoof, 1993).	47
<b>Figura 21.</b> Mudanças em algumas propriedades físicas de uma solução aquosa de lauril sulfato de sódio nas proximidades da CMC (Swarup e Schoff, 1993).	47
<b>Figura 22.</b> Representação esquemática de micelas.	48
<b>Figura 23.</b> Diagrama esquemático de uma seção transversal de um poço de petróleo mostrando como a produção de óleo pode ser limitada ao fluxo radial (a) e como este fluxo pode ser aumentado através da introdução de fraturas (Maitland, 2000)	60
<b>Figura 24.</b> Representação esquemática de uma rede micelar formada por agregados longitudinais (Yang, 2002).	61
<b>Figura 25.</b> Célula eletroquímica.	83
<b>Figura 26.</b> Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.	77
<b>Figura 27.</b> Detalhe da instalação em duplicidade de sistemas de injeção de produtos químicos, com tubulações independentes.	79
<b>Figura 28.</b> Detalhe de bombas dosadoras acionadas verticalmente e horizontalmente.	80
<b>Figura 29.</b> Vista da entrada da tubulação de injeção de produtos químicos no oleoduto.	81
<b>Figura 30.</b> CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em meio aquoso a 27 °C.	84
<b>Figura 31.</b> CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em meio aquoso a 60 °C.	84
<b>Figura 32.</b> Determinação da CMC em solução aquosa e salina (0,5 e 1,0 M NaCl) a 27°C.	85
<b>Figura 33.</b> Determinação da CMC em solução aquosa e salina (0,5 e 1,0 M NaCl) a 60°C.	86
<b>Figura 34.</b> Exemplo de uma curva de polarização utilizando 0,2 % de inibidor e 0,5 M de NaCl (27 °C).	89
<b>Figura 35.</b> Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 0,5 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 a 27 °C.	90
<b>Figura 36.</b> Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução	

salina 1,0 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049, a 27 °C.	91
<b>Figura 37.</b> Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 0,5 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 a 60 °C.	100
<b>Figura 38.</b> Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 1,0 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 a 60 °C.	93
<b>Figura 39.</b> Tensão superficial versus concentração de inibidor indicando mudança na proteção pelas moléculas de tensoativo, utilizando solução salina (0,5 M NaCl) a 27°C.	95
<b>Figura 40.</b> Representação esquemática da adsorção do inibidor sobre a superfície do aço.  (a) Adsorção de monômeros a baixas concentrações; (b) Formação de hemimicelas a altas concentrações; (c) Formação de multicamada a concentrações bem superiores.	95
<b>Figura 41.</b> Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 0,5 M a 27 °C.	98
<b>Figura 42.</b> Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 1,0 M a 27 °C.	99
<b>Figura 43.</b> Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 0,5 M a 60 °C.	99
<b>Figura 44.</b> Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 1,0 M a 60 °C.	100

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Marcos de descobertas relacionadas com a compreensão e o controle da corrosão (Roberge, 1999).	07
<b>Tabela 2.</b> Métodos de controle de corrosão usados na produção de óleo e gás (Byars, 1999).	11
<b>Tabela 3.</b> Classificação da corrosão de acordo com Ramanathan (1988).	12
<b>Tabela 4.</b> Resumo dos termos empregados no fenômeno de oxidação-redução (Gentil, 1996).	15
<b>Tabela 5.</b> Potenciais de eletrodo padrão (Byars, 1999).	19
<b>Tabela 6.</b> Eletrodos de referência (Ramanathan, 1988).	22
<b>Tabela 7.</b> Fatores de conversão da taxa de corrosão (Ramanathan, 1988; Gentil, 1996).	35
<b>Tabela 8.</b> Alguns exemplos da aplicação de tensoativos na indústria de petróleo (Schramm e Maragoni, 2000).	55
<b>Tabela 9.</b> Resultados da CMC em água e solução salina a 27 e 60 °C.	87
<b>Tabela 10.</b> Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 0,5 M NaCl a 27 °C e na presença de O <sub>2</sub> .	90
<b>Tabela 11.</b> Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 1,0 M NaCl, a 27 °C, e na presença de O <sub>2</sub> .	91
<b>Tabela 12.</b> Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 0,5 M NaCl a 60 °C e na presença de O <sub>2</sub> .	92
<b>Tabela 13.</b> Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 1,0 M NaCl a 60 °C e na presença de O <sub>2</sub> .	93
<b>Tabela 14.</b> Valores da concentração (C <sub>i</sub> ) e da cobertura superficial (θ) para os experimentos realizados.	98
<b>Tabela 15.</b> Valores da constante de adsorção e da energia livre de adsorção para os experimentos a 27 e 60 °C.	100



## Nomenclatura

$\Gamma$  - quantidade/densidade de adsorção – excesso superficial

$\Delta G$  - variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G^0$  - variação da energia livre de Gibbs padrão

aC - Antes de Cristo

$\alpha$  – coeficiente de transferência ou de simetria

BHL - Balanço Hidrófilo-Lipófilo

$C$  - concentração

$C_f$  - concentração final

$C_i$  - concentração inicial

CMC - Concentração Micelar Crítica

ddp - diferença de potencial

$E$  - potencial de eletrodo; tendência à corrosão (V)

$E_{anodo}$  - potencial de oxidação do anodo (V)

$E_{catodo}$  - potencial de redução do catodo (V)

$E_e$  - potencial equilíbrio (V)

$E$ -pH - gráfico potencial-pH

$F$  - Faraday

$fA$  - fração volumétrica de tensoativo

$fem$  - força eletromotriz

$i_{corr}$  - taxa de corrosão

$i$  – densidade de corrente (A)

$i_a$  – densidade de corrente anódica (A)

$i_c$  – densidade de corrente catódica (A)

ipy - polegadas de penetração por ano

IUPAC - International Union of Pure Applied Chemistry

$K$  - constante de equilíbrio químico

M - molar

mdd - miligramas por decímetro quadrado

mmpy - milímetros por ano

mpy - milésimos de polegada por ano

$n$  ou  $z$  - número de elétrons que participam da reação

$\eta$  – sobretensão ou sobrepotencial (V)

$\eta_a$  – sobretensão ou sobrepotencial anódico (V)

$\eta_c$  – sobretensão ou sobrepotencial catódico (V)

$R$  - constante universal dos gases

$T$  - temperatura absoluta (K)

UV - ultra-violeta

V - volts

$V$  - volume

$W$  - massa de adsorvente

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO GERAL

---

# 1. Introdução Geral

A corrosão, que consiste na deterioração de um material, usualmente um metal, por uma reação química ou eletroquímica com seu ambiente, traz grandes problemas para a indústria do petróleo. É de conhecimento geral que os custos dos produtores de óleo e gás com problemas relacionados à corrosão são elevados, sendo importante ressaltar que este custo vem aumentando devido à perfuração de poços mais profundos, o que acarreta ambientes mais agressivos devido ao aumento da temperatura e à presença de maior quantidade de gases sulfurosos corrosivos.

Segundo Reed e Johnsen (1996), os processos de recuperação, produção e separação de petróleo envolvem a adição de diversas misturas químicas às emulsões óleo-água. Estas misturas químicas são formuladas para agir como inibidores da deposição de minerais, que obstruem as linhas de condução, como inibidores de corrosão, prevenindo a tubulação do ataque da água salgada e gases dissolvidos, como biocidas, para prevenir a degradação biológica do óleo e outros produtos como quebradores de emulsão, que facilitam a separação óleo-água.

O aço carbono é freqüentemente usado na fabricação de tubulações para uso na indústria de petróleo. Muitos problemas de corrosão surgem nestas tubulações devido à agressividade dos líquidos que são conduzidos por eles. Estes líquidos podem ser: petróleo, que contém água e enxofre; água de formação, com alta salinidade; ou água do mar. Porém, todos os tipos de fluidos conduzidos por estas linhas contêm cloretos em altas concentrações e ânions sulfato em uma quantidade considerável. Por esta razão, a injeção de inibidores de corrosão em diferentes locais da tubulação é muito importante.

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. São utilizados nos diversos segmentos da indústria petrolífera, apresentando grande eficiência na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino, na produção, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração.

O combate à corrosão vem assumindo uma importância cada vez maior, o que faz com que o treinamento e a capacitação de pessoal sejam vistos como fator preponderante, uma vez vista que os problemas de corrosão atingem, praticamente, todos os ramos da atividade humana e parte destes problemas poderiam ser contornados ou evitados se os conhecimentos já estabelecidos fossem aplicados.

Por existir, no Território Nacional, companhias que atuam na pesquisa, localização, identificação, desenvolvimento, produção e incorporação de reservas de óleo e gás natural, estudos que visem colaborar com as atividades descritas ou com a preservação das unidades industriais e do meio ambiente tornam-se de relevante importância.

Trabalhos desenvolvidos pelos Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos, e de Eletroquímica e Corrosão, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, têm demonstrado o potencial da equipe na resolução de problemas enfrentados nas áreas de prospecção, produção, refino, armazenamento e transporte na indústria petrolífera.

A eminente preocupação com danos ambientais, perdas de produção e aumento de custos operacionais devido à ocorrência de falhas em oleodutos e o emprego de materiais metálicos em quase todos os setores, principalmente em altas temperaturas, justifica a necessidade de um estudo mais detalhado das principais características envolvidas na corrosão de dutos.

A corrosão interna de dutos da Petrobrás é atualmente monitorada através de: cupons de corrosão, sondas corrosimétricas e medições de espessuras. Sucessivas falhas e problemas ocorridos em dutos de petróleo indicam a necessidade de se conhecer melhor a eficiência dos inibidores aplicados pela companhia. Além disso, tem sido observada uma maior agressividade do meio potencializada pela presença de gases, como o  $O_2$  e o  $CO_2$ , sendo de fundamental importância o conhecimento da ação da corrosão quando na presença destes gases.

Como exposto, a produção de petróleo está associada à presença de impurezas que podem dar origem a sérios problemas operacionais relacionados à corrosão. Esta pesquisa visa avaliar o desempenho de um inibidor de corrosão fílmico (NALCO ENERCEPT™ 99VD049) quando aplicado sobre o aço API5LX Gr X42 levando em consideração a corrosividade do

meio aquoso, avaliando parâmetros como: presença de gases dissolvidos ( $O_2$ ), cloretos e temperatura.

O presente trabalho está dividido em capítulos, onde esta introdução corresponde ao Capítulo I. O Capítulo II trata dos aspectos teóricos e revisão bibliográfica relacionados ao processamento de corrosão, principalmente quando relacionado à indústria de petróleo. Também apresenta dados sobre inibidores e seus mecanismos de proteção. No Capítulo III, que corresponde ao Estado da Arte, são apresentados trabalhos realizados por outros autores, tendo como foco o processo de corrosão na indústria de petróleo. O Capítulo IV traz a metodologia experimental aplicada para o desenvolvimento da pesquisa. No Capítulo V são apresentados e discutidos os resultados obtidos e, finalmente, no Capítulo V encontram-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

---

## **CAPÍTULO 2**

### **ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**Parte I – Corrosão na Indústria de Petróleo**

**Parte II – Tenssoativos como Inibidores de Corrosão**

---

## 2. Aspectos Teóricos

### Parte I – Corrosão na Indústria de Petróleo

#### 2.I.1 – Aspectos gerais sobre corrosão

##### 2.I.1.1 – Introdução

Atualmente a nossa sociedade encontra-se extremamente dependente dos metais. Em transportes, estruturas e ferramentas são usadas grandes quantidades de ferro fundido e aço. Calcula-se hoje, que o primeiro contato com os metais se deu na era neolítica por volta de 6000 a 4000 anos AC com o uso de óxidos vermelhos (de ferro) em corantes para rituais e práticas funerárias, e em decoração e polimento, com o emprego dos minerais azuis e verdes (de cobre) na Mesopotâmia e no Egito.

Em Creta pequenas peças de azurite foram também descobertas em algumas habitações. O ouro, a prata e o cobre foram os primeiros metais a serem descobertos, dado que existiam no seu estado nativo. O ouro estava bem distribuído na superfície da Terra e era muito resistente à corrosão, pelo que o seu brilho atraiu a atenção do Homem Primitivo. Os ornamentos eram uma das múltiplas aplicações deste metal.

Na China por volta de 2000 aC é descoberto um novo metal, o ferro. O primeiro artigo de ferro manufaturado, que data de 1350 aC, era uma lâmina de punhal encontrada no túmulo do faraó Tutankhamon. Este punhal foi encontrado no local de maior importância e destaque do túmulo.

Por volta de 400 aC os Gregos desenvolveram um tratamento térmico denominado revenido, que consistia em aquecer o metal a uma temperatura conveniente tornando-o menos frágil. Com a sua aplicação, melhoraram a produção de pontas de lanças e espadas. Deste modo, o ferro tornou-se cada vez mais importante na vida do Homem e na sua Cultura.

Foi na Índia que se deu início à produção de aço. Este aço foi denominado aço Wootz (processo de carbonização conhecido pelos egípcios antigos) e era obtido a partir da esponja de ferro produzida num alto forno (séc. XIV). Como a temperatura atingida não permitia a fusão do ferro, esta esponja de ferro era trabalhada com um martelo para expelir os resíduos (forjagem); em seguida era colocada entre placas de madeira num cadinho, o qual era isolado



do ar, posto num forno e coberto de carvão vegetal, dando-se assim a absorção de carbono. Após algumas horas de aquecimento do cadinho o metal era forjado até adquirir a forma de barras (Marques e Fernandes, 2003).

O estudo da corrosão vem assumindo uma importância cada vez maior, tendo em vista que os problemas ocasionados por desgaste de materiais podem ocasionar grandes prejuízos, sérios problemas ambientais e, principalmente, risco de vida para as pessoas envolvidas nas operações de perfuração, transporte e refino de petróleo.

A Tabela 1 fornece alguns marcos de descobertas relacionadas com a compreensão e o controle da corrosão, de acordo com Roberge (1999).

Tabela 1. Marcos de descobertas relacionadas com a compreensão e o controle da corrosão (Roberge, 1999).

<b>Data</b>	<b>Marco</b>	<b>Fonte</b>
1675	Origem mecânica da corrosividade e corrosibilidade	Boyle
1763	Corrosão bimetálica	HMS Alarm report
1788	A água se torna alcalina durante a corrosão do ferro	Austin
1791	Galvanização pelo processo eletrolítico (cobre-ferro)	Galvani
1819	Percepção da natureza eletrolítica da corrosão	Thenard
1824	Proteção catódica do Cu por Zn e Fe	Sir Humphrey Davy
1830	Aspecto microestrutural da corrosão (Zn)	De la Rive
1834 - 1840	Relações entre ação química e geração de correntes elétricas	Faraday
1836	Passividade do ferro	Faraday, Schoenbein
1904	Sobrevoltagem do hidrogênio como uma função da corrente	Tafel
1905	O ácido carbônico e outros ácidos não são essenciais para a corrosão do ferro	Dunstan, Jowett, Goulding, Tilden
1907	Ação do oxigênio como estimulador catódico	Walker, Cederholm
1908 - 1910	Compilação da taxa de corrosão em diferentes meios	Heyn, Bauer
1910	Pintura inibidora	Cushman, Gardner
1913	Estudo da cinética de oxidação do tungstênio a altas temperaturas	Langmuir
1916	Correntes de aeração diferencial	Aston
1920 - 1923	Corrosão intergranular (craqueamento de metais devido à ação do tempo)	Moore, Beckinsale
1923	Formação de óxidos a altas temperaturas	Pilling, Bedworth
1924	Corrosão galvânica	Whitman, Russell
1930 - 1931	Diminuição da escala da corrosão interna	Smith
1931 - 1939	Natureza eletroquímica quantitativa da corrosão	Evans
1938	Inibidores anódicos e catódicos	Chyzewski, Evans
1938	Diagramas termodinâmicos E-pH	Pourbaix
1950	Natureza autocatalítica da corrosão em pites	Uhlig
1956	Extrapolação de Tafel para medidas de parâmetros cinéticos	Stern, Geary
1968	Registro do ruído eletroquímico da corrosão	Iverson
1970	Estudo do processo de corrosão espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	Epelboin

Ácidos minerais e soluções de cloreto de sódio são os principais meios causadores de corrosão em instalações industriais, fabricadas a partir de ferro e aço. Em vários casos, a presença de tensoativos como inibidores de corrosão tem reduzido consideravelmente a ação corrosiva no metal (Gentil, 1996). Um exemplo muito importante na indústria de óleos é a corrosão em oleodutos. O óleo transportado ao longo desses oleodutos contém certa quantidade de água, usualmente de alta salinidade, que é originada durante o processo de formação do óleo. Quando esta salmoura entra em contato com a superfície do metal, o processo de corrosão é desencadeado se não houver nenhum tipo de prevenção.

O objetivo desta breve revisão é tornar o leitor deste trabalho apto a compreender o processo de corrosão e, especialmente, como a mesma pode ser controlada na produção de petróleo.

### **2.I.1.2 – Definição**

O conceito de corrosão já é bem estabelecido. Segundo Fontana (1986) a discordância entre autores ocorre apenas no fato desta estar relacionada apenas aos metais ou englobar outros materiais. Os engenheiros de corrosão devem considerar metais e não-metais para a solução de problemas relacionados a este processo.

Gentil (1996) define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, variações químicas e/ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Segundo Byars (1999) o metal mais comum em operações de produção de petróleo é o aço. O ambiente externo à tubulação é formado pelo ar, a água e o solo, e o ambiente interno são os fluidos transportados (óleo, gás e água) e outras substâncias.

A corrosão é uma reação destrutiva e, expondo de forma simplificada, é a reversão do metal refinado ao seu estado natural. Por exemplo, o minério de ferro é o óxido de ferro. O aço é o minério de ferro refinado ou ferro relativamente puro. Quando o aço sofre corrosão volta a formar novamente o óxido de ferro.

De acordo com Fontana (1986) praticamente todos os ambientes são corrosivos em algum grau. Alguns exemplos são: o ar e misturas; água doce, destilada, salina e mineral; atmosfera rural; urbana e industrial; vapor e outros gases (amônia, dióxido de enxofre, gases

combustíveis, etc.); ácidos minerais como o sulfúrico, clorídrico e nítrico; ácidos orgânicos como o naftênico, acético e fórmico; solos; solventes; óleos vegetais e petróleo. Em geral os materiais inorgânicos são mais corrosivos que os orgânicos. A corrosão na indústria de petróleo ocorre principalmente devido à presença de cloreto de sódio, enxofre, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e água do que devido ao óleo, nafta ou gasolina. Altas temperaturas e pressões usualmente envolvem condições mais severas de corrosão. Muitas operações realizadas atualmente não seriam possíveis ou viáveis economicamente sem o uso de materiais resistentes à corrosão.

Segundo Roberge (1999), a corrosão é um processo eletroquímico que se instala quando há a presença de quatro condições: dois metais, ou duas posições no mesmo metal, em diferentes níveis de energia; um ambiente condutor para o movimento iônico (eletrólito) e uma conexão entre o catodo e o anodo para o fluxo da corrente de elétrons. Um dos fatores mais importantes em qualquer processo de corrosão é o ambiente, sendo a caracterização e definição desta variável bastante complexa por haver mudanças com o tempo e condições. É também importante compreender que o ambiente que realmente afeta um metal corresponde aquele na superfície do metal.

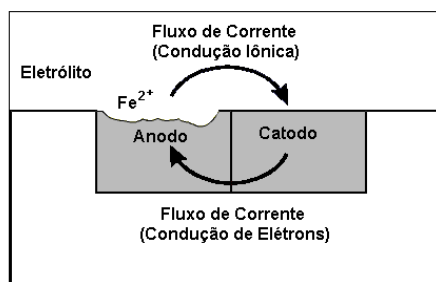


Figura 1. Representação de uma célula de corrosão.

Conforme explicado, uma célula básica de corrosão (Figura 1) possui quatro componentes: um anodo e um catodo conectados por um caminho metálico e em contato com o eletrólito. O anodo e o catodo podem ser diferentes áreas da mesma superfície metálica. O eletrólito é a água em qualquer forma. Se algum item não estiver presente à corrosão não irá acontecer. Se o circuito é interrompido de qualquer forma o processo de corrosão é interrompido (Byars, 1999).

Conforme Cascudo (1997), no mecanismo de corrosão eletroquímica em meio aquoso, pode-se dizer que há formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região anódica, onde se dá a oxidação do metal (região deteriorada, desgastada), e, simultaneamente, na região catódica, há o consumo de todos os elétrons (que foram produzidos no ânodo) e redução dos íons do eletrólito, isto é, a neutralização dos íons de hidrogênio ou a formação de

íons carregados negativamente, como é o caso verificado quando da redução de oxigênio. A combinação entre os produtos das reações anódicas e catódicas gera os produtos de corrosão finais do processo. As áreas anódicas e catódicas não são estáticas, mudando constantemente de posição, conseqüentemente, uma área que é naturalmente anódica pode tornar-se catódica.

Segundo Wolynech (2003), os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismo que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%).
- Oxidação e corrosão quente (8%).
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Entre os parênteses está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se que, de longe, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, de grande incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal.

Atualmente é aceito que os dois primeiros grupos são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos. Já a natureza dos processos que ocorrem nos dois últimos grupos não pode ser precisada, uma vez que os seus mecanismos ainda não foram devidamente estabelecidos.

Muitos métodos de quebra da célula de corrosão estão disponíveis para uso na indústria de petróleo. Os métodos mais comuns de controle de corrosão são listados na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos de controle de corrosão usados na produção de óleo e gás (Byars, 1999).

Método	Aplicação
<b>Proteção catódica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Externamente, para proteger tubulações enterradas ou submersas e equipamentos.</li> <li>- Internamente, para proteger a parte molhada de tanques e vasos.</li> </ul>
<b>Revestimento</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Externamente, como camadas protetoras da ação atmosférica e proteção de tubulações.</li> <li>- Internamente, em tubos de produção, oleodutos e tanques.</li> </ul>
<b>Inibidores de corrosão</b>	- Internamente, em poços, linhas de escoamento e sistemas com água.
<b>Materiais resistentes à corrosão</b>	- Tanto metais (como o aço inoxidável) como não-metais (como plástico e fibra de vidro)
<b>Controle do ambiente corrosivo</b>	- Internamente: desidratação, desaeração, controle de sólidos, operações livres de oxigênio, controle microbiológico, etc.

### 2.1.1.3 - Classificação e tipos de corrosão

A corrosão tem sido classificada de muitas formas. Um método divide a corrosão em alta temperatura e baixa temperatura. Outro separa a corrosão em combinação direta (ou oxidação) e corrosão eletroquímica. A classificação preferida por Fontana (1986) divide em corrosão molhada (*wet corrosion*) e corrosão a seco (*dry corrosion*).

A corrosão molhada ocorre quando um líquido está presente. Isto usualmente envolve uma solução aquosa ou eletrólitos e, sem dúvidas, abrange a grande maioria dos processos de corrosão.

A corrosão seca ocorre na ausência de uma fase líquida ou abaixo do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os meios corroentes. A corrosão seca ocorre quase sempre em altas temperaturas.

Segundo Ramanathan (1988), as diferentes formas de corrosão podem ser classificadas de acordo com o meio, a causa de ataque, o produto de corrosão, os fatores mecânicos, a localização do ataque e a cinética. Esta classificação pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação da corrosão de acordo com Ramanathan (1988).

<b>CLASSIFICAÇÃO BASEADA</b>	<b>TIPO DE CORROSÃO</b>
<b>No meio</b>	Atmosférica Pela água do mar Subterrânea Por metal fundido Por sal fundido Por gases de escape de produto de combustão Bacteriológica Termogalvânica Por corrente extraviada Por célula de concentração Sob tensão Por atrito Erosão
<b>Na causa do ataque</b>	Em frestas Corrosão bimetálica Por colisão Por célula de concentração Formação de trincas Corrosão-erosão
<b>No produto da corrosão (natureza do produto)</b>	Corrosão tubercular Oxidação superficial do ferro Escamação Formação de manchas por oxidação superficial Esfoliação
<b>No produto da corrosão (composição do produto)</b>	Óxido (oxidação) Sulfeto (sulfuração) Nitretos (nitretação) Carboneto (carbonetação) Haletos, boretos, hidretos, nitratos, sulfatos, carbonatos, etc (ainda não denominados)
<b>Em fatores mecânicos</b>	Sob tensão Sob fadiga Por atrito Corrosão-erosão
<b>Pela localização do ataque</b>	Intergranular Transgranular Interdentritica Uniforme Por pite Seletiva Interna Cavitação Fragilização cáustica
<b>Pela cinética</b>	Linear Parabólica Logarítmica Catastrófica

É conveniente classificar a corrosão através das formas nas quais ela se manifesta, baseando-se esta classificação na aparência que o metal corroído apresenta, cada forma podendo ser identificada por mera observação visual (Fontana, 1986; Gentil, 1996).

Em muitos casos o olho nu é suficiente, mas em alguns casos a ampliação é útil ou requerida. Informações valiosas para a solução de problemas de corrosão podem sempre ser

obtidas através da observação cuidadosa dos espécimes-teste corroídos ou equipamentos com falhas. O exame antes da limpeza é particularmente desejável.

Gentil (1996) classifica a corrosão em 12 formas (Figura 2), a saber:

- (1) Alveolar – a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- (2) Uniforme - a corrosão se processa em toda a superfície metálica ocasionando perda uniforme de espessura. Alguns autores a chamam de corrosão generalizada, termo não apropriado por não ser restrito somente a este tipo de corrosão, englobando também a corrosão por pites ou alveolar generalizadas.
- (3) Por placas – a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.
- (4) Puntiforme ou por pite – a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro.
- (5) Intergranular – a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.
- (6) Intragranular – a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante.
- (7) Filiforme – a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois se admiti que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, daí a repulsão. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.
- (8) Esfoliação – a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados ou achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao esforço mecânico, em plaquetas alongadas. O produto da corrosão, volumoso, ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem a ação corrosiva e, como conseqüência, ocorre a desintegração do material em forma de placas paralelas à superfície.

- (9) Corrosão gráfitica – a corrosão se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta. Observa-se que a área corroída fica com aspecto escuro, característico da grafite, e esta pode ser facilmente retirada com espátula.
- (10) Dezincificação – é a corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco (latões), observando-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica coloração amarela dos latões. Admite-se que ocorre uma corrosão preferencial do zinco, restando o cobre com sua característica cor avermelhada.
- (11) Empolamento pelo hidrogênio – o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e em regiões com descontinuidades, com inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular,  $H_2$ , exercendo pressão e originando a formação de bolhas, daí o nome empolamento.
- (12) Em torno de cordão de solda – forma de corrosão que se observa em torno de cordão de solda, aparecendo sob a forma esquematizada na Figura 2.

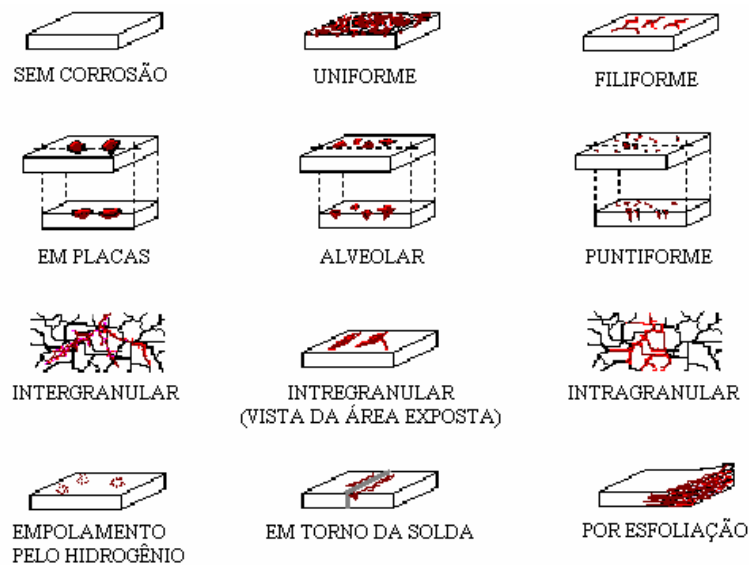


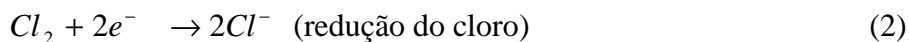
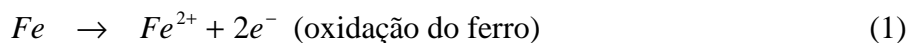
Figura 2. Representação esquemática das formas de corrosão (Gentil, 1996).

#### 2.I.1.4 – Reações de redução e oxidação

De acordo com Gentil (1996) oxidação é o ganho de oxigênio por uma substância e redução é a retirada de oxigênio de uma substância. No processo de oxidação a espécie



química perde elétrons enquanto na redução há o ganho de elétrons pela espécie química, como exemplificado pelas reações seguintes:



Segundo Ramanathan (1988) o termo oxidação não é necessariamente associado a oxigênio. Em uma reação de oxi-redução, a substância que se oxida é denominada elemento redutor ou agente redutor e a substância que se reduz é denominada elemento oxidante ou agente oxidante. A Tabela 4 mostra um resumo dos termos empregados.

Tabela 4. Resumo dos termos empregados no fenômeno de oxi-redução (Gentil, 1996).

TERMO	NÚMERO DE OXIDAÇÃO	ELÉTRONS
Oxidação	Aumenta	Perda
Redução	Diminui	Ganho
Agente oxidante	Diminui	Receptor
Agente redutor	Aumenta	Doador
Elemento oxidante	Diminui	Receptor

### 2.1.1.5 – Reações de corrosão

Como exposto anteriormente, a corrosão é uma reação eletroquímica. Para que o processo ocorra faz-se necessário a presença de um anodo, um catodo, um meio eletrolítico e um dispositivo metálico. Nas instalações de produção de óleo e gás, o eletrólito é a água (ou fluidos e sólidos contendo a água) e os meios metálicos são tubos ou equipamentos em aço (Roberge, 1999).

Para que a corrente flua durante o processo de corrosão deve existir uma força motriz, ou uma fonte de voltagem, e um circuito elétrico completo. A fonte de voltagem no processo de corrosão é a energia acumulada pelo metal. Os íons metálicos entram na solução nas áreas anódicas em uma quantidade quimicamente equivalente às reações nas áreas catódicas (Figura 3).

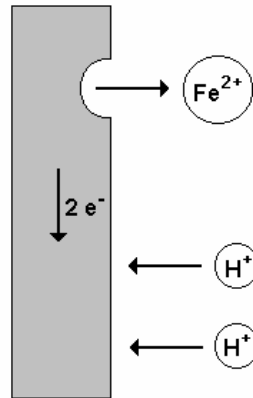


Figura 3. Modelo simplificado descrevendo a natureza eletroquímica do processo de corrosão (Roberge, 1999).

Quando um metal dissolve, o átomo metálico perde elétrons, passando à solução como íon metálico. A reação química para ligas contendo ferro é dada por:



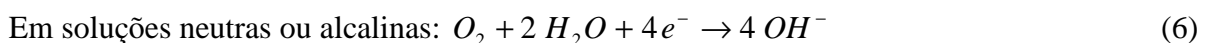
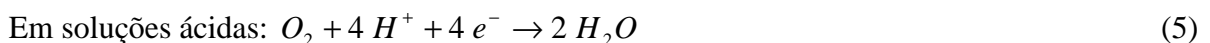
(átomo de ferro → íon ferro + elétrons)

O catodo é a área da superfície metálica que não dissolve. Os elétrons do anodo deslocam-se para a área catódica, onde reagem com os íons da água que possuem carga positiva. Em soluções desaeradas a reação catódica é dada por:



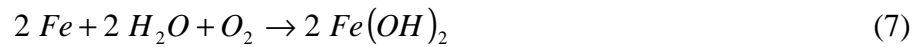
(íons hidrogênio + elétrons → gás hidrogênio)

Se o oxigênio está presente, duas outras reações podem ocorrer:



O oxigênio dissolvido reage com os átomos de hidrogênio adsorvidos aleatoriamente na superfície do ferro (Eq. 5), independente da presença ou ausência de impurezas no metal. A reação de oxidação procede tão rapidamente quanto o oxigênio atinge a superfície metálica.

Através da adição das Eq. (3) a (5), fazendo uso da reação  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , tem-se a Equação (7):



O óxido de ferro hidroso ( $FeO.nH_2O$ ) ou o hidróxido ferroso [ $Fe(OH)_2$ ] compõe a camada que se opõe à difusão próxima a superfície do ferro através da qual o  $O_2$  deve difundir. O pH de uma solução de  $Fe(OH)_2$  saturada é aproximadamente igual a 9,5, o que faz com que a superfície do ferro que está sendo corroída em água pura aerada seja sempre alcalina. A cor do  $Fe(OH)_2$ , embora branca quando a substância é pura, é normalmente verde ou preto-esverdeada devido a incipiente oxidação pelo ar. Na superfície exterior do filme óxido, o acesso ao oxigênio dissolvido converte o óxido ferroso a óxido férrico hidroso ou hidróxido férrico, de acordo com:



O óxido férrico hidroso é laranja a vermelho-amarronzado, como a maioria das ferrugens usuais. Ele existe como  $\alpha Fe_2O_3$  não magnético ou como  $Fe_2O_3$  magnético, a forma  $\alpha$  tendo a maior energia livre negativa da formação (maior estabilidade termodinâmica). O  $Fe(OH)_3$  saturado tem pH aproximadamente neutro. A ferrita ferrosa hidrosa magnética,  $FeO_4.nH_2O$ , sempre forma uma camada intermediária preta entre o hidroso  $Fe_2O_3$  e o  $FeO$ . Conseqüentemente, os filmes de ferrugem normalmente consistem de três camadas de óxido de ferro em diferentes estados de oxidação. É importante ter em mente que o efeito do oxigênio e de solventes oxidantes na taxa de corrosão depende do metal e do ambiente em que este está exposto (Byars, 1999).

#### 2.I.1.6 - Potencial de corrosão

De acordo com Wolyneec (2003), quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação de dissolução do metal, com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação

de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada **dupla camada**. A estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica (West, 1970) é indicada na Figura 4:

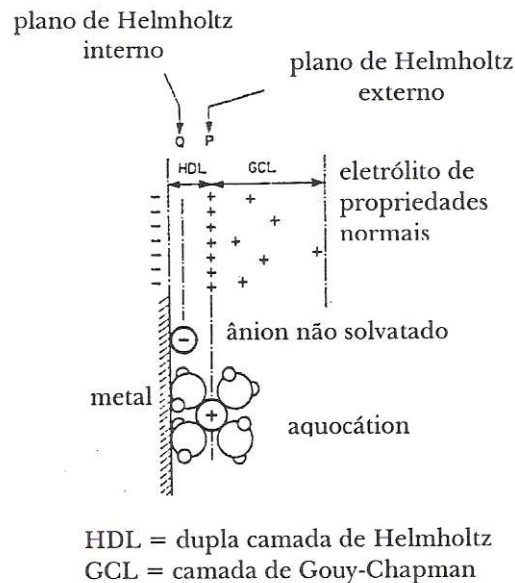


Figura 4. Estrutura da dupla camada elétrica (West, 1970).

Nota-se nesta configuração (Figura 4) a presença da dupla **camada de Helmholtz**, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como **camada de Gouy-Chapman**, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrão (1  $\mu\text{m}$ ). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamada de **plano de Helmholtz externo**, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados (sem a bainha de solvatação) ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o **plano de Helmholtz interno**. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, quais outros íons além de  $\text{Me}^{z+}$  estão presentes e em qual quantidade, e outros.

Um metal que forma uma dupla camada é chamado de **eletrodo**.

Eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha a ele. O potencial de um metal em uma solução é relacionado com a energia liberada ou cedida quando o mesmo é corroído, sendo este conhecido como **potencial de corrosão**.

Segundo Ramanathan (1988), quando dois metais, como o zinco e o cobre, são imersos em uma solução aquosa de cloreto de sódio e são ligados externamente, uma corrente elétrica flui entre os dois metais. A voltagem entre os eletrodos pode ser medida com a ajuda de um voltímetro. Esta voltagem é a diferença dos potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito. O conjunto de dois eletrodos e um eletrólito é denominado **célula de corrosão**. O

anodo e o catodo, também conhecidos como eletrodos, podem ser constituídos de dois metais diferentes ou áreas diferentes do mesmo metal.

O potencial de um metal em uma solução somente pode ser medido com relação a um padrão. O padrão básico usado para medir os potenciais dos metais em soluções aquosas é uma meia-célula representada por um eletrodo de platina platinizada, imerso em uma solução contendo uma concentração definida de íons hidrogênio, sobre o qual o gás de hidrogênio é borbulhado. A outra meia-célula é um metal puro (metal que se deseja conhecer o potencial) em uma solução de 1 M de seus íons. Se o potencial do eletrodo de platina, sob as condições descritas, é arbitrariamente assumido como sendo zero, o potencial de todos os metais em suas soluções apropriadas pode ser medido e tabelado. Este potencial medido é conhecido como potencial padrão ou potencial de eletrodo padrão. A IUPAC eliminou o termo potencial de oxidação, devendo sempre ser usada a expressão *potencial de redução* (Ramanatham, 1988).

A Tabela 5 mostra a quantidade de energia requerida para diferentes metais para que o processo de corrosão venha a ocorrer, dando a possibilidade de uma reação ocorrer, mas não informando quanto à velocidade desta reação.

Tabela 5. Potenciais de eletrodo padrão (Byars, 1999).

Mais energia requerida para purificar	Metal	Potencial de Redução $E^o$ (volts – 25 °C)	Maior tendência a corroer
	Menos energia requerida para purificar	magnésio	
alumínio		-1,66	
zinco		-0,76	
ferro		-0,44	
estanho		-0,14	
chumbo		-0,13	
hidrogênio		0,00	
cobre		+0,34 a +0,52	
prata		+0,80	
platina		+1,20	
ouro		+1,50 a +1,68	

### 2.I.1.7 - Pilha Eletroquímica

No estudo da corrosão as pilhas eletroquímicas são de grande importância. Em uma pilha (Figura 5) um eletrodo é denominado **anodo** quando nele ocorre uma reação de oxidação. No anodo ocorre:

- aumento do número de elétrons livres na fase metálica;
- aumento da concentração dos íons do metal na solução em torno dele (anólito);
- aumento do número de íons em estado de oxidação mais elevado na solução em torno dele;
- diminuição da massa do eletrodo (corrosão).

O eletrodo é denominado **catodo** quando ocorre uma reação de redução no eletrólito que o envolve. No catodo ocorre:

- diminuição do número de elétrons na fase metálica;
- diminuição do número de íons do metal na solução em torno dele (católito);
- aumento do número de íons em estado de oxidação menos elevado na solução em torno dele;
- aumento da massa do catodo.

Para que o processo de corrosão ocorra faz-se necessário um anodo, um catodo, um meio eletrolítico e um circuito metálico, que consiste em uma ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo. Retirando-se um destes elementos elimina-se a pilha e, conseqüentemente, diminui-se a possibilidade de corrosão (Posadas, 1980).

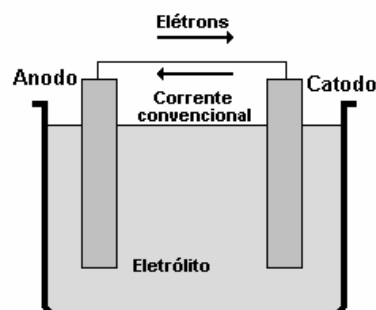


Figura 5. Pilha eletroquímica.

Considerando o sentido convencional, o catodo é o elemento negativo (-) e o anodo positivo (+). O catodo constitui a estrutura metálica que se deseja proteger. Evidentemente pode-se remover o catodo, a ligação metálica ou o eletrólito para que a pilha seja eliminada, diminuindo a possibilidade de corrosão.

Em uma pilha, a **força eletromotriz (*fem*)**, segundo a convenção de sinais da IUPAC, é dada por:

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad (9)$$

onde  $E_{catodo}$  e  $E_{anodo}$  são os potenciais de redução dos eletrodos.

Como as pilhas de corrosão estão sempre em curto-circuito, alguns autores acham que não existe muito sentido falar-se em força eletromotriz. Assim, em lugar de ***fem***, utiliza-se o termo **tendência à corrosão**, designado por  $\varepsilon$ , e definido como na Equação (9), ou seja,  $E_{catodo} - E_{anodo}$ .

O valor da tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência de corrosão. Assim:

- Se  $\varepsilon \leq 0$  então não ocorre corrosão.
- Se  $\varepsilon > 0$  então poderá ocorrer corrosão.

A última condição não assegura a ocorrência da corrosão, mas apenas a possibilidade. De fato, metais que se encontram passivados, apesar de apresentarem  $\varepsilon > 0$ , não sofrem praticamente corrosão.

O **potencial de eletrodo** é definido como a diferença de potencial (ddp) entre o metal e o eletrólito, através da dupla camada elétrica. A medida do valor absoluto da ddp é inviável, pois implicará na imersão de um terminal metálico dentro da solução que irá dar origem a um eletrodo, criando uma nova interface e, por consequência, uma nova ddp. A medida da ddp é realizada através de um **eletrodo de referência**. O eletrodo de referência normal de hidrogênio tem seu uso em laboratório e, devido às dificuldades de usá-lo em atividades de campo, foram desenvolvidos outros eletrodos de referência conforme a Tabela 6, com os potenciais referidos ao eletrodo normal de hidrogênio (Ramanatham, 1988):

Tabela 6. Eletrodos de referência (Ramanathan, 1988).

NOME	COMPOSIÇÃO	ddp	USO
Calomel saturado	Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   KCl	0,2415 V	laboratório
Prata-cloreto de prata	Ag, AgCl   KCl	0,2224 V	água salgada
Cobre-sulfato de cobre saturado	Cu   CuSO <sub>4</sub> , Cu <sup>2+</sup>	0,3180 V	solo

Na prática, segundo Wolynech (2003), devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência *secundários*, tais como:

- **Eletrodo de calomelano**, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V, a 25°C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.

- **Eletrodo de prata-cloreto de prata**, o qual consiste de prata revestida de AgCl. Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloretos na solução. Uma outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (por exemplo, um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,2225 V, a 25 °C.

- **Eletrodo de cobre-sulfato de cobre**, o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfeto de cobre. É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os gasodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,318 V, a 25 °C.

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo for dependente de uma única reação eletroquímica e se esse eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, então, essa reação atingirá numa fração de segundo o equilíbrio. Um eletrodo nessas condições estará em *equilíbrio* e o seu potencial de eletrodo é designado como potencial de *equilíbrio* ou *potencial reversível*.



### 2.I.1.8 - Equação de Nernst

Segundo Ramanathan (1988) a tendência de uma reação ocorrer é dada pela variação de energia livre. Devido à natureza eletroquímica da corrosão, a tendência de um metal corroer pode ser expressa através da medida da força eletromotriz (*fem.*) das células de corrosão. Desde que a energia elétrica é expressa como o produto de Volts por Coulombs, ou seja, Joules, a relação entre a variação da energia expressa em Joules e a *fem* (*E*), em Volts, é definida por:

$$\Delta G = - n F E \quad (10)$$

onde:

*n* – número de elétrons que participam da reação

*F* – Faraday (96.500 Coulombs).

Pela Equação (10) fica claro que quanto maior *E* maior a tendência para que a reação de corrosão ocorra. Na reação de corrosão generalizada tem-se:



em que *a* moles do reagente *A* (metal) reagem com *b* moles do reagente *B* (meio) para formar *c* e *d* moles dos produtos *C* e *D*, respectivamente. O cálculo de  $\Delta G$  e *E* será facilitado se um conjunto de condições padronizadas puderem ser definidas e referidas como estado padrão, por exemplo: metal puro, 25 °C, pressão do gás de 1 atm, solução 1 molar, etc.. Se os reagentes e produtos da Eq. (11) estiverem em seus estados-padrão, o  $\Delta G$  da reação será chamado de variação de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ). Esta quantidade termodinâmica é relacionada com a constante de equilíbrio químico *K* através da relação:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (12)$$

em que *R* é a constante universal dos gases, *T* é a temperatura absoluta e *K* é definido como:

$$K = \frac{[Pr odutos]}{[Re agentes]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (13)$$

Os colchetes representam concentrações ou pressões (mais precisamente, a atividade dos produtos e reagentes deveria ser usada, o que está relacionado com a concentração através de um coeficiente de atividade). Quando a reação envolve reagentes e produtos fora do estado padrão, a variação de energia livre é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln Q \quad (14)$$

onde  $Q$  é a razão entre a concentração dos produtos e a dos reagentes fora dos seus estados padrão. De acordo com a Eq. (10) obtém-se que:

$$\Delta G^0 = - n F E^0 \quad (15)$$

onde  $E^0$  é a *fem* quando reagentes e produtos estão no estado padrão. Correspondentemente, a Eq. (14) pode ser expressa como:

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln Q \quad (16)$$

ou

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Pr odutos]}{[Re agentes]} \quad (17)$$

ou

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]} \quad (18)$$

onde:

$E$  = potencial de eletrodo de equilíbrio (V);

$E^0$  = potencial de eletrodo de equilíbrio padrão(V);

$R$  = constante universal dos gases (J/k.mol), com  $R = 8,314$  J/k.mol;

$T$  = temperatura absoluta (K);

$n$  = número de elétrons envolvidos no processo;

$F$  = constante de Faraday com  $F = 96.500$  coulombs;

$[Me^{z+}]$  = concentração molar do íon  $Me^{z+}$ ;

$[Me]$  = concentração do metal,  $[Me] = 1$ .

Admitindo a temperatura 25 °C (298,2 K) e convertendo o logaritmo neperiano para logaritmo na base 10, tem-se finalmente:

$$E = E^o + \frac{0,0592}{n} \lg \left[ \frac{Me^{n+}}{Me} \right] \quad (19)$$

Esta é a equação de Nernst que expressa a fem. exata de uma reação em termos das atividades dos produtos e reagentes. Esta equação possibilita o cálculo de qualquer potencial de equilíbrio (em condições não padronizadas), desde que sejam conhecidos os potenciais de eletrodo padrão ( $E^o$ ) (Bard e Faulkner, 1980; Gentil, 1996; Ramanathan, 1988).

### 2.1.1.9 – Eletroquímica Cinética – Sobretensão e Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede com a mesma velocidade  $i_o$  (densidade de corrente de troca), tanto no sentido de oxidação como no sentido de redução, através dessa camada, estabelecendo um potencial de equilíbrio  $E_e$  característico da reação. A imposição de um potencial externo altera o potencial de equilíbrio e se diz que o eletrodo sofreu uma **polarização**. A medida da polarização em relação ao potencial de equilíbrio é chamada **sobretensão** ou **sobrepotencial**, designado pela letra  $\eta$ . Se  $E$  é o potencial resultante da polarização, então:

$$\eta = E - E_e \quad (20)$$

Se  $\eta$  for positivo tem-se uma **polarização anódica** (**sobretensão anódica**  $\eta_a$ ), se  $\eta$  for negativo tem-se uma **polarização catódica** (**sobretensão catódica**  $\eta_c$ ). Os dois tipos de polarização estão indicados na Figura 6 que é uma representação do eixo dos potenciais de eletrodo  $E$ :

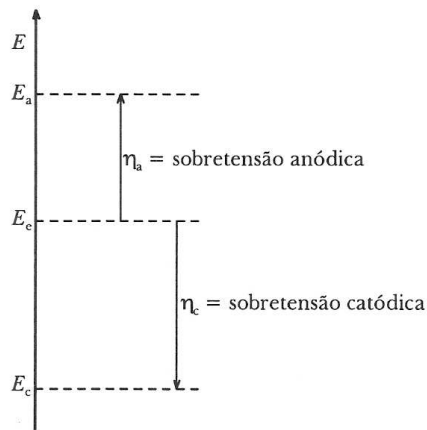


Figura 6. Polarização anódica e catódica de um eletrodo (adaptado de Wolyneec, 2003).

Os termos sobretensão e polarização se confundem, um assumindo o significado do outro.

Para as considerações que se seguem vamos utilizar o eletrodo cuja dupla camada elétrica está esquematizada na Figura 4.

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. A densidade de corrente  $i$  ( $i_a$  densidade de corrente anódica ou  $i_c$  densidade de corrente catódica) varia com a sobretensão  $\eta$  ( $\eta_a$  sobretensão anódica ou  $\eta_c$  sobretensão catódica).

De acordo com Wolyneec (2003), quando ocorre uma polarização, a configuração da variação livre eletroquímica na interface metal-solução, corresponde às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico. Essa alteração está ilustrada na Figura 7 a seguir, para um caso de polarização anódica:

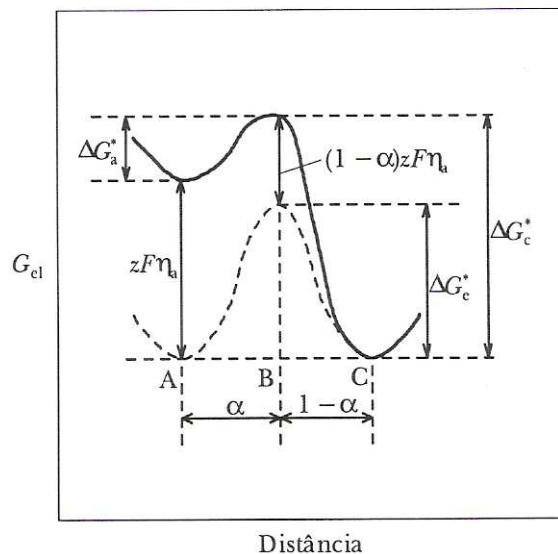


Figura 7. Perfil de variação da energia livre eletroquímica  $G_{el}$  de um metal polarizado anodicamente de  $\eta_a$  sendo  $\alpha$  o coeficiente de transferência ou de simetria (adaptado de Wolyneec, 2003).

Nessa figura a linha tracejada ilustra a situação de equilíbrio. Observa-se que o pico da barreira energética ocorre dentro da dupla camada elétrica a uma fração de distância  $\alpha$  a partir da superfície metálica. Esta fração  $\alpha$  é designada como coeficiente de transferência ou de simetria e é igual a distância AB do pico da barreira à superfície do metal e a distância AC dos íons mais próximos dentro da dupla camada à superfície do metal. AC é na realidade a distância entre o plano de Helmholtz externo e o metal.

Ainda com relação à Figura 7, a nova configuração, resultante da aplicação de uma sobretensão  $\eta_a$ , é indicada nesta figura com a linha cheia. Verifica-se que, com isso, o nível da energia livre eletroquímica na superfície do metal sofre um acréscimo de  $zF\eta_a$ , enquanto no plano de Helmholtz externo ele permanece inalterado. Entre esses extremos, o acréscimo energético com relação à curva tracejada é uma fração de  $zF\eta_a$  proporcional à distância da superfície do metal. Assim no ponto B, esse acréscimo será  $(1-\alpha)zF\eta_a$ .

Ainda conforme Wolyneec (2003), a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ) é dada por:

$$i = i_o \left[ \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (21)$$

A Equação (21) é conhecida como *equação geral da cinética do eletrodo*, também conhecida como *Equação de Butler-Volmer*. Ela não permite que  $\eta$  seja expresso em função de  $i$ . Esta equação pode ser simplificada em valores superiores a 0,03 volts, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível com relação ao outro. Quando  $\eta_a > 0,03$  volts, o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro (o valor da primeira exponencial cresce com  $\eta_a$  enquanto que a segunda decresce) e a Equação (21) reduz-se a:

$$i_a = i_o \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad , \quad (22)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad , \quad (23)$$

com

$$b_a = \frac{2,303 RT}{\alpha z F} \quad . \quad (24)$$

Do mesmo modo, para o catodo, quando  $\eta_c < -0,03$  volts, o primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo e a Equação (21) reduz-se a:

$$i_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_o} \quad , \quad (25)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad , \quad (26)$$

com

$$b_c = - \frac{2,303 R T}{(1 - \alpha) z F} \quad , \quad (27)$$

As equações (23) e (26) podem ser apresentadas de uma única forma:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_o} \quad , \quad (28)$$

que é a *equação de Tafel*. Os coeficientes  $b_a$  e  $b_c$  são chamados de declives de *Tafel anódico* e *catódico*, respectivamente.

Uma outra maneira de escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i \quad , \quad (29)$$

com 
$$a = -b \log i_o \quad . \quad (30)$$

A forma da Equação (28) é mais conveniente quando se faz a representação gráfica da polarização e, também, na avaliação da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: quanto maior o valor o valor de  $i_o$ , menor será o valor de  $\eta$  para uma dada corrente  $i$ .

A Equação geral (21) e, em consequência, a própria equação de Tafel derivam da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão por que a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de *sobretensão de ativação* (representada por  $\eta^A$ ), e a correspondente *polarização de ativação*.

### 2.I.1.10 – Curvas de Polarização

A representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo ( $E$ ) *versus* densidade de corrente  $i$  dá uma visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente. As curvas obtidas são chamadas *curvas de polarização*. A Figura 8 mostra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, ou seja,  $i_a$  assume valores positivos e  $i_c$ , valores negativos. No potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) a densidade de corrente  $i$  assume o valor nulo.

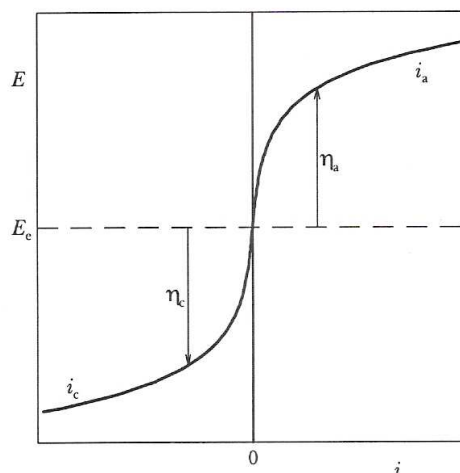


Figura 8. Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos:  $i_a$  é positivo e  $i_c$  é negativo.  $E_e$  = potencial de equilíbrio (adaptado de Wolyneç, 2003).

É comum representar as densidades de corrente em valor absoluto, neste caso, têm-se as curvas de polarização como mostradas na Figura 9 a seguir:

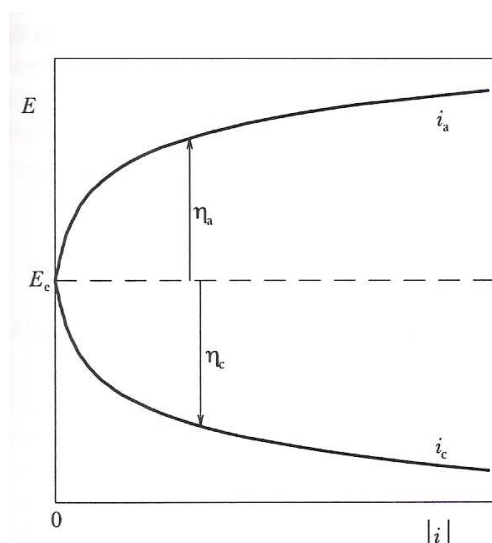


Figura 9. Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama de densidade de corrente absoluta.  $E_e$  = potencial de equilíbrio (adaptado de Wolyneç, 2003).

Conforme lembra Wolyneç (2003), a equação de Tafel é de natureza logarítmica, sendo mais conveniente apresentar as curvas de polarização num diagrama  $E$  vs  $\log|i|$  (Figura 10). A vantagem desse diagrama está em que parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca  $i_o$  é o intercepto das retas com o eixo de  $\log|i|$  passando pelo potencial de equilíbrio  $E_e$  ( $\eta = 0$  para  $i = i_o$ ).



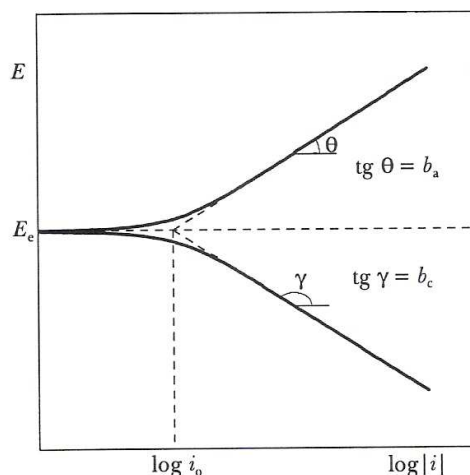


Figura 10. Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama monologarítmico.  $E_e$  = potencial de equilíbrio;  $i_o$  = densidade de corrente de troca (adaptado de Wolyneq, 2003).

É conveniente lembrar que a equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores a aproximadamente 0,03 volts. Para sobretensões (em valor absoluto) inferiores a esse valor, é válida somente a equação geral da cinética de eletrodo (Equação 21) e, conforme a Figura 10, as curvas de polarização neste trecho de potenciais de eletrodo tendem assintoticamente para o potencial de equilíbrio  $E_e$  à medida que a densidade de corrente  $i$  tende a zero.

Na Figura 11, estão indicadas curvas de polarização catódicas para uma dada reação, porém com valores  $i_o$  diferentes. Nota-se que, para uma mesma densidade de corrente  $i'$ , a polarização para  $i_o$  pequeno ( $\eta_1$ ) é maior do que para um  $i_o$  grande ( $\eta_2$ ). Quando, para uma dada reação, ocorre um aumento no valor de  $i_o$  com a conseqüente alteração nas curvas de polarização conforme indica na Figura 11, tem-se a chamada **despolarização**.

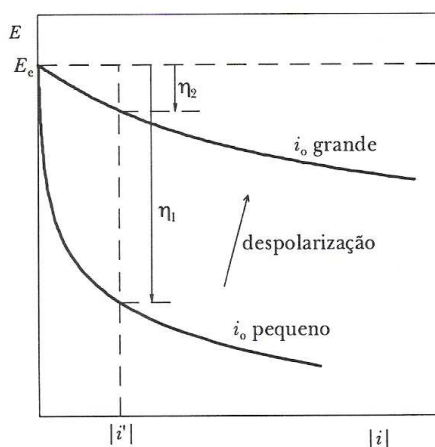


Figura 11. Efeito da densidade de corrente de troca  $i_o$  sobre as curvas de polarização (adaptado de Wolyneq, 2003).

O potencial de corrosão eletroquímico é um parâmetro de fácil determinação experimental. O dispositivo da Figura 12 é utilizado para medir diretamente o potencial do metal (eletrodo de trabalho) com relação a um eletrodo de referência. Desse sistema obtemos a *medida de potencial em circuito aberto*. Vemos que os terminais dos dois eletrodos são ligados a um multímetro para a medição do potencial de corrosão. Um registrador pode ser ligado a um multímetro para monitorar o potencial de corrosão ao longo do tempo.

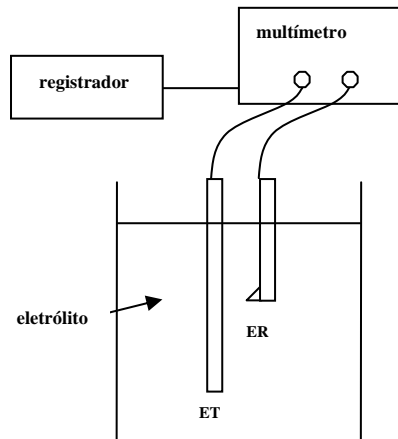


Figura 12. Dispositivo experimental para medição do potencial de corrosão.

ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.

No sistema acima, caso o metal não sofra corrosão, o potencial medido é o próprio potencial de equilíbrio.

Para o levantamento das curvas de polarização experimentais, necessitamos conhecer o comportamento do eletrodo em potenciais diferentes do potencial de corrosão (ou de equilíbrio). Para impor experimentalmente um eletrodo a um potencial de eletrodo diferente do de corrosão, usamos uma fonte externa de potencial chamada *potenciostato*. Os potenciais são medidos em relação a um eletrodo de referência em células eletroquímicas que serão melhor detalhadas na descrição do procedimento experimental. Potenciostatos modernos são ligados a microcomputadores que através de software registram as curvas de polarização experimentais.

Existem dois métodos para a obtenção das curvas de polarização experimental: o método potenciostático e o método potenciocinético ou potenciodinâmico.

No método potenciostático aplicam-se valores crescentes (ou decrescentes), ao potencial de eletrodo, e em cada valor de  $E$  determina-se a correspondente variação da densidade de corrente.

No método potenciocinético, ocorre continuamente a variação do potencial do eletrodo, e registra-se, também de forma contínua, a variação da densidade de corrente. Neste método, cada potenciostato tem sua velocidade e varrimento expresso em mV/min.

No nosso experimento usamos o método potenciocinético para o levantamento das curvas de polarização experimentais.

#### **2.1.1.11 – O efeito do O<sub>2</sub> na corrosão**

A corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, isto é, teor elevado de H<sup>+</sup> e quanto maior a concentração de oxigênio no meio corrosivo.

O oxigênio pode ser considerado, em alguns casos, um fator de controle nos processos corrosivos, podendo-se citar, para fins comparativos, como visto a seguir.

O oxigênio pode comportar-se como acelerador do processo eletroquímico de corrosão. Verifica-se que, em soluções não aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. No caso do meio não-aerado, o hidrogênio pode ficar adsorvido na superfície do catodo, polarizando a pilha formada com conseqüente redução do processo corrosivo. Entretanto, no caso do meio aerado, tem-se a presença de oxigênio, ocorrendo a sua redução e não se tendo a polarização pelo hidrogênio e sim aceleração do processo corrosivo.

O oxigênio não funciona somente como estimulador de corrosão, podendo agir até como protetor, pois é capaz de reagir diretamente com a superfície do metal formando camada de óxido protetor como, por exemplo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, que retardará o contato do material com o meio corrosivo, e pode formar uma película de oxigênio adsorvida sobre o material metálico, tornando o metal passivo. Assim, se o oxigênio puder ser rápida e uniformemente fornecido a uma superfície metálica, é possível reparar fraturas que ocorram na película, diminuindo-se assim a velocidade de corrosão: daí ser usado para manter passivados os aços inoxidáveis, devido à formação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Esses fatos poderiam sugerir o emprego de altas pressões parciais de oxigênio para diminuir a velocidade de corrosão, mas deve-se levar em consideração outros fatores que limitam e podem anular esse efeito protetor como, por exemplo, altas temperaturas, presença de íons halogenetos e natureza do metal. O cobre, por exemplo, tem uma velocidade de corrosão lenta em presença de ácidos não-oxidantes, mas em presença de oxigênio este vai funcionar como estimulador de corrosão, pois oxidando o cobre permite que ele seja atacado até pelos ácidos não-oxidantes, como HCl diluído.

Sistemas operacionais relacionados à perfuração de poços de petróleo estão de frente com o problema de corrosão, devido à presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  e água juntamente com o gás natural e o óleo, durante a extração (Ferreira, 1998). A corrosão causada pela presença do  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  é um processo complexo, caracterizado por perdas de peças metálicas com corrosão por pites em sistemas de transporte por oleodutos e gasodutos e equipamentos relacionados.

#### **2.I.1.12 - Unidades de Corrosão**

Embora medidas de perda de massa e penetração não tenham sido realizadas neste trabalho, este item foi introduzido apenas com intuito informativo. Segundo Ramanathan (1988), as taxas de corrosão podem ser dadas em diversas formas de unidades. As duas classes principais de unidades são:

- 1- Perda de massa por unidade de área e por unidade de tempo, dada por miligramas por decímetro quadrado por dia, “mdd”, e
- 2- Penetração por unidade de tempo, dada como polegadas de penetração por ano (ipy), milésimos de polegada por ano (mpy) ou como milímetro por ano (mmpy).

Para verificar a perda de massa por unidade de área, após o ensaio de corrosão, pesa-se o corpo-de-prova após sua limpeza e subtrai-se do seu peso original, sendo importante lembrar que este peso irá depender da área exposta e do tempo de exposição. Como a perda de peso é influenciada por estes dois parâmetros a taxa de corrosão é expressa em mdd. Como é difícil visualizar a profundidade de ataque em mdd, é comum converter-se esta unidade para outras que indicam a penetração ou profundidade, sendo usada, por exemplo, a ipy. A Tabela 7 mostra os fatores de conversão entre as diversas unidades de taxas de corrosão.

Tabela 7. Fatores de conversão da taxa de corrosão  
(Ramanatham, 1988; Gentil, 1996).

Multiplicar	Por	Para obter
Miligrama por decímetro quadrado por dia (mdd)	$0,00144/\rho$ ( $\rho$ em $\text{g.cm}^{-3}$ )	Polegadas de penetração por ano (ipy)
ipy	25,4	Milímetros por ano (mm/ano)
mdd	$0,03652/\rho$ ( $\rho$ em $\text{g.cm}^{-3}$ )	mm/ano
mdd	$36,52/\rho$ ( $\rho$ em $\text{g.cm}^{-3}$ )	Micrometros/ano ( $\mu\text{m/ano}$ )
mdd	36,5	Gramas por metro quadrado por ano ( $\text{g/m}^2/\text{ano}$ )
mdd	0,00000269	Gramas por polegada quadrada por hora
Gramas por metro quadrado por dia ( $\text{g/m}^2/\text{dia}$ )	$0,36525/\rho$ ( $\rho$ em $\text{g.cm}^{-3}$ )	mm/ano

A NACE Standard TM-01-69 recomenda expressar a taxa de corrosão em mpy ou mmpy. Estas taxas são calculadas por:

$$\text{mpy} = \frac{\text{Perda de peso} \times 534}{\text{Área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}} \quad (31)$$

$$\text{mmpy} = \frac{\text{Perda de peso} \times 13,56}{\text{Área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}} \quad (32)$$

expressando-se a perda de peso em miligramas, a área em polegadas quadradas da superfície metálica exposta e o tempo em horas.

Segundo Gentil (1996), deve-se observar que os valores da taxa de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular.

## 2.1.2 – Controle de corrosão na indústria de petróleo

### 2.1.2.1 – Introdução

Segundo Ramanathan (1988), controlar a corrosão significa controlar a reação do metal com seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam

preservadas durante seu tempo de vida útil. O controle verdadeiro da corrosão não significa apenas a aplicação de um revestimento de tinta sobre uma máquina ou equipamento antes deste ser entregue, mas inclui todas as medidas tomadas em cada etapa, desde o projeto até a fabricação, instalação e uso.

Os objetivos primários no controle da corrosão são:

1. Minimizar o tempo de manutenção devido às falhas de equipamentos.
2. Manter a eficiência da operação, minimizando incrustações e perda na transferência de calor devido aos produtos da corrosão.
3. Minimizar o capital inicial do investimento requerido (ex: se o aço temperado pode ser corretamente protegido, ele deve ser usado, por ter um custo bem inferior para a construção de equipamentos do que ligas especiais).

Existem diferentes métodos de controle de corrosão, podendo ser aplicados: no estágio de projeto (onde são decididos e especificados os materiais que serão empregados), na instalação, no processo, em equipamentos e na operação.

O controle da corrosão pode ser efetuado tornando-se o meio menos agressivo, o que pode ser conseguido através de mudanças na composição (concentração, pH, etc.), velocidade, temperatura, presença de oxigênio ou agentes oxidantes, e presença de agentes inibidores.

O controle da corrosão pode ser feito utilizando-se a aplicação de revestimentos protetores sobre a superfície, proteção anódica ou catódica e através de tratamentos químicos. Estes métodos serão discutidos de maneira breve, sendo importante ressaltar que nesta pesquisa serão empregados tratamentos químicos para o controle da corrosão.

### **2.1.2.2 - Aplicação de revestimentos protetores sobre a superfície**

Por definição revestimento é qualquer material relativamente fino, usualmente aplicado na forma líquida ou em pó, que após solidificar, é firmemente aderido à superfície a ser protegida, livrando-a do contato com o ambiente ao seu redor (Ramanatham, 1988).

A aplicação de revestimentos internos em dutos, além do controle da corrosão, pode aumentar a capacidade de fluxo, por diminuir o atrito, reduzir a formação de depósitos e minimizar os riscos de contaminação dos produtos.

### 2.1.2.3 - Proteção anódica ou catódica

Deve-se selecionar o metal para utilização em um meio específico. Ele deve ser protegido, fazendo com que o seu potencial interfacial seja mais positivo ou negativo do que seu potencial de repouso, ou seja, através da proteção catódica ou anódica.

A proteção catódica é definida como uma técnica para o controle da corrosão de uma superfície metálica tornando-a o cátodo de uma célula eletroquímica. Como a corrosão ocorre no anodo da célula eletroquímica, a superfície catódica é protegida, ou seja, a proteção catódica é o uso da corrente direta de um anodo externo para fazer a estrutura que está sendo corroída catódica, e assim suprimir a corrosão, como pode ser visto na Figura 13 (Byars, 1999).

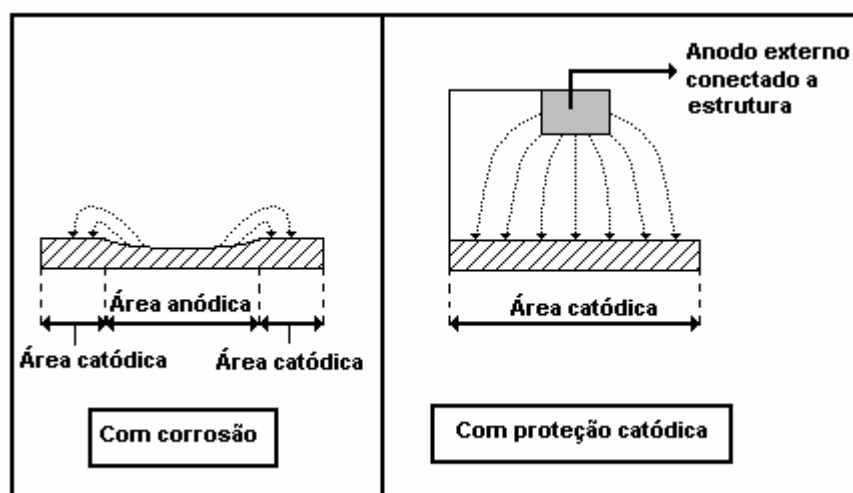


Figura 13. Desenho esquemático mostrando a proteção catódica por meio da transformação da estrutura metálica em cátodo, na célula eletroquímica de corrosão (Byars, 1999).

Com a proteção catódica a célula eletroquímica ainda existe, mas a estrutura não corrói – ela é o cátodo em uma célula com um anodo externo. O cátodo e o anodo devem estar em um mesmo eletrólito (solo ou água) e eletricamente conectados através de um fio condutor. A corrente direta pode ser fornecida por um anodo de sacrifício (galvânico) através de uma fonte de energia (corrente aplicada). Na indústria de petróleo, em operações de produção, a proteção catódica é usada para proteger a superfície de tubulações submersas ou enterradas, envoltórios de poços, estruturas marítimas ao longo da costa (offshore), etc. (Byars, 1999).

#### **2.I.2.4 - Proteção de corrosão por tratamento químico**

O termo tratamento químico é empregado em muitas atividades de operações em campos petrolíferos, desde os produtos químicos usados para limpar poços ou estimular a formação, até os produtos químicos utilizados diretamente ou indiretamente no controle da corrosão.

Um programa eficiente de inibição de corrosão envolve a seleção do inibidor apropriado, uma aplicação que garanta que o inibidor irá formar um filme, o monitoramento e revisões periódicas para confirmar o controle e detectar mudanças nas condições que impliquem em modificações de tratamento. Portanto, os programas de inibição de corrosão devem ser projetados para poços ou sistemas específicos, suas características mecânicas e procedimentos de operação.

Existem muitos tipos de inibidores de corrosão, geralmente eles são agrupados em duas categorias: inorgânicos e orgânicos. Os inibidores inorgânicos são mais comumente empregados em águas de refrigeração, meios aquecidos e processos de purificação de água doce. Os formadores de filmes orgânicos são usados em sistemas de gás, água e óleo, sendo os mais empregados na indústria de petróleo.

##### **2.I.2.4.1 – Inibidores de corrosão inorgânicos**

Os inibidores de corrosão inorgânicos são usualmente sais metálicos usados com o propósito de tornar passiva a superfície do metal, em ambientes onde normalmente a passivação não pode ocorrer. Eles são produtos químicos solúveis em água que reagem com a superfície do metal para produzir uma camada que tem qualidades protetoras. Uma concentração constante, ou fixa, é requerida, o que faz necessário um grande controle. Cuidados devem ser tomados com alguns materiais, pois uma concentração muito alta ou muito baixa pode causar a aceleração do processo corrosivo.

Estes inibidores são normalmente sensíveis ao pH, ou seja, o pH deve ser mantido dentro de certos limites para garantir a passivação. Uma outra razão que faz com que estes inibidores não sejam usados em operações de produção é que eles usualmente não trabalham em meios onde os cloretos estão presentes, sendo esta uma característica da maioria das águas presentes nestas operações. Existem duas classes de inibidores de corrosão inorgânicos: anódicos e catódicos.



Os **inibidores de corrosão inorgânicos anódicos**, como o nome indica, reagem principalmente nas áreas anódicas, ou seja, onde a corrosão está acontecendo, e o filme formado é um produto da reação que é essencialmente um produto da corrosão. O efeito global visa parar ou diminuir o processo corrosivo através da eliminação das áreas anódicas. Os inibidores de corrosão anódicos podem ser divididos em duas categorias, a saber:

- Inibidores passivadores: inibem a corrosão na ausência de oxigênio. Exemplos desta categoria são os cromatos e os nitritos. Os cromatos, por serem tóxicos, foram praticamente eliminados de uso em consequência das regulamentações ambientais.
- Inibidores não-passivadores: estes, ao contrário dos anteriores, requerem que o oxigênio esteja presente na reação (ex: polifosfatos).

Algumas fontes se referem aos inibidores anódicos como “inibidores perigosos”. Uma dosagem insuficiente irá resultar em uma incompleta cobertura das áreas anódicas. Estas pequenas áreas desprotegidas irão se conectar a grandes áreas catódicas. Esta relação catodo grande/anodo pequeno pode conduzir a uma grande aceleração da corrosão em pites nos sítios anódicos.

Os **inibidores de corrosão inorgânicos catódicos**, por outro lado, são ativos nos sítios catódicos, reduzindo a relação anodo/catodo e, conseqüentemente, a reação de corrosão. Exemplos destes inibidores são os sais de cálcio, os sais de magnésio e os sais de zinco. Enquanto estes podem ser inibidores efetivos em águas doces, a maioria das soluções salinas presentes em campos de produção de petróleo contém sais dissolvidos ou gases que podem reagir e causar a precipitação do inibidor. Por exemplo, inibidores a base de sais de zinco irão precipitar como sulfeto de zinco com sulfeto de hidrogênio, ou o cálcio pode ser precipitado como escamas de sulfato de cálcio por sulfatos dissolvidos (Byars, 1999).

#### 2.1.2.4.2 – Inibidores de corrosão orgânicos

Os inibidores de corrosão de uso mais comum em sistemas petrolíferos são os denominados inibidores **formadores de filmes orgânicos**. Estes inibidores são compostos orgânicos polares consistindo de moléculas que tem dupla polaridade, como mostrado esquematicamente na Figura 14.

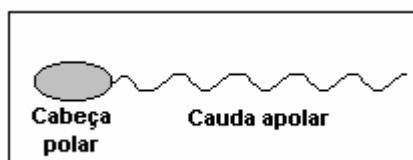


Figura 14. Molécula de inibidor.

Devido à presença da dupla carga, estas moléculas orgânicas polares têm propriedades tensoativas e tendem a adsorver em superfícies sólidas (Figura 15), formando uma barreira protetora (filme).

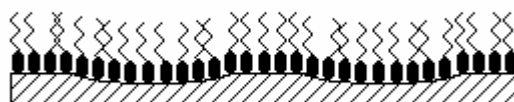


Figura 15. Filme monomolecular de inibidor.

A longa cauda da cadeia hidrocarbônica na molécula de inibidor é oleofílica, ou seja, possui afinidade por óleo, resultando na formação de um filme protetor óleo/inibidor nas superfícies metálicas em sistemas petrolíferos (ou sistemas contendo água de produção e traços de óleo) (Figura 16), ou seja, uma condição de superfície molhada por óleo é estabelecida.

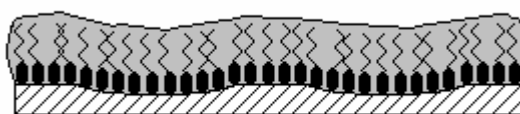


Figura 16. Filme formado por óleo e inibidor.

As superfícies molhadas por óleo repelem a água, quebrando a célula de corrosão através do posicionamento efetivo de uma barreira entre o eletrólito e a superfície do metal. O filme de inibidor não é definitivo e deve ser reparado ou restabelecido de tempos em tempos.

A habilidade de um inibidor manter um filme em um dado sistema, ou de reparar falhas (quebras ou anulação) no filme é conhecida como **persistência do filme**, que é uma medida de quanto tempo um filme inibidor irá permanecer intacto.

Geralmente os inibidores usados em poços de óleo e gás têm boa persistência de filme e os re-tratamentos não são freqüentes. Alguns sistemas de gás (hidrocarbonetos secos ou líquidos) podem requerer a contínua injeção de um óleo inibidor.

Uma outra característica destes inibidores é sua eficiência como formadores de filme – uma medida da perfeição do filme e da proteção que ele fornece. Usualmente este parâmetro é chamado **proteção percentual**. Sua determinação é feita por medidas, em laboratório ou procedimentos de testes em campo, da perda do metal com e sem a presença do inibidor.

Uma importante característica do inibidor, que é sempre negligenciada e muito raramente medida, é o tempo que ele leva para formar o filme. É comum considerar que uma superfície metálica exposta a uma solução inibidora terá a adsorção imediata das moléculas inibidoras sobre sua superfície e a formação instantânea da barreira protetora, o que não é verdade, pois a adsorção leva uma quantidade finita de tempo para ocorrer. Como pode ser esperado, o tempo de formação do filme é uma função da concentração, solubilidade, temperatura e outras variáveis de um inibidor específico e do sistema a ser tratado (Byars, 1999).

A técnica de injeção de tensoativos sobre o óleo resulta em partição entre o óleo e a água, além da forte afinidade pela superfície do metal, formando um filme superficial de grupos alquil-orientados, os quais deslocam as moléculas de água da superfície metálica (Byars, 1999).

Muitos inibidores usados em aplicações de campos de petróleo são líquidos. Sua densidade varia de 7 a 12 lbs/gal (0,8 a 1,4 kg/L) dependendo da natureza química do inibidor, seu sistema solvente e sua aplicação. É muito comum considerar que os inibidores possuem 100% de moléculas formadoras de filmes, o que não é correto. Um galão de inibidor contém uma mistura de materiais, cuja formulação irá fornecer as propriedades químicas e físicas requeridas.

Quando se compra um galão de inibidor está se adquirindo uma mistura de tensoativos (base do inibidor) e aditivos presentes em uma fase diluente (solvente) (Figura 17).

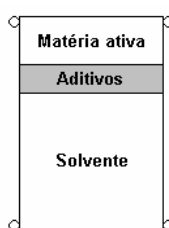


Figura 17. Componentes de um inibidor de corrosão.

A base do inibidor é composta de vários produtos químicos que irão formar filmes e têm propriedades específicas. A maioria das bases são aminas orgânicas e/ou sais de amina. Elas podem ser moléculas de cadeia bastante longas (com 16 ou 18 átomos de carbono) ou anéis compostos. Genericamente, elas podem ser classificadas como diaminas, cloretos de amônia quaternária, poli-amido-aminas ou imidazolinás. Sempre os materiais base são sais de amina, o que significa que eles reagiram com outros materiais orgânicos tais como ácidos orgânicos (ex: ácido acético). O mesmo material base pode estar em muitas diferentes formulações desenvolvidas para dar diferentes propriedades específicas de solubilidade, dispersabilidade e persistência do filme para aplicações específicas.

Os aditivos são usados para auxiliar estas propriedades, para estabilizar a mistura e para prevenir a formação de emulsões.

O solvente é o componente mais barato da mistura e pode ser vários materiais (desde o óleo diesel até hidrocarbonetos aromáticos pesados ou água e álcool). Muitas bases de inibidores são sólidas ou muito viscosas para manusear a 100% de matéria ativa, precisando ser diluídas antes de serem solúveis ou dispersáveis em sistemas de óleo cru ou água (Byars, 1999).

## Parte II – Tensoativos como Inibidores de Corrosão

### 2.II.1 – Aspectos gerais sobre tensoativos

Os tensoativos são um dos mais versáteis produtos empregados em processos industriais. A literatura sobre agentes tensoativos é bastante vasta, sendo o objetivo desta breve revisão: definir os tensoativos, descrever os vários tipos existentes, algumas de suas propriedades básicas e como a indústria de petróleo vem fazendo uso destes produtos.

#### 2.II.1.1 – Definição

Tensoativos são moléculas que possuem dois grupos de polaridades ou solubilidades diferentes. A porção polar é conhecida como grupo hidrofílico (afinidade por água) enquanto a porção apolar é conhecida como grupo hidrofóbico (que repele a água) ou lipofílico (afinidade por óleo). A Figura 18 mostra um desenho esquemático da molécula de tensoativo (Swarup e Schoof, 1993; Schramm, 2000).

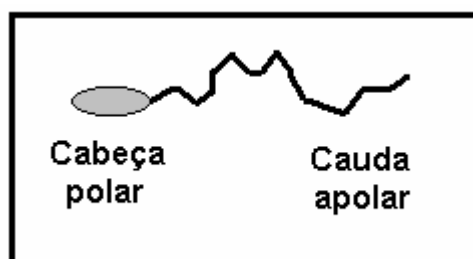


Figura 18. Molécula de tensoativo.

O nome anfifila é algumas vezes usado como sinônimo de tensoativo. A palavra é derivada da palavra grega *amphi*, que significa ambos. Este termo é relativo ao fato de que todas as moléculas de tensoativo consistem de pelo menos duas partes, uma que é solúvel em um fluido específico (parte liofílica) e uma que é insolúvel (parte liofóbica). Quando o fluido é a água, normalmente empregam-se os termos: parte hidrofílica (grupo de cabeça) e parte hidrofóbica (cauda apolar) (Holmberg *et al.*, 2003).

### 2.II.1.2 – Classificação dos tensoativos

Existem diversas formas de classificar os tensoativos. Estas classificações são baseadas nas propriedades físicas ou funcionalidade. A propriedade física mais usada é a natureza iônica, ou seja, se ele é carregado ou sem carga (iônico ou não-iônico). Outra propriedade física é o tamanho da molécula, sendo denominado de baixo peso molecular (< 400 Daltons) ou polimérico (2000 – 20.000 Daltons). O estado físico é outra importante propriedade física, ou seja, se ele é um sólido cristalino, uma pasta amorfa, ou um líquido nas condições padrões. Desde que muitos tensoativos comercialmente ou biologicamente importantes possuem uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos (caudas) e/ou grupos funcionais e reticulações, eles podem também ser classificados por este ângulo. Para o formulador a funcionalidade é a maneira mais importante de classificar, considerando sua capacidade de dispersar, de emulsificar, de impedir a formação de espuma, de flocular, de flotar, etc. (Swarup e Schoof, 1993; Holmberg *et al.*, 2003).

Dependendo da carga do seu grupo polar, os tensoativos podem ser classificados como: não-iônico, aniônico, catiônico ou zwitteriônico, como pode ser visto na Figura 19.

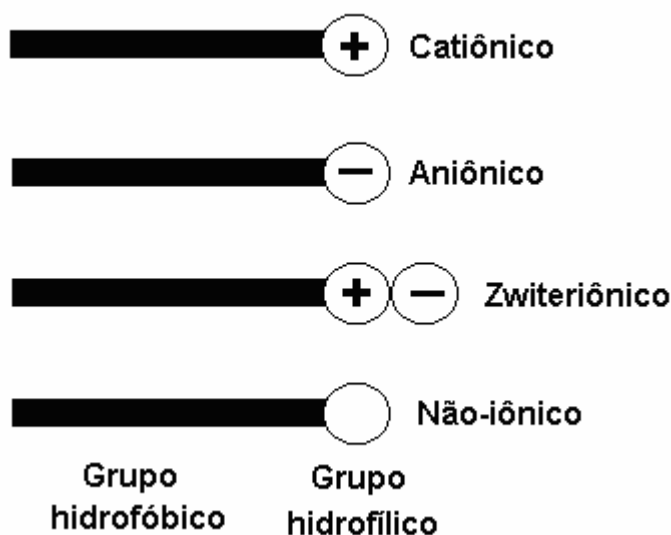


Figura 19. Classificação dos tensoativos de acordo com a natureza iônica.

Os **tensoativos catiônicos** suportam uma carga positiva na porção polar quando em solução. Eles são principalmente aminas de cadeia longa. Alguns tensoativos catiônicos baseados em sais imidazolina são também disponíveis. Os tensoativos catiônicos são úteis

para dispersão de pigmentos e muitos deles têm efeito germicida e fungicida. Eles tendem a ser irritantes e tóxicos. (Swarup e Schoof, 1993; Allen e Roberts, 1994).

Segundo Allen e Roberts (1994) os tensoativos catiônicos irão normalmente:

- molhar com óleo: areia, xisto ou argila;
- molhar com água: calcáreo ou dolomita até pH 8;
- quebrar emulsões óleo-em-água;
- emulsificar água em óleo;
- dispersar argilas e finos em óleo
- floccular argilas em água.

Os **tensoativos aniônicos** são moléculas orgânicas onde o grupo solúvel em água possui carga negativa. Os alquil alcanoatos, ou sabões, são os tensoativos aniônicos mais conhecidos. O grupo ionizado carboxil fornece a carga iônica. Estes materiais são classicamente derivados de gorduras animais por reações de saponificação e são os tensoativos mais estudados e compreendidos com respeito à estrutura e função. Estes tensoativos têm sido substituídos por outros materiais em várias aplicações e produtos de cuidado pessoal (Swarup e Schoof, 1993; Allen e Roberts, 1994).

Segundo Allen e Roberts (1994) os tensoativos aniônicos irão normalmente:

- molhar com água: areia, xisto ou argila carregados negativamente;
- molhar com óleo: calcáreo ou dolomita até pH 8;
- molhar com água: calcáreo ou dolomita se o pH é 9,5 ou superior;
- quebrar emulsões água-em-óleo;
- emulsificar óleo em água;
- dispersar argilas e finos em água;

Os **tensoativos zwiteriônicos** podem atuar tanto como aniônicos quanto como catiônicos, dependendo do pH da solução. A porção polar destes tensoativos é compreendida de betaínas ou imidazolininas.

Segundo Holmberg *et al.* (2003) os tensoativos switeriônicos contêm tanto carga aniônica quanto catiônica em condições normais. Na literatura eles são sempre referidos como tensoativos anfotéricos, mas este termo não é sempre correto e não pode ser utilizado como sinônimo de switeriônico. Um tensoativo anfotérico é aquele que, dependendo do pH, pode ser ou aniônico, ou catiônico, ou zwiteriônico.

Os **tensoativos não iônicos** são estruturalmente análogos aos aniônicos e catiônicos, exceto que eles não possuem carga no grupo polar (cabeça do tensoativo), (Swarup e Schoof, 1993).

Os tensoativos não iônicos representam uma classe de tensoativos que são de baixo custo e possuem muitas aplicações potenciais, incluindo: produtos cosméticos, detergência, produtos farmacêuticos, floculação de minérios, fluidos de perfuração e processos de recuperação avançada de petróleo.

Em processos de recuperação avançada de petróleo o papel do tensoativo varia de um sistema a outro. Em sistemas micelares eles são usados para baixar a tensão interfacial entre o óleo e a água e mobilizar, desta forma, o óleo preso no reservatório. Em sistemas álcali/tensoativo e álcali/tensoativo/polímero os tensoativos não-iônicos são empregados para manter baixa a tensão interfacial nas altas salinidades encontradas nos reservatórios de petróleo (Swarup e Schoof, 1993).

### **2.II.1.3 - Concentração micelar crítica (CMC)**

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é sua tendência de adsorver na interface ou superfície de um dado sistema. A interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interfase onde uma das fases é o ar.

Em baixas concentrações de tensoativo a maioria das propriedades físico-químicas não varia significativamente. Contudo, a certa concentração de tensoativo, uma mudança abrupta nestas propriedades ocorre. A concentração de tensoativo em que esta mudança ocorre é conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC). Abaixo da CMC, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de moléculas individuais e acima da CMC estão presentes na forma de agregados. Estes agregados são as micelas e o processo de sua formação é conhecido como micelização (Figura 20) (Swarup e Schoof, 1993).



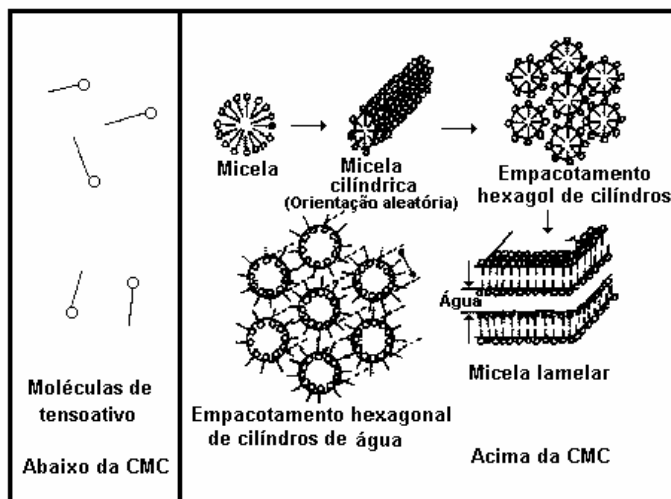


Figura 20. Diferentes tipos de estruturas micelares após a CMC, em meio aquoso (Swarup e Schoof, 1993).

Um baixo valor de CMC indica que a formação micelar ocorre a baixas concentrações de tensoativo. A Figura 21 mostra mudanças em algumas propriedades físicas de uma solução aquosa de sulfato lauril de sódio na CMC.

A mudança na tensão superficial, como uma função da concentração de tensoativo, é de particular importância. Para tensoativos puros, a tensão superficial diminui e se torna constante após a CMC. Porém, se o tensoativo contém alguma impureza, a tensão superficial diminui e cresce novamente após atingir um mínimo (Figura 21). Este aumento na tensão superficial após a CMC ocorre devido à solubilização das impurezas dentro da micela.

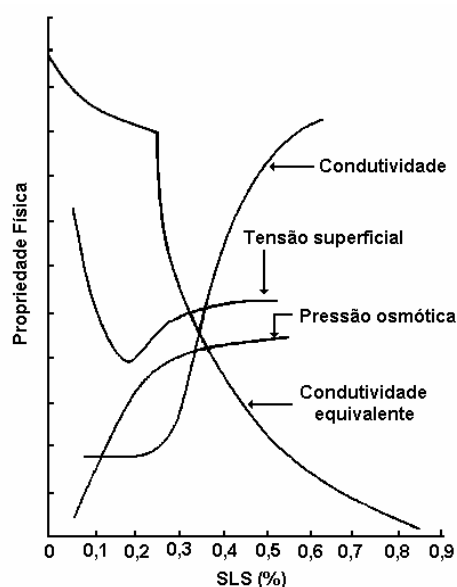


Figura 21. Mudanças em algumas propriedades físicas de uma solução aquosa de lauril sulfato de sódio nas proximidades da CMC (Swarup e Schoof, 1993).

O valor da CMC depende também da natureza do grupo polar e do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Um aumento no tamanho da cadeia de hidrocarbonetos resulta na formação de micelas a baixas concentrações de tensoativo devido a maiores interações hidrofóbicas.

Em geral os valores da CMC dos tensoativos não-iônicos são mais baixos do que os dos tensoativos iônicos. Isto acontece devido à inexistência de forças repulsivas entre os grupos de cabeça dos tensoativos não iônicos.

#### 2.II.1.4 – Micelização - auto-agrupamento e auto-organização das moléculas de tensoativo

Estudos sobre o auto-agrupamento e a auto-organização das moléculas de tensoativo são importantes tanto do ponto de vista teórico como prático, uma vez que o modo de ação dessas substâncias, em muitas situações práticas, depende do seu estado de agregação (detergência, emulsificação, na recuperação de petróleo, na biologia celular, etc.).

Segundo Brandão (1999) o fenômeno de auto-associação e auto-organização de substâncias tensoativas, através de estudos relativos ao comportamento de fases, estruturas e dinâmica dessas substâncias, tem sido motivo de várias pesquisas.

Substâncias tensoativas, quando diluídas em água, inicialmente tendem a formar pequenos agrupamentos, denominados micelas, acima de determinada temperatura (Ponto de Krafft) e concentração (Concentração Micelar Crítica, CMC). Esses agrupamentos podem assumir diversas formas, como: esféricas, cilíndricas ou em disco (Figura 22).

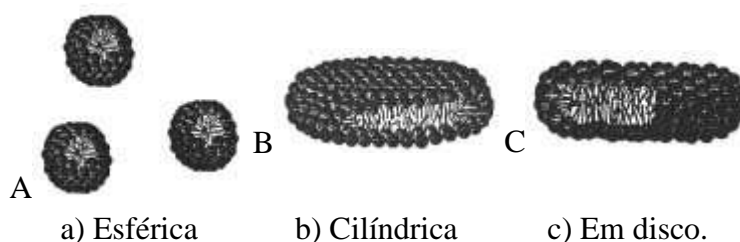


Figura 22. Representação esquemática de micelas.

A topologia dos agregados depende, além da natureza da molécula anfifílica das condições da solução (concentração, temperatura, pH, salinidade, etc.). Essas estruturas são freqüentemente formadas pela mesma molécula anfifílica, sendo que uma transição de uma

forma para outra é muitas vezes induzida por uma simples mudança na concentração do tensoativo em solução.

### 2.II.2 – Adsorção de tensoativos nas interfaces sólido-líquido

Segundo Tiberg, Brinck e Grant (2000), a atividade superficial, incluindo o auto-agrupamento, é a característica central das moléculas tensoativas. A adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é de uso prático por facilitar a detergência, controlar a molhabilidade e penetração de soluções, estabilizar espumas e emulsões, coletar minerais em operações de flotação, recuperar petróleo, inibir a corrosão, etc., sendo, portanto, de grande importância.

A adsorção das moléculas tensoativas nas interfaces sólido-líquido depende de muitos fatores, tais como: natureza do substrato, solvente, moléculas que serão adsorvidas na superfície sólida (adsorbato), presença de espécies competitivas ou cooperativas, temperatura e, até mesmo, do modo de mistura. A natureza da camada adsorvida determina a modificação superficial atingida e isto, em troca, depende dos mecanismos de adsorção e das condições prevalentes durante e após a adsorção.

A adsorção pode ser considerada como um processo de partição seletiva de espécies adsorbato para as interfaces, em preferência da fase volumétrica, e é o resultado de interações destas espécies com as espécies da superfície do sólido, ou seja, ela é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida (Cavalcante Jr., 1998; Latourrette e Pombeiro, 1991; Ruthven, 1984, 1991; Gomide, 1988).

Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção (adsorção física) quanto a quimissorção (adsorção química) (Airoldi e Farias, 2000).

A adsorção física é normalmente fraca e reversível e envolve pequenas cargas energéticas. As forças eletrostáticas e de van der Waals são principalmente responsáveis por esta adsorção, que é também caracterizada por uma alta taxa de adsorção e formação de multicamadas (Somasundaran e Krishnakumar, 1997).

A adsorção química normalmente envolve um estágio de ativação e é caracterizada por relativamente altas cargas energéticas e baixas taxas de adsorção. Esta adsorção é

usualmente forte e irreversível e é limitada a monocamada (Somasundaran e Krishnakumar, 1997).

Freqüentemente mais de um mecanismo pode ser envolvido no processo de adsorção. Por exemplo, os grupos carregados do adsorvato podem sofrer interação química enquanto as moléculas restantes são adsorvidas por interações do tipo van der Waals (Attwood e Florence, 1985).

A determinação experimental da quantidade adsorvida usualmente envolve a mistura de uma massa conhecida de adsorvente com uma solução de concentração conhecida a uma temperatura fixa. A concentração da solução sobrenadante é então determinada por meios físicos ou químicos e o experimento é continuado até que nenhuma mudança na concentração seja verificada, indicando que uma condição de equilíbrio foi estabelecida (Attwood e Florence, 1985).

As isotermas de adsorção são usadas para descrever o processo de adsorção e representam a relação entre a quantidade adsorvida e a atividade do adsorbato em uma dada temperatura. A quantidade de adsorção (ou densidade de adsorção -  $\Gamma$ ) é a quantidade de adsorbato removida da solução para a interface, sendo expressa por:

$$\Gamma = (C_i - C_f) \frac{V}{W}, \quad (33)$$

onde  $\Gamma$  é a densidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_f$  e  $C_i$  são as concentrações final e inicial de adsorvato na fase fluida ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução e  $W$  é a massa de adsorvente.

Segundo Somasundaran e Krishnakumar (1997) e Somasundaram e Huang (2000) a força motriz para a adsorção  $\Delta G^\circ$  pode ser considerada como a soma de um número de forças contribuintes:

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta G_{elet}^\circ + \Delta G_{quim}^\circ + \Delta G_{C-C}^\circ + \Delta G_{C-S}^\circ + \Delta G_H^\circ + \Delta G_{H_2O}^\circ + \dots \quad (34)$$

onde:  $\Delta G_{elet}^\circ$  é o termo de interação eletrostática,  $\Delta G_{quim}^\circ$  é o termo químico devido às interações covalentes,  $\Delta G_{C-C}^\circ$  é o termo de interação lateral devido às interações coesivas cadeia-cadeia entre as espécies de tensoativo de cadeia longa adsorvidas,  $\Delta G_{C-S}^\circ$  é o termo devido à interação entre cadeias hidrocarbônicas e os sítios hidrofóbicos do sólido,  $\Delta G_H^\circ$  é o termo de ligação hidrogênio e  $\Delta G_{H_2O}^\circ$  é o termo de solvatação ou desolvatação resultante da hidratação do adsorvato ou qualquer outra espécie da interface durante a adsorção. Para cada

sistema tensoativo-sólido-solvente alguns dos termos acima podem ser significantes dependendo do mineral, do tipo de tensoativo, da concentração de tensoativo, dos eletrólitos presentes e da temperatura do solvente.

Para minerais não-metálicos, a atração eletrostática e os efeitos de interação lateral são considerados como sendo os principais fatores determinantes da adsorção enquanto para minerais tipo sal, como a calcita, e sulfetos, como a galena, o termo químico sempre é significativo. Em líquidos orgânicos as forças eletrostáticas são mínimas e a adsorção depende das interações hidrofóbicas e hidrofílicas entre os constituintes.

Segundo Tiberg, Brink e Grant (2000) o entendimento da estrutura que os tensoativos adotam nas superfícies é de vital importância para a determinação do seu papel em aplicações práticas. Um fato interessante, e importante, é que os tensoativos sempre se auto-agrupam em superfícies hidrofílicas para formar estruturas bidimensionais semelhantes às observadas na fase volumétrica da solução, ou seja, formam micelas superficiais esféricas ou cilíndricas ou estruturas bicamada. Em superfícies hidrofóbicas, os tensoativos tendem a formar monocamadas ou agregados hemimicelares. A seguir será feito um breve resumo sobre a adsorção de tensoativos iônicos em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, por ser este o tipo de tensoativo empregado no presente trabalho.

### **2.II.2.1 - Adsorção de tensoativos iônicos**

A presença de grupos de cabeça carregados fornece força motriz eletrostática para o processo de adsorção em superfícies carregadas com cargas opostas. Interações de co-íons e contra-íons com tensoativos carregados e grupos superficiais aumentam a complexidade do comportamento superficial do tensoativo e resulta em uma rica diversidade de estruturas superficiais. Algumas características gerais no comportamento da adsorção dos tensoativos não-iônicos podem, não obstante, acontecer também com os tensoativos iônicos (Tiberg, Brinck e Grant, 2000).

#### **2.II.2.1.1 - Adsorção de iônicos em superfícies hidrofílicas**

Segundo Tiberg, Brinck e Grant (2000), atualmente há uma concordância de que os tensoativos iônicos, em concentrações próximas e acima da CMC, adsorvem em superfícies opostamente carregadas com os grupos de cabeça orientados em direção à solução bem como para a superfície, enquanto as caudas hidrofóbicas são localizadas no centro dos agregados.

Os parâmetros que afetam a adsorção incluem a carga superficial, a natureza dos co-íons e contra-íons e a força iônica.

As isotermas de adsorção de tensoativos iônicos em superfícies opostamente carregadas sempre exibem um perfil de dois degraus. Em geral o primeiro degrau corresponde à adsorção de moléculas individuais ou oligômeros e o segundo degrau corresponde à formação co-operativa de grandes estruturas agregadas bi-camadas (cilindros, micelas superficiais ou bicamadas). A natureza destes novos tipos de estruturas difere dependendo da curvatura preferida dos agregados bem como da força efetiva das interações tensoativo-superfície. Geralmente, a morfologia do agregado para sistemas de tensoativos iônicos puros permanece sem mudanças acima da CMC.

A carga superficial do substrato tem um papel importante na determinação da estrutura da camada de tensoativo adsorvida. O tensoativo brometo de tetradecil-trimetil-amônia forma micelas esféricas sobre a sílica e estruturas cilíndricas sobre a mica. A mais baixa curvatura dos agregados permite que uma maior densidade de grupos de cabeça do tensoativo possa estar diretamente adjacente as mais carregadas interfaces da mica (Tiberg, Brinck e Grant, 2000).

#### **2.II.2.1.2 - Adsorção em superfícies hidrofóbicas**

Assim como para os tensoativos não-iônicos, as isotermas de adsorção, espessura da camada e calor de adsorção indicam que a adsorção em todas as concentrações resulta em estruturas do tipo bicamadas sobre superfícies hidrofóbicas amorfas, com os grupos carregados orientados para a solução.

Segundo Tiberg, Brinck e Grant (2000), a maioria dos estudos recentes de adsorção de tensoativos iônicos em superfícies hidrofóbicas tem sido realizada em grafita cristalina, onde micelas hemicilíndricas aparecem como sendo as estruturas superficiais dominantes. As isotermas de adsorção de tensoativos iônicos sobre grafita cristalina são melhores descritas como um processo em dois níveis, com uma região de alta afinidade seguida por um nível de adsorção co-operativa próxima à CMC.

### **2.II.2.2 - Fatores que afetam a extensão da adsorção sobre substratos sólidos**

Muitos fatores podem afetar o grau de adsorção de tensoativos sobre os substratos sólidos, destacando-se: a estrutura do tensoativo, a adição de eletrólitos, o pH, a temperatura e a natureza do adsorvente.

#### **2.II.2.2.1 - Estrutura do tensoativo**

Segundo Attwood e Florence (1985) o efeito do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos de uma série homóloga de tensoativos iônicos nas características da adsorção tem sido objeto de muitas pesquisas. Em geral tem sido demonstrado que quanto maior o comprimento da cadeia maior é a quantidade adsorvida na saturação e menor é a concentração de equilíbrio na qual a adsorção atinge a saturação. Este último efeito se dá devido à diminuição da CMC, que é coincidente em muitos sistemas com a concentração na qual a saturação ocorre.

A extensão da adsorção de tensoativos não-iônicos diminui com o aumento no comprimento da cadeia polioxietileno e aumenta com o aumento do comprimento das cadeias alquil.

#### **2.II.2.2.2 - Adição de eletrólitos**

A adição de eletrólitos neutros causa um aumento na adsorção de tensoativos iônicos em uma superfície similarmente carregada devido à redução das interações eletrostáticas repulsivas e uma diminuição na adsorção quando a superfície é de carga oposta. Devido à diminuição da CMC do tensoativo com a adição do sal, a concentração na qual a adsorção atinge o máximo também diminui.

A adsorção de tensoativos não-iônicos é diminuída por ânions que quebram a estrutura da água enquanto aqueles que promovem a formação da estrutura aumentam a adsorção (Attwood e Florence, 1985)

#### **2.II.2.2.3 - Influência do pH**

Segundo Attwood e Florence (1985), a mudança de pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção devido ao seu efeito na carga da superfície do adsorvente e sobre o grau de ionização do tensoativo.

Para tensoativos onde a carga independe do pH, por exemplo, os que contêm grupos amônia quaternária, a extensão da adsorção pode ser determinada pelo efeito do pH na carga dos grupos de superfície do adsorvente. Não causa surpresa, portanto, que a adsorção de adsorbatos carregados é altamente pH-dependente. A adsorção de tensoativos aniônicos é melhorada em baixos pHs quando a superfície é positivamente carregada enquanto os catiônicos são adsorvidos em uma maior extensão em valores de pH elevados quando a superfície é negativamente carregada.

#### **2.II.2.2.4 - Efeito da temperatura**

Segundo Attwood e Florence (1985), o aumento da temperatura geralmente causa uma ligeira diminuição na extensão da adsorção de tensoativos iônicos. O efeito não é pronunciado e é insignificante se comparado aos efeitos dos eletrólitos e pH.

#### **2.II.2.2.5 - Natureza do adsorvente**

Das muitas propriedades de um adsorvente que afetam sua capacidade de adsorção para um dado soluto destacam-se: seu estado de subdivisão, porosidade e a natureza dos seus grupos de superfície. Embora uma exata predição do comportamento de um adsorvente requeira uma completa caracterização desta amostra em particular, juntamente com o conhecimento de seu pré-tratamento e das condições sobre a qual o processo de adsorção foi conduzido, é possível fazer generalizações sobre o comportamento da adsorção considerando a estrutura do adsorvente (Attwood e Florence, 1985).

### **2.II.3 – Outras aplicações de tensoativos na indústria de petróleo**

Este tópico fornece uma introdução sobre a importância e aplicação de tensoativos na indústria de petróleo. Sabe-se que os tensoativos podem ser aplicados para: alterar as propriedades interfaciais, promover o deslocamento do óleo e estabilizar ou desestabilizar dispersões como espumas, emulsões e suspensões.

A compreensão e o controle das propriedades de soluções e dispersões contendo tensoativos têm considerável importância prática, tendo em vista que os fluidos devem ser formulados para se comportarem de certa maneira visando ajudar em um determinado estágio de um processo de produção de óleo, podendo requerer consideráveis modificações para que



possa ser aplicado em outro estágio. Algumas importantes aplicações de tensoativos na indústria de petróleo são listadas na Tabela 8.

Como pode ser visto, os tensoativos podem ser aplicados ou encontrados em todos os estágios na recuperação de petróleo e indústria de processamento, desde a perfuração de campos de petrolíferos, injeção em reservatórios, operações de produção e plantas de processamento até oleodutos e o transporte marinho de emulsões de petróleo (Schramm e Maragoni, 2000).

Tabela 8. Alguns exemplos da aplicação de tensoativos na indústria de petróleo (Schramm e Maragoni, 2000).

<b>Sistemas gás-líquido</b>
Espumas para poço em produção e cabeça de poço
Espuma para processos de flotação de óleo
Espuma para torre de destilação fracionada
Espumas de óleo combustível
Fluido de perfuração à base de espuma
Fluido de acidificação à base de espuma
Espumas para correção de injetividade
Espumas para controle de mobilidade de gás
<b>Sistemas líquido-líquido</b>
Fluidos de perfuração emulsionados
Emulsões para recuperação avançada de petróleo
Pasta para processos de flotação de areia betuminosa
Espumas para processos de flotação de areia betuminosa
Emulsões de cabeça de poço
Emulsões para oleodutos de óleos pesados
Emulsões de óleo combustível
Emulsões asfálticas
Emulsões para derramamento de óleo
<b>Sistemas líquido-sólido</b>
Modificadores de molhabilidade de poço
Estabilizador de finos
Dispersantes de lodo de tanques/vasos
Dispersantes de lama de perfuração

Segundo Allen e Roberts (1994), vários tipos de danos à formação podem ser evitados ou aliviados utilizando tensoativos. A mais efetiva aproximação, contudo, é empregar os tensoativos para impedir danos que poderiam ocorrer durante quase todas as fases de operação do poço, incluindo a perfuração, a completação, amortecimento do poço, intervenções no poço e estimulação. Um extremo cuidado deve ser tomado na seleção e emprego de tensoativos. Um tensoativo específico pode impedir ou aliviar um tipo de dano e criar outro.

### **2.II.3.1 - Molhabilidade ao óleo**

Molhar a óleo uma formação normalmente molhável a água pode reduzir significativamente a permeabilidade ao óleo ( $\pm 40\%$ ). Quando a formação próxima à parede do poço torna-se molhada a óleo, o óleo é preferencialmente atraído para a superfície da rocha reservatório. A água é então forçada para o centro do caminho poroso de fluxo, reduzindo, efetivamente, o tamanho do caminho do óleo no meio poroso e reduzindo a permeabilidade relativa ao óleo. Um tensoativo com propriedades bastante ativas de tornar a formação molhável à água pode restaurar a condição normal de molhabilidade à água da rocha, contudo a melhor alternativa é evitar o contacto das areias e das argilas com materiais catiônicos ou que promovam a molhabilidade ao óleo (Allen e Roberts, 1994).

Inibidores de corrosão orgânicos e bactericidas são usualmente tensoativos catiônicos. Antes de injetar qualquer inibidor de corrosão dentro de uma formação arenito, testes em laboratório devem ser realizados em testemunhos da formação para determinar o efeito de um inibidor de corrosão específico na permeabilidade da formação. O efeito danoso destes inibidores pode ser superado pela seleção cuidadosa dos tensoativos e/ou solventes (Allen e Roberts, 1994).

### **2.II.3.2 - Bloqueio por água**

Quando grandes quantidades de água são perdidas para uma formação parcialmente molhada a óleo, o retorno à produtividade original de óleo ou gás pode ser lento, especialmente em reservatórios parcialmente depletados a pressão. Este problema é causado por uma redução temporária na permeabilidade relativa ao óleo ou gás próxima à parede do poço. Este bloqueio é usualmente autocorretivo, podendo persistir por meses ou anos. Em rochas com muito baixas permeabilidades, o bloqueio por água pode não ser autocorretivo. O bloqueio por água pode ser usualmente prevenido pela adição, em todos os fluidos de perfuração injetados, do tensoativo selecionado (aproximadamente 0,1 a 0,2% em volume) objetivando baixar a tensão superficial e interfacial, molhar à água a formação e evitar emulsões (Allen e Roberts, 1994).

### **2.II.3.3 - Bloqueio por emulsão**

Emulsões viscosas de óleo e água nos canais porosos da formação, próximos à parede do poço, podem drasticamente reduzir a produtividade de poços de óleo e gás. Há alguns

questionamentos sobre a formação de emulsões estáveis nos poros de arenito, a menos que a rocha seja molhada a óleo ou que tensoativos emulsificantes estejam presentes. Finos parcialmente molhados a óleo ( $< 0,5$  microns) podem aderir à interface óleo-água para estabilizar emulsões.

Os tensoativos podem algumas vezes ocasionar a resolubilização do filme em óleo e, então, reduzir o bloqueio à formação. O uso de solventes como suporte para os tensoativos é usualmente benéfico na remoção de filmes consistentes.

Emulsões na formação podem ser quebradas pela injeção de tensoativos desemulsificantes, fornecendo o contato íntimo entre o tensoativo e cada gota da emulsão. Para quebrar a emulsão, o tensoativo deve ser absorvido pelas superfícies das gotas de emulsão e baixar a tensão interfacial, de maneira que as gotas de emulsão possam coalescer (Rebinder, 1965; Allen e Roberts, 1994).

#### **2.II.3.4 - Bloqueio por partículas**

É usualmente desejável manter argilas da formação em suas posições e condições originais no reservatório. Dispersão, floculação ou qualquer outra perturbação das argilas ou finos provavelmente causam mais danos ao sistema poroso da formação do que o aumento de volume das argilas (clay swelling).

Segundo Allen e Roberts (1994), as seguintes afirmações podem ser feitas em relação à dispersão ou floculação de argilas.

##### *Dispersão:*

- Tensoativos aniônicos dispersam argilas em soluções ácidas.
- Fluidos com alto pH tendem a dispersar argilas.
- Se tensoativos são empregados para dispersar argilas em canhoneados tamponados por lama de perfuração, altas concentrações destes mesmos tensoativos podem criar problemas por dispersão das argilas na formação.

##### *Floculação:*

- Tensoativos não-iônicos específicos podem ser usados para flocular argilas.
- Ácidos ou outros fluidos de baixo pH tendem a flocular argilas.

Uma cuidadosa análise deve ser feita se houver suspeita de bloqueio por partículas de argila. Por exemplo, se corretamente diagnosticado o bloqueio como sendo problemas por dispersão de argila, um tensoativo aniônico pode ser selecionado para flocular a argila e reduzir o bloqueio. Entretanto, se incorretamente diagnosticado, ou seja, sendo o bloqueio ocasionado pela floculação da argila, o tensoativo floculante irá tornar o bloqueio mais severo (Allen e Roberts, 1994).

### **2.II.3.5 – Utilização de tensoativos para melhorar as propriedades de fluidos de perfuração**

Na complexa variedade de problemas encontrados na tecnologia de perfurar poços de petróleo, um dos fatores decisivos, que assegura o sucesso do processo, é o emprego de fluidos de perfuração que satisfaçam certas condições. Como é bem conhecido, o fluido de perfuração deve não somente assegurar a remoção da rocha perfurada, mas, também, impedir a possibilidade de expulsão do petróleo, gás e água durante o procedimento de perfuração. Segundo Rebinder (1965), estudos em escalas de laboratório e testes industriais têm demonstrado que as propriedades destes fluidos podem ser controladas pela adição de tensoativos apropriados.

### **2.II.3.6 – Utilização de tensoativos na cimentação de poços**

Na cimentação de poços de petróleo, os tensoativos e eletrólitos estão sendo empregados em uma escala sempre crescente para controlar o tempo requerido para a colocação e endurecimento da mistura de cimento. Uma tecnologia promissora é o emprego de tensoativos para limpar as paredes do poço antes da cimentação (Rebinder, 1965).

### **2.II.3.7 – Utilização de tensoativos para reduzir a dureza das rochas**

A adição de tensoativos a líquidos de perfuração facilita diretamente a quebra das rochas agindo como agentes redutores da dureza por adsorção. Sendo adsorvidos nas superfícies da rocha, os tensoativos diminuem consideravelmente a energia superficial livre, reduzindo, assim, o trabalho requerido para quebrar a rocha. Dados disponíveis indicam um considerável aumento na taxa de perfuração quando tensoativos não-iônicos são adicionados aos fluidos de perfuração ou a água (Rebinder, 1965).

### **2.II.3.8 – Utilização de tensoativos para intensificar a recuperação de petróleo**

Sabe-se que a produção de petróleo pode ser aumentada tratando-se a zona próxima ao poço com soluções aquosas, ou de hidrocarbonetos, contendo tensoativos. A fim de aumentar a produtividade de poços de óleo e gás, tensoativos água-solúveis e óleo-solúveis são adicionados à zona próxima a parede do poço na forma soluções aquosas ou oleosas, ou na forma em uma mistura de óleo e solução aquosa do tensoativo. Os tensoativos são adsorvidos sobre a superfície dos grânulos e na interface óleo-água, diminuindo a tensão superficial. Pela seleção apropriada do tensoativo é possível facilitar o deslocamento da água conata pelo óleo e, conseqüentemente, aumentar a permeabilidade da água na zona próxima ao poço e acelerar o estabelecimento do poço.

Em poços inundados, a introdução de tensoativos apropriados faz possível o aumento das forças de adesão entre o óleo e a rocha, diminuindo, desta forma, a permeabilidade de fase para a água e aumentando para o óleo. Isto conduz à diminuição do influxo da água para o poço e aumenta o influxo de petróleo (Rebinder, 1965).

Tensoativos são usados efetivamente para o tratamento ácido de poços. Eles diminuem a taxa de reação entre o ácido clorídrico e as rochas carbonato, fazendo possível a penetração do ácido a maiores distâncias da parede do poço. Neste caso, a solução de ácido clorídrico empregada tem a tensão superficial reduzida em seu limite com o petróleo, sendo, prontamente, deslocada pelo petróleo. Ao mesmo tempo, o tensoativo inibe ativamente a corrosão do equipamento (Rebinder, 1965).

### **2.II.3.9 – Utilização de tensoativos para remover água e sais do petróleo**

Muitos petróleos, quando recuperados, formam emulsões estáveis com um considerável conteúdo de água. Estas emulsões são quebradas por aquecimento, pela ação da eletricidade, filtração, centrifugação, etc. O uso de tensoativos altamente ativos como desemulsificantes torna possível a remoção de água e sais do petróleo aos níveis requeridos (Rebinder, 1965).

### 2.II.3.10 – Utilização de tensoativos no transporte e estocagem de petróleo e seus produtos

O processo de diminuição da viscosidade do petróleo e seus derivados viscosos, que devem ser transportados, é de considerável importância por reduzir o custo com bombeamento e diminuir a profundidade na qual as linhas de transmissão devem ser enterradas.

A adição de tensoativos (do tipo depressor) e aditivos (para melhorar o índice de viscosidade do petróleo e outros produtos petrolíferos) diminui suas viscosidades estruturais e baixam seus pontos de solidificação. A diminuição na viscosidade é atingida por introdução no produto a ser transportado de tensoativos que são agentes polares dispersantes e estabilizadores tais como ácidos orgânicos, álcoois, fenóis, e certos sais de ácidos orgânicos com metais do grupo II e III (Rebinder, 1965).

### 2.II.3.11 – Utilização de tensoativo no fraturamento hidráulico

Uma vez que um poço é construído, sua produção pode ser limitada por uma baixa permeabilidade natural do reservatório ou por reduções de permeabilidade devido a danos no espaço poroso durante a perfuração ou a produção. A criação de fraturas hidráulicas é um processo de estimulação comumente usado para superar estas limitações (Figura 23). Nestas operações, fluidos complexos, ou seja, fluidos reativos com comportamento reológico não-newtoniano e de composição multi-componentes, são de grande importância (Maitland, 2000; Shepard *et al.*, 2003).

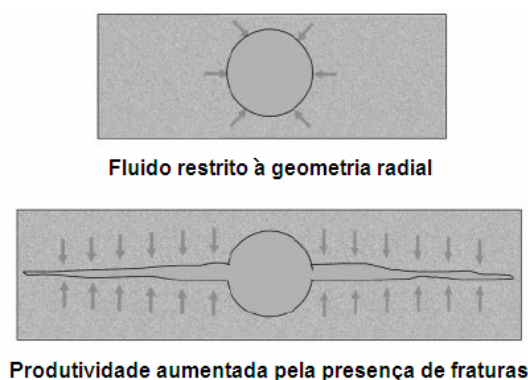


Figura 23. Diagrama esquemático de uma seção transversal de um poço de petróleo mostrando como a produção de óleo pode ser limitada ao fluxo radial (a) e como este fluxo pode ser aumentado através da introdução de fraturas (Maitland, 2000).

Recentemente, fluidos de fraturamento utilizando tensoativos viscoelásticos têm sido desenvolvidos. A natureza anfifílica destes agentes conduz a formação de estruturas organizadas, como micelas esféricas a concentrações intermediárias de tensoativo. Em concentrações mais elevadas, ou pela adição de eletrólitos ou compostos orgânicos (cotensoativo), micelas cilíndricas podem ser estabilizadas. Quando em contato com hidrocarbonetos, as micelas cilíndricas podem ser revertidas a micelas esféricas. Associado a esta mudança estrutural, há uma elevada redução na viscosidade, que é de fundamental importância para a remoção do fluido de fraturamento (Maitland, 2000).

Entre estas estruturas coloidais, micelas longitudinais viscoelásticas têm atraído muito interesse na pesquisa fundamental e aplicações práticas. Como mostrado na Figura 24, o emaranhado de micelas longitudinais aumenta a viscosidade do fluido. Sob tensão, estas micelas podem quebrar e se reorganizar (Yang, 2002).



Figura 24. Representação esquemática de uma rede micelar formada por agregados longitudinais (Yang, 2002).

Tensoativos catiônicos que formam estas estruturas têm sido utilizados com sucesso como fluido de fraturamento em campos petrolíferos. Fluidos convencionais a base de polímeros, após o fraturamento, deixam resíduos de tamanho comparável aos dos poros do reservatório, fechando o espaço poroso, ocasionando a redução da permeabilidade ou da condutividade. O tensoativo, sendo uma molécula pequena, é totalmente removido e, conseqüentemente, a condutividade é bastante elevada, com nenhum dano à formação. Estes tensoativos também apresentam a vantagem de necessitar menos aditivos quando comparados aos utilizados em fluidos à base de polímero (Yang, 2002).

Santanna (2003) desenvolveu um novo gel de fraturamento a base de tensoativo com o propósito de minimizar ou eliminar o dano à fratura. Os géis testados foram obtidos a partir da utilização de um tensoativo aniônico de cadeia curta, um tensoativo aniônico de cadeia longa e um tensoativo aniônico comercial. O estudo mostrou que os géis a base de tensoativo

apresentam propriedades pertinentes a géis de fraturamento. No entanto, a principal vantagem para a utilização destes géis em campo é pelo fato de não danificarem a formação, já que são fluidos livres de resíduos insolúveis.



---

## **CAPÍTULO 3**

### **ESTADO DA ARTE**

---

### 3. Estado da arte

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os trabalhos e resultados obtidos por alguns autores, trabalhos estes que foram relevantes no desenvolvimento desta pesquisa.

Elmorsi *et al.* (1987) estudaram o comportamento corrosivo global e em forma de pites do aço C<sub>60</sub> 1.0601. Os eletrodos, com área superficial de 2,5 a 3,5 cm<sup>2</sup>, foram imersos em soluções aeradas ácidas (0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), na presença de compostos orgânicos contendo nitrogênio e/ou enxofre bem como materiais tensoativos. As medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando um sistema de medição de corrosão computadorizado modelo 350A-PARC conectado à célula de corrosão K-47 (termostatizada). Estes autores chegaram as seguintes conclusões:

- 1- Na presença de aproximadamente 10<sup>-4</sup> M de hidrazonas substituídas, o efeito de inibição é devido ao processo de adsorção do composto bem como devido à incorporação dos seus produtos de redução dentro da camada de óxido formada na superfície do eletrodo.
- 2- O efeito inibidor do N-mesitilsulfonilimidazole (NMSI) pode ser atribuído ao efeito de inibição da membrana ou interface.
- 3- O efeito de inibição da membrana, devido às camadas de óxido, é visivelmente aumentado pela adição de tensoativos catiônicos (ex: CTAB – brometo de cetiltrimetilamônia). Tal composto é adsorvido na superfície do metal e é incorporado dentro da camada protetora, conduzindo a uma compacta cobertura, uma vez que a inibição da corrosão por substâncias iônicas ou moleculares é diretamente relacionada com sua adsorção na superfície do metal.
- 4- A confirmação do mecanismo de proteção por adsorção pode ser obtida estudando o efeito da temperatura.
- 5- Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, ou seja,  $E_a$  e  $\Delta G$ , da reação de corrosão do aço na presença e ausência de aditivos foram obtidos em alguns casos.

De acordo com Hamzah, Stephenson e Strutt (1995), o aparecimento da erosão-corrosão devido à produção de areia vem sendo reconhecido como uma causa importante da falência de equipamentos na indústria de petróleo. Estes autores realizaram experimentos para determinar as taxas de corrosão e erosão em aços utilizados na produção de petróleo em ambientes com e sem CO<sub>2</sub>. O ambiente contendo o CO<sub>2</sub> foi introduzido alimentando com

água e gás CO<sub>2</sub> (99,95% de pureza) a célula de teste e introduzindo um atomizador ultrassônico para simular o ambiente de gás molhado. Eles chegaram as seguintes conclusões:

- 1- Quando areia é produzida, as taxas de perda do metal são bastante aceleradas.
- 2- A taxa de corrosão é acelerada, além do esperado, tendo em vista que uma nova superfície do metal está sendo exposta continuamente devido ao repetido impacto das partículas de areia.
- 3- As partículas não precisam adquirir alta energia cinética ou velocidade a fim de remover a fina camada de produtos da corrosão em uma situação de corrosão amena.
- 4- A altas velocidades ( $> 50 \text{ m.s}^{-1}$ ) a erosão mecânica do substrato é o processo predominante.
- 5- Os resultados demonstraram que para os aços C-Mn há uma significativa interação entre a erosão e a corrosão, com a taxa de perda do metal de erosão pura para erosão/corrosão sendo elevada de duas ordens de magnitude.
- 6- O uso do CO<sub>2</sub> molhado aumenta a taxa de perda do metal de 2-4 vezes.

Altoé *et al.* (1996) avaliaram o desempenho de um inibidor de corrosão comercial do tipo formador de filme (poliaminas), utilizado pela PETROBRAS, sobre o aço API tipo 5LX-GR60. O meio corrosivo foi composto de água destilada contendo 15 ppm de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>. A formação do filme protetor consistiu na imersão, durante 10 minutos, dos eletrodos em uma solução concentrada de inibidor. Eles concluíram que:

- 1- A técnica de polarização fornece alguma informação sobre o grau de estabilidade e a deterioração do filme inibidor, não sendo possível determinar a influência do tipo de fluxo na estabilidade do filme.
- 2- Medidas de impedância eletroquímica permitiram verificar as diferenças entre os mecanismos de corrosão em água bidestilada/CO<sub>2</sub> e água bidestilada/ NaCl 1%CO<sub>2</sub>. Através desta técnica foi possível acompanhar o crescimento, estabilidade e deterioração do filme inibidor com o tempo de imersão nos referidos meios corrosivos. A formação do filme é afetada pelo tipo de fluxo, ou seja, se laminar ou turbulento, e é fortemente influenciada pela concentração residual do inibidor na solução, fator importante para a regeneração do filme.
- 3- Foi também concluído que as medidas de impedância em soluções com baixa condutividade (água bidestilada/CO<sub>2</sub>) podem conduzir a respostas não eletroquímicas.

A célula de dois eletrodos representa, por si só, uma importante ferramenta na correta interpretação dos dados de impedância.

El-Etre e Abdallah (2000) avaliaram a ação inibidora do mel de abelhas na corrosão do aço carbono (tipo A-106) utilizado em tubulações da indústria do petróleo, em meio altamente salino (água de formação, pH = 5,47). A eficiência da inibição foi calculada utilizando medidas de perda de massa e a técnica de polarização potencioestática. Muitos dos compostos contidos no mel natural podem ser facilmente adsorvidos no metal corroído dando origem ao efeito inibidor, sendo difícil estabelecer quais destes componentes são responsáveis pela inibição. Eles observaram que a eficiência diminui com o aumento do tempo de exposição, sendo este efeito atribuído ao crescimento de fungo no meio. Eles chegaram as seguintes conclusões:

- 1- O mel natural age como inibidor de corrosão do aço carbono A 106, podendo ser empregado em tubulações de campos de petróleo para reduzir a taxa de corrosão.
- 2- O efeito do fungo na eficiência da inibição é diminuído com a salinidade da água.
- 3- O mel natural inicia sua ação inibidora na presença de cátions de ferro dissolvido.
- 4- A adsorção do mel natural sobre a superfície do aço em solução altamente salina obedece a isoterma de adsorção de Langmuir.

Lachtermacher e Costa (2000) avaliaram a viabilidade da utilização de revestimento interno (pintura a base de resina epóxi), aplicado em campo, em dutos da PETROBRAS que apresentavam corrosão. Estes autores apresentaram as tecnologias disponíveis no mercado, bem como os resultados obtidos por empresas congêneres a PETROBRAS. O processo de revestimento *in-situ* vem se tornando importante por poder ser aplicado como um método de reabilitação de dutos corroídos e como um procedimento preventivo em novos oleodutos e gasodutos. Esta aplicação já foi utilizada para tratar linhas com corrosão decorrente não só da presença do H<sub>2</sub>O, mas também do H<sub>2</sub>S e do CO<sub>2</sub>. O processo de revestimento *in-situ* é feito após um teste hidrostático, sendo constituído das etapas de limpeza mecânica (pigs de espuma e de escova), limpeza química (decapagem com ácido clorídrico) e aplicação do revestimento (geralmente em três camadas). Este processo não é recomendado em casos de comprometimento da estrutura do duto. Esta tecnologia já é aplicada há aproximadamente 28 anos e vem sendo exaustivamente testada em dutos usados no transporte de água, rejeitos industriais, petróleo, derivados do petróleo, etc., em diferentes países e empresas,

apresentando sempre resultados finais muito bons, resultando em um aumento de vida útil do duto de até 25 anos, exigindo investimento, em média, de apenas 25% do custo da montagem de uma nova instalação.

Segundo Garcia *et al.* (2001), o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S são tidos como sendo os principais agentes da corrosão presentes em plantas de petróleo. Estes autores utilizaram uma célula multitarefa acoplada a uma autoclave semi-industrial, visando simular a situação real que ocorre na planta, para executar diversos testes eletroquímicos simultaneamente. O eletrodo de trabalho foi composto de aço carbono ASTM AS16Gr60. Eles concluíram que:

- 1- A célula multitarefa é capaz de detectar os efeitos cinéticos causados pelo cianeto, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 2- O H<sub>2</sub>S e o cianeto isolados não são capazes de aumentar a corrente de permeação. Somente o efeito combinado destes contaminantes pode aumentar o processo de corrosão.
- 3- Os resultados apresentados permitiram a instalação de uma célula multitarefas em uma planta de campo (PETROBRÁS), como um controle on-line.

Migahed, Azzam e Al-Sabagh (2004) investigaram a utilização de um tensoativo aniônico (p-miristiloxi carbonil metoxi-p'-sódio carboxilato-azobenzeno) como inibidor de corrosão do aço doce (aço carbono comum, com até 0,5% de carbono) em solução de ácido sulfúrico a 1M. A eficiência de inibição foi observada na presença e ausência do inibidor. A perda de massa do aço doce diminuiu com o aumento da concentração do inibidor. A adsorção do tensoativo sobre o aço obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir. O valor relativamente elevado da constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{ads} = 1,7 \times 10^5$ ) refletiu a grande habilidade de adsorção deste composto sobre a superfície do metal. A eficiência de inibição atingiu o máximo de 95,82% a  $10^{-4}$  M do inibidor, sendo o mesmo do tipo misto.

Os tensoativos têm sido amplamente usados como inibidores de corrosão. Wang e Free (2004) utilizaram dados experimentais e equações para prever a inibição da corrosão do aço doce por tensoativos não-iônicos alcanol. Estes autores investigaram também a relação entre a concentração do tensoativo, a concentração micelar crítica e a inibição da corrosão. Teoricamente, abaixo da CMC, as moléculas de tensoativo, ou monômeros, tendem a se adsorver nas interfaces expostas formando monocamadas, reduzindo a tensão superficial e inibindo a corrosão. Acima da CMC, a superfície torna-se coberta com mais de uma camada. Assim, qualquer quantidade de tensoativo adicionada à solução irá conduzir a formação de

micelas ou múltiplas camadas adsorvidas na superfície, fazendo com que a tensão superficial e a densidade de corrente de corrosão não sejam significativamente alteradas acima deste valor. Tensoativos com baixos valores de CMC são desejáveis por se adsorverem nas superfícies a baixas concentrações. A predição da inibição da corrosão utilizando tensoativos não-iônicos como o dodecanol, o decanol e o octanol, baseada na forma modificada do modelo de inibição de Langmuir, bem como na equação de predição da CMC, foi feita para uma variedade de tensoativos com força iônica variada. Os resultados experimentais estão em concordância com a teoria apresentada, mostrando que a combinação da equação da predição da CMC com a equação modificada da inibição da corrosão de Langmuir é muito útil para prever a inibição da corrosão utilizando tensoativos como inibidores.

Morales-Gil *et al.* (2004) estudaram a inibição da corrosão de quatro tipos de moléculas orgânicas heterocíclicas em amostras de aço grau API 5L X52 imersas em uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  a 1M. Os inibidores testados foram: 2-mercapto-benzoimidazole (MBI), 5-mercapto-1-tetrazolacético sódio sal (MTAc), 1-hidroxibenzotriazol (HBT) e benzimidazol (BIA). Os resultados mostraram que existe uma concentração ótima do inibidor, com o MBI apresentando as melhores características de inibição (25 ppm – 99%), sendo classificado como um inibidor do tipo misto. Este composto seguiu um mecanismo de adsorção, sendo adequadamente descrito pelo modelo de Langmuir.

Migahed *et al.* (2005) utilizaram dois tensoativos, um derivado da anilina (I) e o outro de uma amina etoxilada (II), visando inibir a corrosão em tubulações de aço-carbono de campos de petróleo. As medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando um potenciostato de laboratório. Um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e o eletrodo calomel saturado como eletrodo de referência. O potencial dos eletrodos do aço-carbono foram medidos em solução de 1 M de HCl na presença e ausência dos inibidores (variadas concentrações). Estes autores verificaram que o inibidor (II) é mais eficiente, o que pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos e ao tamanho molecular. Uma tendência geral foi observada na presença dos inibidores investigados, um decréscimo da perda de peso do aço-carbono mesmo quando em baixas concentrações (50 ppm). A eficiência máxima de inibição foi obtida a 400 ppm dos inibidores. Os tensoativos agiram formando uma camada protetora (filme adsorvido) que isolou a superfície do metal do ambiente agressivo.

O efeito do tensoativo não iônico N,N-di(polioxi-etileno) amino lauril amido como inibidor de corrosão do aço-carbono em água de produção foi investigado por Migahed (2005). Este autor concluiu, através dos parâmetros eletroquímicos, que este tensoativo atua como inibidor do tipo misto. Com o aumento da concentração do inibidor o valor da

densidade da corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) foi diminuído, enquanto a resistência de polarização aumentou. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de inibidor e atingiu o máximo de 94,87% a 250 ppm. O efeito da temperatura na taxa de corrosão foi investigado na ausência de inibidor e quando de sua presença (250 ppm), empregando a técnica da perda de massa. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumentava com a temperatura, na ausência e presença do inibidor. A adsorção do tensoativo sobre o aço obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. O tensoativo mostrou-se um poderoso inibidor da corrosão do aço-carbono quando na presença de água de produção.

Keera e Deyab (2005) estudaram o efeito da adição dos seguintes tensoativos orgânicos: cocamido dietanol amina (NS – não-iônico), cloreto cetrimonium (CS – catiônico) e cocamidopropil betaína (AmS – anfotérico), como inibidores de corrosão do aço-carbono em água de produção. A adição dos tensoativos não alterou significativamente o pH da água de formação (pH = 6,7). As concentrações micelares críticas ( $T = 30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foram as seguintes: AmS – 650 ppm, CS – 485 ppm, NS – 520 ppm. A eficiência de inibição para o AmS e o CS aumentou com o aumento da concentração do tensoativo, atingindo os valores máximos de 77 e 33,35%, respectivamente, próximo a CMC. Por outro lado, a eficiência de inibição do NS atingiu o valor máximo (67,06%) a uma concentração de 600 ppm. Os dados mostraram que o CS atua predominantemente como inibidor catódico e o NS como inibidor anódico, enquanto o AmS age como inibidor do tipo misto. A inibição ocorre através da adsorção física das moléculas tensoativas sobre a superfície do metal sem modificar o mecanismo do processo de corrosão.

---

# **CAPÍTULO 4**

# **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---



## 4. Metodologia Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos empregados para a obtenção das soluções e dados experimentais relevantes para a compreensão do processo de corrosão do aço-carbono em meio salino e com solução de O<sub>2</sub>, utilizando o inibidor de corrosão comercial formador de filme NALCO ENERCEPT™ 99VD049 na proteção do aço API5LX Gr X42.

### 4.1 – Materiais Utilizados

A seguir apresentamos as características do inibidor de corrosão e do aço carbono usado nos experimentos.

#### 4.1.1 – Características do inibidor de corrosão

##### 4.1.1.1 - Produto químico e identificação da companhia

Nome do produto: ENERCEPT 99VD049.

Aplicação: inibidor de corrosão.

Descrição química: álcool, água, compostos de amônia quaternária, derivado de imidazolina.

Identificação da Companhia: NALCO/EXXON Energy Chemicals.

##### 4.1.1.2 - Composição e informações de ingredientes

<u>Substâncias perigosas</u>	<u>% em peso</u>
Metanol	10,0 – 30,0
Isopropanol	5,0 – 10,0
Compostos de amônia quaternária	10,0 – 30,0
Sal Imidazolina	10,0 – 30,0
Compostos orgânicos sulfurosos	1,0 – 5,0

#### 4.1.1.3 - Identificação do perigo

Produto corrosivo. Pode causar dano a tecidos. Inflamável. Contém metanol. Metanol pode causar problemas no sistema nervoso central ou danos permanentes se inalado, ingerido ou absorvido pela pele em largas quantidades. Não deixar cair nos olhos, pele ou roupas. Não manusear em ambientes confinados. Não expor o produto a altas temperaturas. Não fumar próximo ao produto e evitar centelhas. Usar ventilação adequada. Em ambientes fechados usar exaustão adequada. Em caso de contato com os olhos, lavar imediatamente com água corrente e chame o médico. Após o contato com a pele, lavar imediatamente com água corrente.

Proteger a face. Vestir aventais para se proteger de respingos.

Líquido inflamável; pode exalar vapores formando misturas com ar inflamáveis acima do ponto de ignição. Embalagens vazias podem conter resíduos do produto. Não expor as embalagens à pressão, cortes, ao fogo, solda ou outras fontes de faísca.

Pode formar óxidos de carbono. (CO<sub>x</sub>).

#### 4.1.1.4 - Medições de explosividade

Ponto de ignição (flash point): 74 °F/23,3 °C.

Medidas de extinção do fogo: espuma de álcool, dióxido de carbono, pó químico seco, outros agentes extintores destinados a fogo Classe B. Para grandes incêndios, use água pulverizada ou neblina envolvendo todo o material.

#### 4.1.1.5 - Propriedades físicas e químicas

Estado físico: líquido.

Apresentação: âmbar marrom escuro.

Odor: cheiro forte e penetrante.

Peso específico: 0,95 a 60 °F/37,8 °C.

Densidade: 7,9 lb/gal.

Solubilidade em água: completa.

PH = 6

Pressão de vapor: 98,3 mm Hg a 100 °F/37,8 °C.

#### **4.1.1.6 - Estabilidade e reatividade**

Estabilidade: estável em condições normais.

Polimerização perigosa: não ocorre.

Explosão: calor e fontes de ignição podem causar ignição espontânea.

Formação de material explosivo: contato com fortes oxidantes (exemplo, cloretos, peróxidos, cromatos, ácido nítrico, perclorato, concentração de oxigênio, permanganato) pode gerar calor, fogo, explosão ou vapores tóxicos.

Decomposição em produtos perigosos: Em condições de incêndio, geram óxido de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre.

#### **4.1.1.7 - Informação toxicológica**

Estudos conduzem o produto como não tóxico.

Poder cancerígeno: nenhuma substância é listada como cancerígena pela Agency for Research on Cancer (IARC), o National Toxicology Program (NTP) ou a American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).

Característica de perigo ao ser humano: o potencial de perigo à saúde humana é considerado elevado.

#### **4.1.1.8 - Informação ecológica**

Efeitos ecotoxicológicos: estudos demonstram o produto como não tóxico.

Característica de exposição ao meio-ambiente: baseado na caracterização de perigos, o potencial de poluição ambiental é considerado moderado. Baseado na recomendação do fabricante e nas características do produto, o potencial de exposição é baixo.

### **4.1.2 – Características do aço carbono**

Utilização no campo: oleoduto de Livramento/Estreito "B"

Diâmetro Nominal: 10"

Espessura: 5,20mm

Composição química: C - 0,28% ; Mn - 1,25%; P - 0,04%; S - 0,05%; Si - 0%.

Tensões admissíveis para tubos de aço (de acordo com a norma ANSI/ASME B.31.4 para oleodutos): 2.127 Kg/cm<sup>2</sup>, 208,6 MPa

Especificação de material e grau (de acordo com o API): API5LX Gr X42

Especificação: API5LX

Grau: X-42

Processo de fabricação do tubo: Soldado

Tipo de material: aço carbono com costura.

## 4.2 - Preparação da célula eletroquímica

Célula eletroquímica é o recipiente onde ocorre o processo eletroquímico e onde são instalados o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência. Contém a solução corrosiva mais o inibidor de corrosão.

Eletrodo de trabalho: é o eletrodo de análise que é constituído do metal a ser analisado, sendo efetivamente polarizado a partir do seu  $E_{corr}$ . O metal deste experimento é o aço API5LX Gr X 42.

Eletrodo de referência: é o responsável pela medição do potencial de corrosão, a partir do qual são exercidas as polarizações, tanto no sentido anódico quanto no catódico. O eletrodo utilizado foi prata/cloreto de prata, sendo a platina o metal condutor.

Contra eletrodo: é um eletrodo auxiliar, que completa a célula eletroquímica. Se o eletrodo de trabalho for polarizado anodicamente, portanto funcionando como ânodo, o contra eletrodo agirá como um cátodo. Em contrapartida, se houver uma polarização catódica no eletrodo de trabalho (este funcionando como cátodo), o contra eletrodo agirá como um ânodo, de tal forma que as reações eletroquímicas de oxidação e redução possam ocorrer normalmente. O metal condutor utilizado foi a platina.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro pyrex cilíndrica (10 cm<sup>3</sup>), com tampa de teflon ajustável à introdução de um borbulhador de gás O<sub>2</sub> e três eletrodos: um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho (confeccionado em aço API5LX Gr X 42), os quais se encontram imersos em meio corrosivo, solução ácida ou salina, com ou sem inibidor (Figura 25).

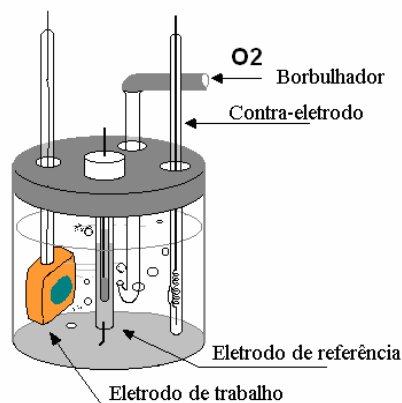


Figura 25. Célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado embutindo-se uma peça cilíndrica de aço-carbono em resina epóxi, tal que, somente a superfície da base cilíndrica de  $1 \text{ cm}^2$  fique exposta ao meio corrosivo. Para o contato elétrico do eletrodo de trabalho, utiliza-se uma haste de cobre, isolada de possível contato com o meio corrosivo, através de tubo de vidro. A superfície exposta do eletrodo de aço é polida com lixas de diferentes grãos, para renovação da mesma a cada nova medida.

### 4.3 - Medidas de Polarização

As medidas de corrente-voltagem potenciocinéticas são registradas por um potenciostato do tipo MQPG-01 – MICROQUÍMICA IND. e COM. LTDA. A presente técnica trata de medidas das relações entre corrente-potencial. O eletrodo de aço-carbono, mantido em seu potencial de corrosão, é submetido a uma sobretensão em relação ao seu potencial de corrosão, tanto no sentido anódico (valores de potenciais mais positivos) como no sentido catódico (valores de potenciais mais negativos), atingindo uma polarização nesse metal. O potencial é controlado a uma velocidade de varredura linear. O meio sofre borbulhamento de  $\text{O}_2$  durante todas as medidas para se estudar o efeito desse gás e evitar que o fenômeno de difusão influencie nas medidas. Esta técnica permite o estudo combinado dos processos anódicos e catódicos, possibilitando melhor entendimento do comportamento da amostra no meio.

Após ser lixado até ficar espelhado (lixa 1200), o eletrodo de trabalho é colocado na célula eletroquímica e condicionado por 10 (dez) minutos no potencial no qual será iniciada a polarização. Este potencial é cerca de 200 mV abaixo do potencial medido em circuito aberto.

A velocidade de varredura é cerca de 2 mV/s. com passos de 2 mV. O sentido disso é minimizar o ruído da curva de polarização.

#### 4.4 – Curvas de polarização experimentais

Conforme Wolynech (2003), o conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico.

Para aplicar a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um *potenciostato*, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado, com relação ao eletrodo de referência, como também pode-se medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimentais, que representam o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente de corrosão medida no potenciostato. A Figura 26 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Na Figura 26 o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar, cuja extremidade é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, pois durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, estabelecendo um gradiente de potencial entre ambos e o valor do potencial de eletrodo passa a ser efetuado pela posição da extremidade do capilar.

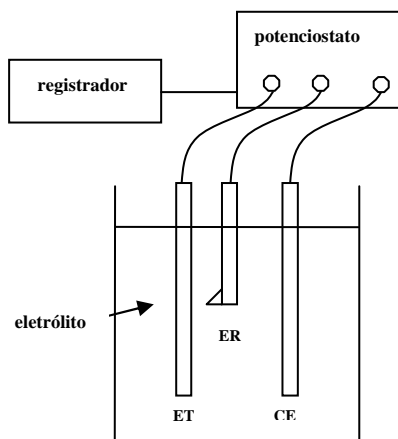


Figura 26: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eleto.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Nesse trabalho, na célula eletroquímica, foram realizados estudos com o borbulhamento de oxigênio. Este borbulhamento prossegue durante todas as medidas com o intuito de verificar a influência do oxigênio na variação da taxa de corrosão. A presença deste gás pode evitar o efeito de difusão no seio da solução.

#### 4.5 – Obtenção das curvas de polarização experimentais

As análises das medidas de corrente de corrosão, neste trabalho, foram feitas através do *método potenciodinâmico*, que varia continuamente o potencial de eletrodo  $E$  e registra-se a variação de  $\Delta i$ , que também varia de uma forma contínua. O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo representa a velocidade de varredura, expressa, por exemplo, em mV/min. Esta varredura de potencial é provida de uma unidade específica já contida no potenciostato, sendo programado dentro de uma ampla faixa de valores, que neste processo foi de 2 mV/s. Os resultados são expressos em potencial versus corrente de corrosão, e são analisados por um potenciostato moderno, provido de microprocessador e programa computacional – Sistema para Eletroquímica, da MICROQUÍMICA, que gerencia o aparelho onde o armazenamento dos valores de  $\Delta i$  obtidos é feito através do programa do computador.

Neste estudo, o meio corrosivo utilizado foi o cloreto de sódio, NaCl, nas concentrações 0,5 M e 1,0 M, que serviu como referência para comparação das correntes de corrosão. Os inibidores foram dissolvidos nas soluções de NaCl, de modo a obter soluções de inibidor na concentração de 1% que são diluídas até concentrações da ordem de 0,01 %. Para cada solução analisada, coletam-se dados de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) em função da concentração em inibidor. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 27°C e 60°C.

#### 4.6 – Mecanismo de aplicação do tensoativo

No campo de produção, a aplicação do tensoativo é feita no fluxo da tubulação, junto com a emulsão de petróleo (óleo cru produzido mais salmoura), ocorrendo naturalmente a diluição do produto.

Como o petróleo produzido vem com muita água, o fluxo é feito de tal forma que o excesso de água, que não está na forma de emulsão, fique depositada na geratriz inferior do duto, tornando esta região mais propícia ao fenômeno da corrosão. O tensoativo forma um filme na superfície do aço da tubulação, isolando-a do contato com a salmoura, quebrando, com isso, a pilha eletroquímica, pela dificuldade da transferência da corrente iônica.

O sistema de injeção de produtos químicos é formado pela bomba dosadora, tanque de produto químico e tubulações. A fim de garantir a continuidade operacional da injeção de produtos químicos, como por exemplo, a injeção de anticorrosivos, adota-se a instalação duplicada, pois caso um sistema pare por defeito ou para manutenção, utiliza-se o sistema reserva (Figura 27).





Figura 27: Detalhe da instalação em duplicidade de sistemas de injeção de produtos químicos, com tubulações independentes.

A bomba dosadora pode ser do tipo pistão, diafragma ou fuso, normalmente é acionada por motor elétrico, conforme mostrado na Figura 28. Em sistemas automatizados o funcionamento da bomba é controlado eletronicamente, tendo a vazão regulada por sinal elétrico a depender do fluxo no duto onde se quer injetar o produto.



Figura 28: Detalhe de bombas dosadoras acionadas verticalmente e horizontalmente.

Os tanques são fabricados em fibra de vidro para evitar a degradação pelos produtos químicos. Os volumes destes reservatórios devem ser compatíveis com a quantidade injetada para evitar constantes abastecimentos.

A Figura 29 mostra que as tubulações interligam os tanques de produtos anticorrosivo às bombas dosadoras, e estas às tubulações de petróleo. A classe de pressão deve ser compatível com o nível de pressão requerida para a injeção do produto no interior do duto que se quer proteger.

As tubulações dos dois sistemas são independentes para propiciar maior flexibilidade operacional.



Figura 29: Vista da entrada da tubulação de injeção de produtos químicos no oleoduto.

---

# **CAPÍTULO 5**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 – Introdução**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante os procedimentos experimentais. Estes resultados abrangem o estudo da CMC e a avaliação do inibidor de corrosão comercial formador de filme (NALCO ENERCEPT™ 99VD049) na proteção do aço API5LX Gr X42 em meio salino, bem como em meio contendo O<sub>2</sub>.

### **5.2. – Estudo da Concentração Micelar Crítica (CMC)**

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é sua tendência de se adsorver na interface ou superfície de um dado sistema. Abaixo da CMC, que é a concentração de tensoativo onde uma mudança abrupta nas propriedades físico-químicas ocorre, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de moléculas individuais e acima da CMC estão presentes na forma de agregados.

A determinação da CMC foi feita através de medidas de tensão superficial. Sua determinação é de fundamental importância em estudos com inibidores de corrosão, pois em concentrações de tensoativo abaixo da CMC a inibição cresce rapidamente com o aumento da concentração de tensoativo, devido à superfície estar sendo preenchida com moléculas de tensoativo adsorvidas, indo da baixa cobertura até a formação de monocamadas. Quando este valor é atingido e ultrapassado há a formação de multicamadas, o que conduz a menores mudanças na inibição.

#### **5.2.1 – Determinação da CMC em água**

Foi feita a determinação da CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em água, nas temperaturas de 27 °C e 60 °C, ou seja, a temperatura ambiente e na temperatura normalmente encontrada nos dutos e equipamentos onde estes inibidores são aplicados. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 30 e 31.

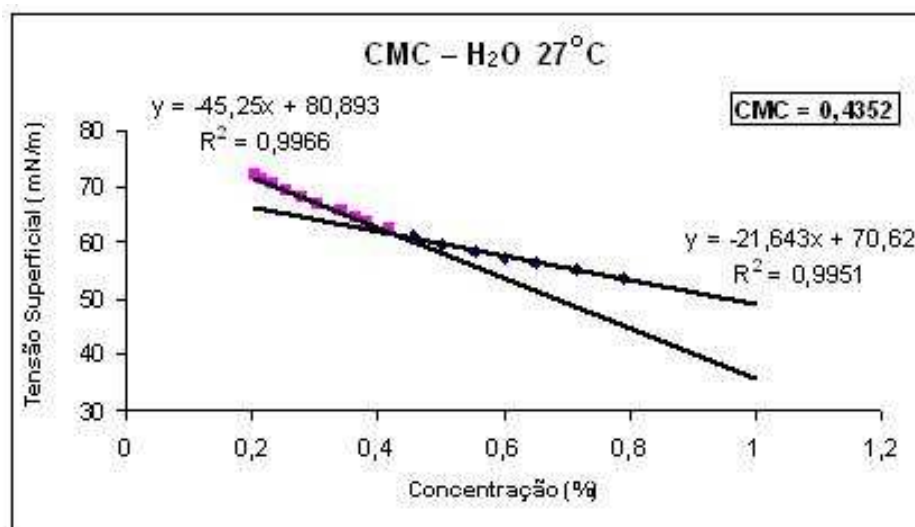


Figura 30. CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em meio aquoso a 27 °C.

Através da Figura 30 obteve-se o valor da CMC, que foi igual a 0,4352 % e representa o ponto de interseção das duas retas. Quando o cálculo foi feito a 60 °C, como mostra a Figura 31, obteve-se a CMC igual a 0,4360 %.

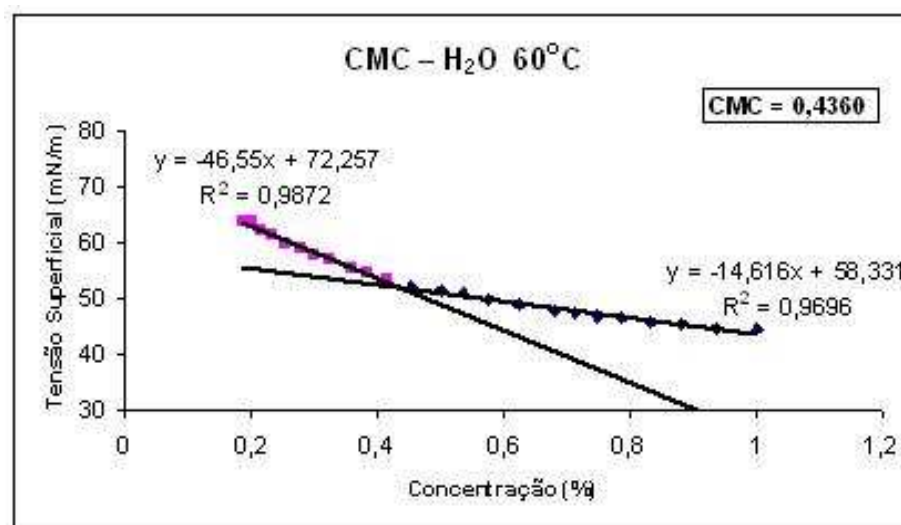


Figura 31. CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em meio aquoso a 60 °C.

O aumento da temperatura não ocasionou alterações no valor da CMC. De acordo com Holberg *et al.* (2003) uma das características da micelização é que a CMC, em uma primeira aproximação, é independente da temperatura, fato comprovado neste experimento.

### 5.2.2 – Determinação da CMC em solução salina

Tendo em vista a presença de sais dissolvidos na água de produção e emulsões de petróleo, determinou-se a CMC do inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 0,5 M e 1,0 M de NaCl, nas temperaturas de 27 °C e 60 °C. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 32 e 33.

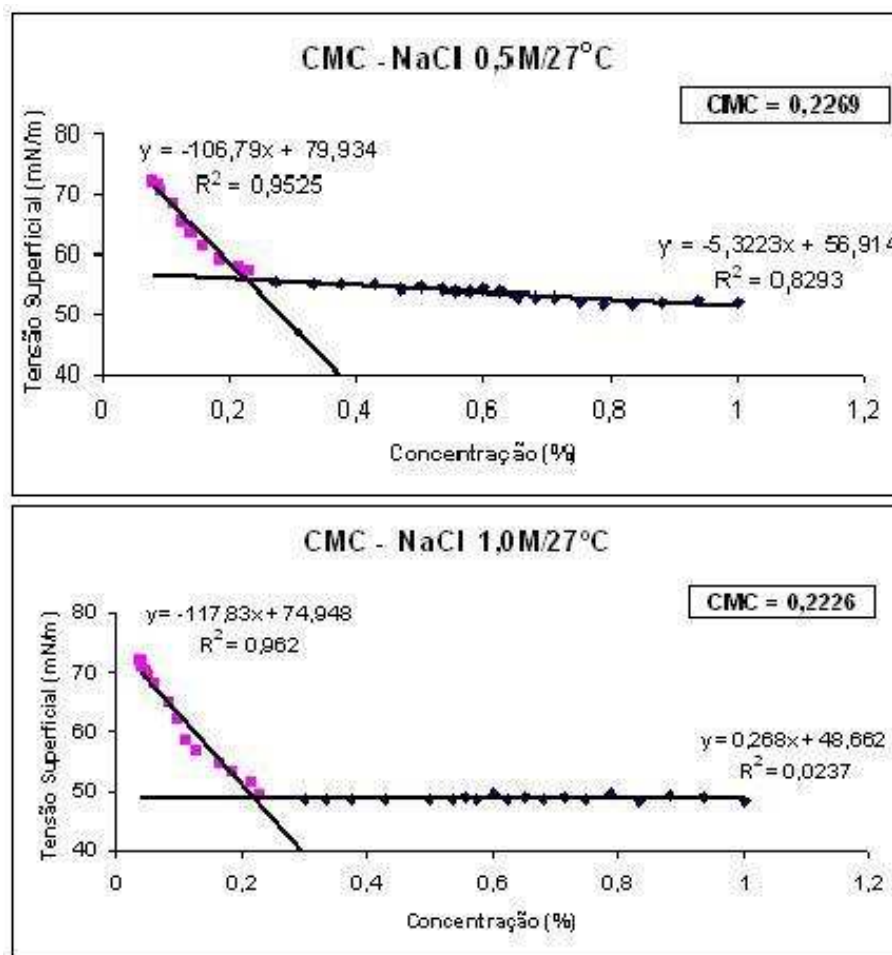


Figura 32. Determinação da CMC em solução salina (0,5 e 1,0 M NaCl) a 27 °C.

Comparando as Figuras 30 e 32 observa-se que houve uma redução no valor da CMC quando eletrólitos foram adicionados à solução. O inibidor estudado apresenta em sua composição compostos de amônia quaternária e derivados de imidazolina, sendo, portanto, um inibidor do tipo catiônico. A adição de sal inerte usualmente diminui a CMC de tensoativos iônicos. O sal adicionado tende a reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça dos tensoativos, tornando-os mais hidrofóbicos. Este aumento das interações hidrofóbicas entre os tensoativos causa sua agregação a concentrações mais baixas, fornecendo, conseqüentemente, uma CMC mais baixa, indicando a necessidade de uma menor concentração de tensoativo para que haja a formação das micelas. É importante observar que

*João Ingenieros Pinheiro Moura – Dissertação de Mestrado – PPGEQ/UFRN*

quando a concentração de NaCl foi aumentada de 0,5M para 1,0M a CMC praticamente manteve-se constante, mostrando que o aumento na quantidade de eletrólitos no meio não ocasiona mudanças significativas no valor da CMC.

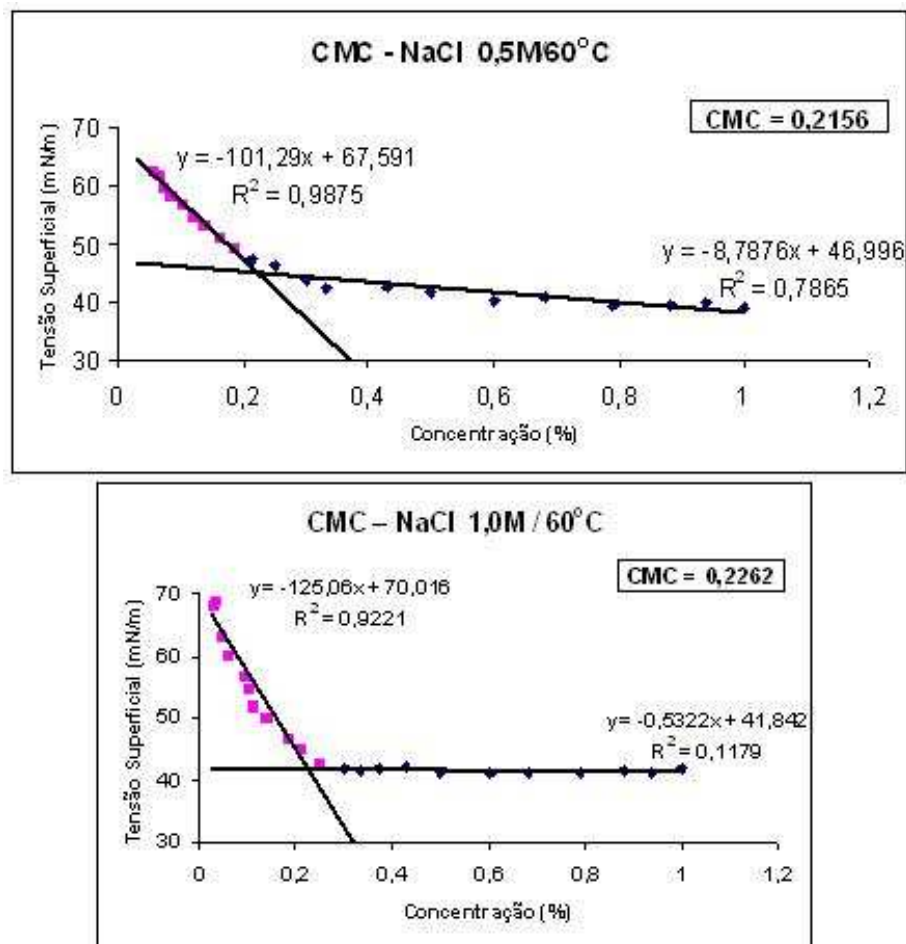


Figura 33. Determinação da CMC em solução salina (0,5 e 1,0 M NaCl) a 60 °C.

A análise das Figuras 31 e 33 mostra que, também nesse caso, houve uma redução da CMC com a presença de eletrólitos, o que já era esperado. O sal adicionado, conforme explicado anteriormente, tende a reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça dos tensoativos.

Estes resultados mostram, também, que nas condições operacionais normalmente encontradas na indústria de petróleo, ou seja, temperaturas elevadas e presença de eletrólitos, a concentração de inibidor necessária para que uma inibição monocamada seja formada torna-se menor, o que ocasiona redução em custos com inibidores. É importante ressaltar que esta diminuição é resultado da presença do eletrólito, por ser a CMC praticamente independente da temperatura. A Tabela 9 resume os dados de CMC em água e em solução salina em diferentes concentrações, a 27 °C e 60 °C.



Tabela 9. Resultados da CMC em água e solução salina a 27 e 60 °C.

	Água	NaCl 0,5 M	NaCl 1,0 M
27 °C	0,4352	0,2269	0,2226
60 °C	0,4360	0,2156	0,2262

### 5.3 - Estudo da eficiência na inibição da corrosão

O estudo da eficiência na inibição da corrosão foi realizado a partir da utilização do inibidor de corrosão formador de filme NALCO ENERCEPT™ 99VD049 misturado a água e soluções de NaCl a 0,5 M e 1,0 M, que funcionam como meio agressivo, na presença de O<sub>2</sub> e em temperaturas de 27°C e 60 °C.

O estudo visa a proteção do aço API5LX Gr X42, que é muito usado em dutos na atividade de transporte de petróleo. A eficiência do filme inibidor depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície do metal.

Os resultados de eficiência de inibição foram avaliados por dados experimentais de densidades de corrente de corrosão, obtidas através das curvas de polarização a várias concentrações dos sistemas inibidores. Foram realizados três ensaios para uma melhor verificação do comportamento do sistema. Define-se a eficiência de inibição como sendo (El-Achouri *et al.*, 1995):

$$E\% = \frac{100x(i_{corr} - i'_{corr})}{i_{corr}} \quad (35)$$

Onde  $i_{corr}$  e  $i'_{corr}$  representam respectivamente as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor. As densidades de corrente são determinadas com base na equação de Butler-Volmer (Equação 21) também conhecida como equação geral da cinética do eletrodo:

$$i = i_o \left[ \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] ,$$

Onde:

$i$  – densidade de corrente de troca (A);

$i_0$  – densidade de corrente de troca no estado de equilíbrio (A);

$\alpha$  – coeficiente de transferência ou de simetria;

$z$  - número de elétrons que participam da reação;

$F$  – Faraday;

$R$  - constante universal dos gases

$T$  - temperatura absoluta (K)

Torna-se útil lembrar que a medida da polarização em relação ao potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) é chamada sobretensão ou sobrepotencial (Equação 20), designado pela letra  $\eta$ . Se  $E$  é o potencial resultante da polarização, então:

$$\eta = E - E_e$$

Reescrevendo a Equação (21) temos:

$$i = i_o \left[ \exp \frac{\alpha z F (E - E_e)}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) z F (E - E_e)}{RT} \right] \quad (36)$$

Escrevendo a equação anterior em função dos coeficientes de transferência (ou de simetria) anódico ( $\alpha_a$ ) e catódico ( $\alpha_c$ ), e da densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), temos:

$$i = i_{corr} \left[ \exp \frac{\alpha_c z F (E - E_{corr})}{RT} - \exp \frac{\alpha_a z F (E - E_{corr})}{RT} \right] \quad (37)$$

Nesta equação a soma de  $\alpha_a + \alpha_c$  pode não necessariamente ser igual a 1.

Na prática observa-se que nem sempre se pode utilizar o método de extrapolação da reta de Tafel para a determinação da taxa de corrosão de aços carbonos, por não se conseguir nos experimentos obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização.

Conforme Wolynec (2003), a ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída a: (i) adsorção específica, (ii) polarização de concentração e (iii) queda ôhmica. Quando uma das duas primeiras causas acontece, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa, no entanto, for queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear.

O procedimento de compensação da queda ôhmica por meio de cálculo pode ser aplicado aos experimentos desta pesquisa para a determinação da taxa de corrosão de aços carbonos em soluções de 0,5 M e 1 M de NaCl. Algumas vezes as curvas de polarização obtidas nessas soluções não apresentam trechos lineares bem definidos e o desvio da linearidade pode ser provocado pela queda ôhmica. Assim, pode-se assumir que o valor de  $\Delta E$  aplicado inclui, em adição á polarização de ativação  $\Delta E_A$ , um termo devido à queda ôhmica, isto é:

$$\Delta E = \Delta E_A + R\Delta i \quad , \quad (38)$$

Onde  $R$  é a resistência ôhmica.

Aplicando as técnicas de ajuste por mínimos quadrados da equação anterior ao conjunto de valores experimentais ( $\Delta E$ ,  $\Delta i$ ) foi possível determinar o parâmetro desconhecido  $R$ . Os valores do coeficiente de correlação  $R^2$  foram muitas vezes próximos a 0,99 indicando um bom ajuste da equação aos dados experimentais. As curvas de polarização  $\Delta E \times \log |\Delta i|$  foram traçadas e notou-se na curva compensada um trecho linear bem definido, conforme exemplo mostrado na Figura 34. O coeficiente angular da reta representa a resistência  $R$ . A Equação (35) da eficiência de inibição da corrosão, pode ser escrita em função da resistência ôhmica como:

$$E\% = \frac{100 \times (R'_{corr} - R_{corr})}{R'_{corr}} \quad (39)$$

Onde  $R_{corr}$  e  $R'_{corr}$  representam, respectivamente, as resistências na ausência e na presença do inibidor.

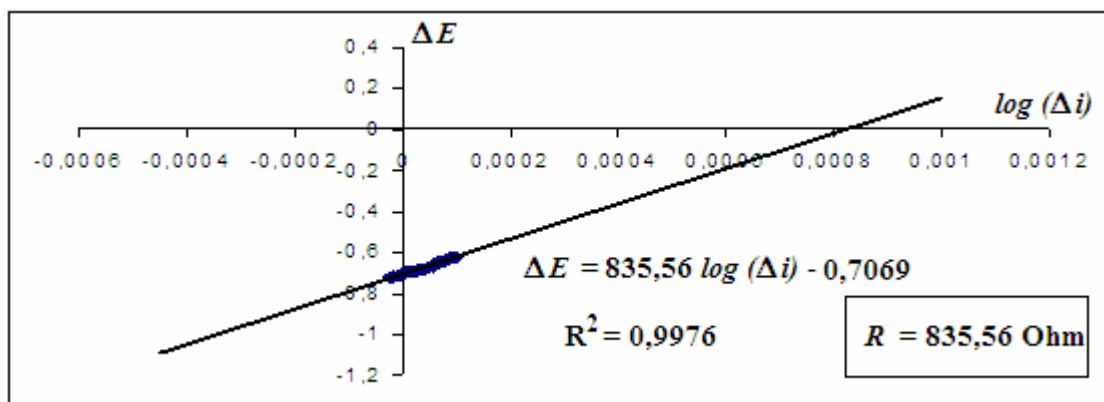


Figura 34. Exemplo de uma curva de polarização utilizando 0,2 % de inibidor e 0,5 M de NaCl (27 °C).

Iniciou-se a avaliação da eficiência na inibição da corrosão aplicando uma solução salina 0,5 M a 27 °C. A Figura 35 e a Tabela 10 mostram os resultados obtidos.

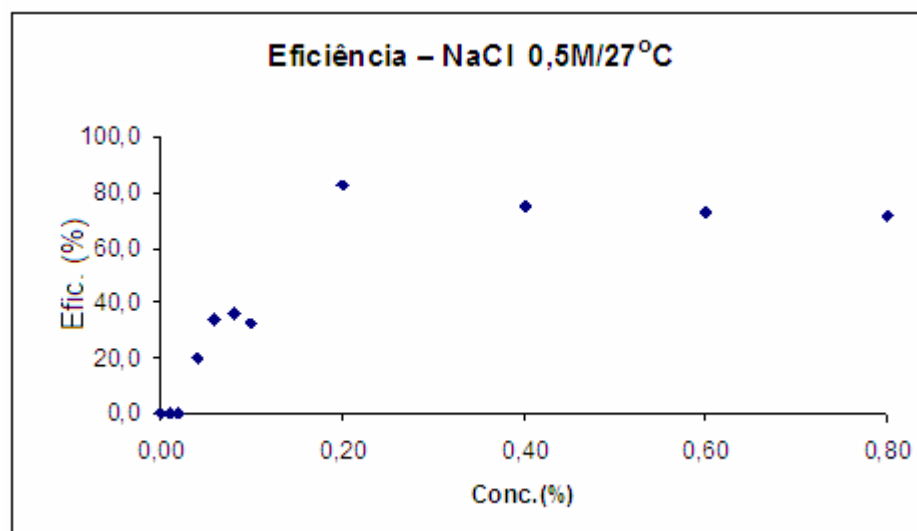


Figura 35. Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 0,5 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 , a 27 °C.

Tabela 10. Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 0,5 M NaCl a 27 °C e na presença de O<sub>2</sub>.

Concentração (%)	Resistência (Ohm)	Eficiência (%)
0,80	517,98	71,5
0,60	548,24	73,1
0,40	583,87	74,7
<b>0,20</b>	835,56	82,3
0,10	219,13	32,6
0,08	232,37	36,4
0,06	223,30	33,8
0,04	184,40	19,9
0,02	147,25	0,0
0,01	148,10	0,2
0,00	147,75	0,0

Observa-se que o inibidor foi mais eficiente quando a CMC foi atingida e esta eficiência manteve-se elevada acima deste valor (CMC = 0,2269 %, a 0,5M NaCl e 27 °C). O comportamento esperado era que a eficiência de inibição fosse aumentando até a CMC e após este valor tendesse a estabilizar (formação da monocamada) ou tivesse um leve aumento devido à formação de um filme multicamadas. Observou-se, entretanto, um pequeno

decréscimo após a CMC, que talvez possa ser explicado por ocorrer nesse ponto à máxima cobertura superficial e, após este valor, outros agregados moleculares de tensoativos podem ter sido formados na solução.

A Figura 36 e a Tabela 11 mostram os resultados obtidos aplicando uma solução salina 1,0 M NaCl, a 27 °C, e na presença de O<sub>2</sub>.

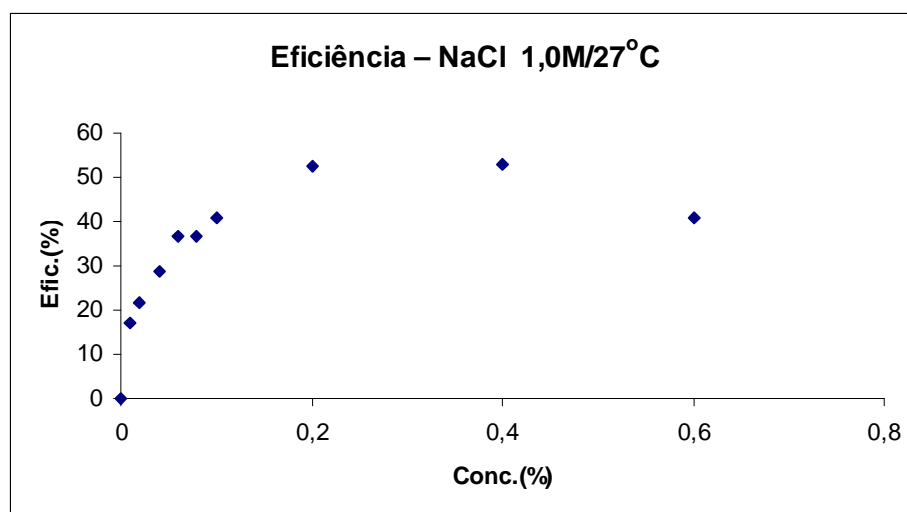


Figura 36. Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 1,0 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049, a 27 °C.

Tabela 11. Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 1,0 M NaCl, a 27 °C, e na presença de O<sub>2</sub>.

Concentração (%)	Resistência (Ohm)	Eficiência (%)
0,60	137,43	40,8
0,40	172,63	52,9
<b>0,20</b>	171,56	52,6
0,10	137,47	40,9
0,08	128,23	36,6
0,06	128,17	36,6
0,04	114,35	28,9
0,02	103,92	21,8
0,01	98,10	17,1
0,00	81,29	0,0

Observa-se, nesse caso, que após atingir o valor da CMC, nestas condições operacionais (CMC = 0,2226 %, a 1,0M NaCl e 27 °C), houve uma estabilização da eficiência de inibição até 0,40%, o que, conforme explicado anteriormente, era esperado. O poder de corrosão nessa situação era superior ao experimento anterior, observando-se uma menor

eficiência. Este fato pode ser justificado pela maior quantidade de eletrólitos na solução, o que potencializa a corrosão. Observou-se uma diminuição da eficiência quando foi utilizada uma concentração de 0,60% de inibidor, fato que pode ser explicado por prováveis oscilações nas condições experimentais (tensão elétrica de alimentação do potenciostato).

Com intuito de avaliar a influência da temperatura na eficiência de inibição, foram realizados experimentos a 60 °C, por ser esta uma temperatura média encontrada nos sistemas de escoamento de petróleo. As Figuras 37 e 38 e as Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados obtidos.

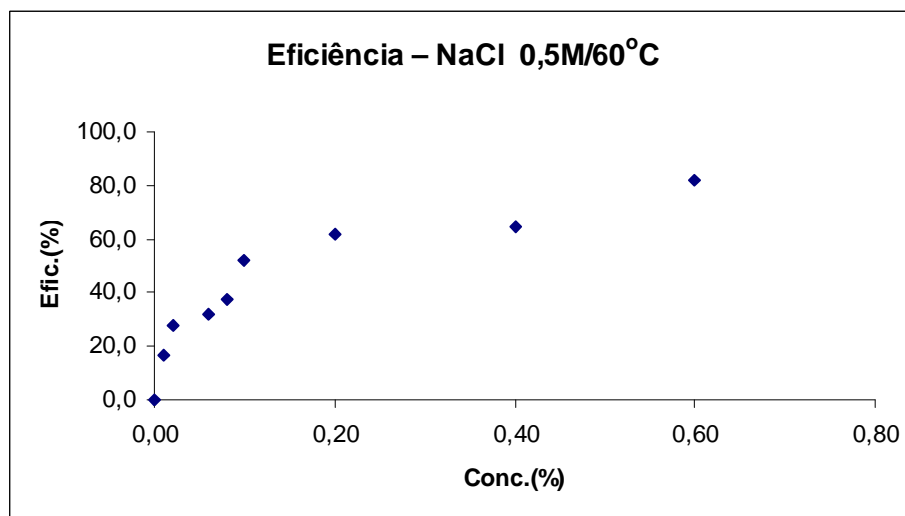


Figura 37. Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 0,5 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 a 60 °C.

Tabela 12. Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 0,5 M NaCl, a 60 °C, e na presença de O<sub>2</sub>.

Concentração (%)	Resistência (Ohm)	Eficiência (%)
0,60	423,96	81,7
0,40	220,50	64,8
<b>0,20</b>	204,43	62,1
0,10	161,32	51,9
0,08	123,98	37,5
0,06	113,85	31,9
0,02	107,22	27,7
0,01	93,26	16,9
0,00	77,53	0,0

Observa-se que há um aumento na eficiência da inibição mesmo após a concentração micelar crítica (CMC = 0,2156 %, a 0,5M NaCl e 60 °C) ser alcançada, havendo a formação

da cobertura monocamada. Incremento na concentração de tensoativo pode levar a uma cobertura multicamadas e a formação de agregados micelares na solução, o que pode justificar a eficiência adicional obtida. Ao se comparar a máxima eficiência obtida a 27 °C (82,3 %) e 60 °C (81,7 %) observa-se um leve decréscimo da eficiência com o aumento da temperatura. De um modo geral o aumento da temperatura acelera a corrosão, pois reduz a polarização e a sobretensão e aumenta a condutividade do eletrólito e a difusão de íons (Gentil, 1996, Moura, 2002).

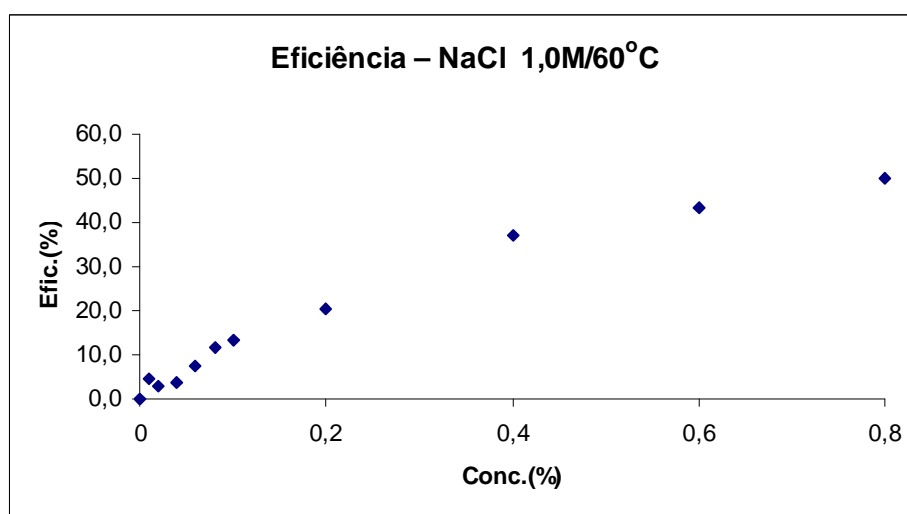


Figura 38. Eficiência na inibição da corrosão do aço API5LX Gr X42 em solução salina 1,0 M utilizando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 a 60 °C.

Tabela 13. Valores da concentração de inibidor (%), resistência (ohm) e eficiência de inibição para os experimentos utilizando 1,0 M NaCl a 60 °C e na presença de O<sub>2</sub>.

Concentração (%)	Resistência (Ohm)	Eficiência (%)
0,80	129,93	49,8
0,60	115,19	43,4
0,40	103,73	37,1
<b>0,20</b>	81,96	20,4
0,10	75,37	13,5
0,08	73,92	11,8
0,06	70,48	7,4
0,04	67,90	3,9
0,02	67,14	2,8
0,01	68,51	4,8
0,00	65,23	0,0

Observa-se que a maior eficiência foi obtida a 0,8 % de inibidor. Observa-se um aumento na eficiência mesmo acima da CMC (CMC = 0,2262 %, a 1,0 M NaCl e 60 °C).

Novamente, ao se comparar a máxima eficiência obtida a 27 °C (52,9 %) e 60 °C (49,8 %), observa-se um decréscimo da eficiência com o aumento da temperatura. De acordo com Cascudo (1997), o incremento de temperatura promove um aumento da velocidade de corrosão e da mobilidade iônica. Benjamin e Sykes (1990) destacam que o comportamento da corrosão por pite em ambientes contendo cloretos é fortemente influenciado pela temperatura.

#### **5.4 - Mecanismo de inibição de corrosão pelas moléculas de tensoativo**

A transição da interface metal/solução de um estado de dissolução ativa para um estado de passivação é de grande interesse em campos de petróleo. Normalmente, tensoativos são adicionados a ambientes aquosos para agir na interface metal/solução e reduzir a taxa de corrosão do aço carbono em tubulações.

A agregação dos tensoativos foi medida neste trabalho por diminuição da tensão superficial na interface ar-água. Se a concentração de moléculas individuais de tensoativo aumenta, a tendência para adsorção física e agregação é aumentada, e a adsorção ou a formação de micelas é evidenciada por redução na tensão superficial. Se a concentração de tensoativo se aproxima da CMC, as moléculas tensoativas formam dímeros e agregados multimoleculares. Se a CMC é atingida, a concentração de moléculas individuais atinge um máximo, e qualquer adição de moléculas tensoativas irá ser incorporada em agregados novos ou já existentes.

Como as moléculas não agregadas de tensoativo são responsáveis pelos efeitos na tensão superficial, a formação de agregados moleculares irá resultar na ausência de mudanças na tensão superficial acima da CMC. A relação entre tensão superficial e agregação de tensoativos é mostrada na Figura 39, tomando-se como exemplo a determinação da CMC em solução salina (0,5 M NaCl) a 27 °C.

A Figura 39 mostra, de forma esquemática, a adsorção do inibidor catiônico na superfície do aço negativamente carregado. É evidente que a CMC desempenha uma condição limite efetiva abaixo da qual a adsorção das moléculas tensoativas é inferior à monocamada e acima da qual multicamadas de tensoativos fisicamente adsorvidos podem existir.



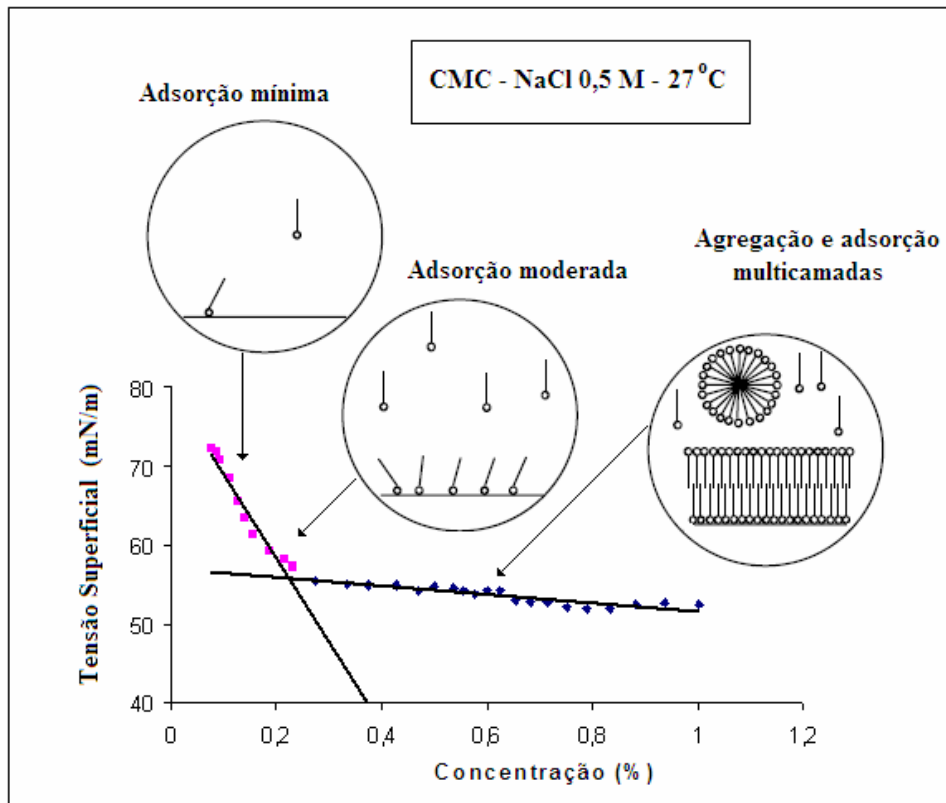


Figura 39. Tensão superficial versus concentração de inibidor indicando mudança na proteção pelas moléculas de tensoativo, utilizando solução salina (0,5 M NaCl) a 27 °C.

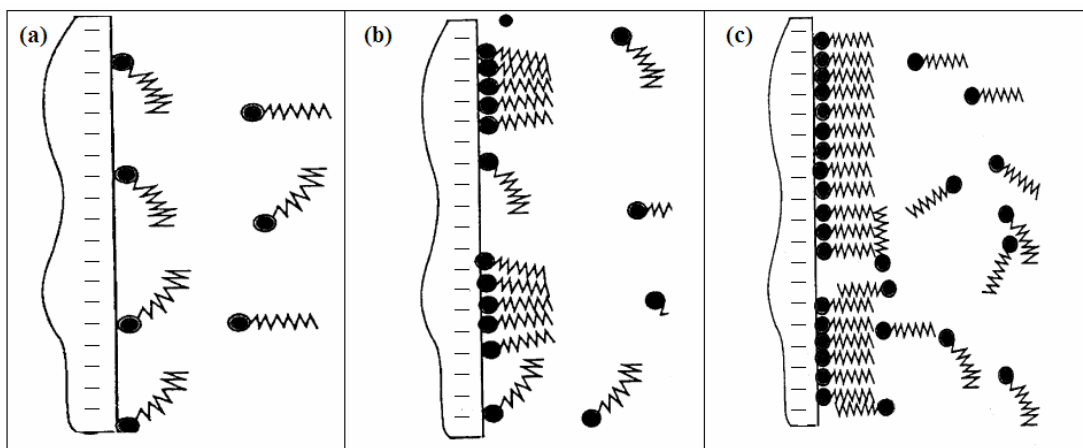


Figura 40. Representação esquemática da adsorção do inibidor sobre a superfície do aço.

- (d) Adsorção de monômeros a baixas concentrações;
- (e) Formação de hemimicelas a altas concentrações;
- (f) Formação de multicamada a concentrações bem superiores.

Temos que o modelo de Langmuir é dado por:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = kC \quad (40)$$

Na Figura 40 (a) tem-se que as primeiras adsorções são do tipo  $\theta \sim kC$ , pois  $1-\theta \cong 1$ . Na etapa intermediária  $\theta$  é pequeno, mas não é desprezível. Tem uma terceira etapa (Figura 40 – b) na qual deve ser considerado que  $\theta$  não é desprezível (perto de 1). A cobertura total (Figura 40 – c), antes da formação de multicamadas, acontece quando  $\theta > 1$ . O inibidor utilizado neste trabalho apenas atinge as etapas (a) e (b) da Figura 40, o que justifica a utilização do modelo de Langmuir para o ajuste dos dados experimentais.

De acordo com Free (2002) é provável que a cobertura superficial adicional, na forma de multicamada, e um associado aumento da viscosidade na superfície e camada limite, resultante de concentrações acima da CMC, sejam responsáveis por um aumento adicional na inibição da corrosão acima da CMC. A razão para esta explicação é simples: as coberturas de uma monocamada ou menos, as moléculas podem inibir a reação catódica ou anódica por ocupação dos sítios reativos, ou simplesmente por fornecerem resistência à provisão de oxidante ou ao transporte de produtos da reação. Uma vez que a superfície é preenchida por moléculas de tensoativo e moléculas adicionais formam estruturas multicamada, as moléculas adicionais dificilmente têm acesso à superfície, inibindo, conseqüentemente, a corrosão mais por oferecer uma resistência adicional ao transporte de elementos necessários ao processo corrosivo do que por ocupação dos sítios reativos.

### 5.5 - Isoterma de adsorção de Langmuir

Quando uma solução entra em contato com um adsorvente, após um determinado período de tempo, o equilíbrio é atingido. Neste estado de equilíbrio a taxa de moléculas que adsorvem no sólido é igual a das que deixam a superfície, ou seja, o conceito de equilíbrio não implica que a adsorção e a dessorção pararam de ocorrer, mas que elas são iguais, fazendo com que apareça uma “rede de adsorção”.

O desenvolvimento do modelo de Langmuir baseia-se em quatro suposições, que são [Atkins, 1994; Cooney, 1999]:

- 1- É feita a hipótese de que a adsorção ocorre em um número definido de sítios da superfície;
- 2- Cada sítio pode abrigar somente uma molécula (cobertura monocamada);

- 3- A energia de adsorção, ou seja, a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorbato, é igual para todos os sítios.
- 4- Não existem forças de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, o que implica que a habilidade de uma molécula adsorver em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

Devido ao número de sítios por unidade de peso ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida. Isto geralmente corresponde à condição de uma completa cobertura monocamadada das espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.

Se a taxa de adsorção é suposta proporcional a concentração de soluto no fluido ( $C_i$ ) e a fração de área superficial do adsorvente que está desocupada é  $(1 - \theta)$ , onde  $\theta$  corresponde a fração de superfície coberta (cobertura superficial), tem-se:

$$\text{Taxa de adsorção} = k C_i (1 - \theta) \quad (41)$$

Os valores da cobertura superficial ( $\theta$ ) foram obtidos por medidas de corrente a várias concentrações de inibidor (Equação 42).

$$\theta = \frac{i_{0\text{corr}} - i_{\text{corr}}}{i_{0\text{corr}}} \quad (42)$$

A Equação de Langmuir é dada por:

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_i \quad (43)$$

Onde  $C_i$  é a concentração do inibidor e  $k_{\text{ads}}$  representa a constante de equilíbrio de adsorção.

A Tabela 14 apresenta os dados necessários para a obtenção do modelo de Langmuir e as Figuras de 41 a 42 mostram o ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Tabela 14. Valores da concentração ( $C_i$ ) e da cobertura superficial ( $\theta$ ) para os experimentos realizados.

$C_i$ (%)	0,5 M NaCl 27 °C		1,0 M NaCl 27 °C		0,5 M NaCl 60 °C		1,0 M NaCl 60 °C	
	$\theta$	$C_i/\theta$	$\theta$	$C_i/\theta$	$\theta$	$C_i/\theta$	$\theta$	$C_i/\theta$
0,8	0,71	1,12	-	-	-	-	0,50	1,61
0,6	0,73	0,82	0,41	1,47	0,82	0,73	0,43	1,38
0,4	0,75	0,54	0,53	0,76	0,65	0,62	0,37	1,08
0,2	0,82	0,24	0,53	0,38	0,62	0,32	0,20	0,98
0,1	0,33	0,31	0,41	0,24	0,52	0,19	0,13	0,74
0,08	0,36	0,22	0,37	0,22	0,37	0,21	0,12	0,68
0,06	0,34	0,18	0,37	0,16	0,32	0,19	0,07	0,81
0,04	0,20	0,20	0,29	0,14	-	-	0,04	1,02
0,02	0,00	0,00	0,22	0,09	0,28	0,07	0,03	0,70
0,01	0,00	0,00	0,17	0,06	0,17	0,06	0,05	0,21
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Analisando a Figura 41, para uma solução salina 0,5 M a 27 °C, observa-se que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir, obtendo-se a constante de equilíbrio de adsorção ( $K = 17,61$ ) e a energia livre de adsorção padrão ( $\Delta G^o_{ads} = -7,15$  kJ/mol).

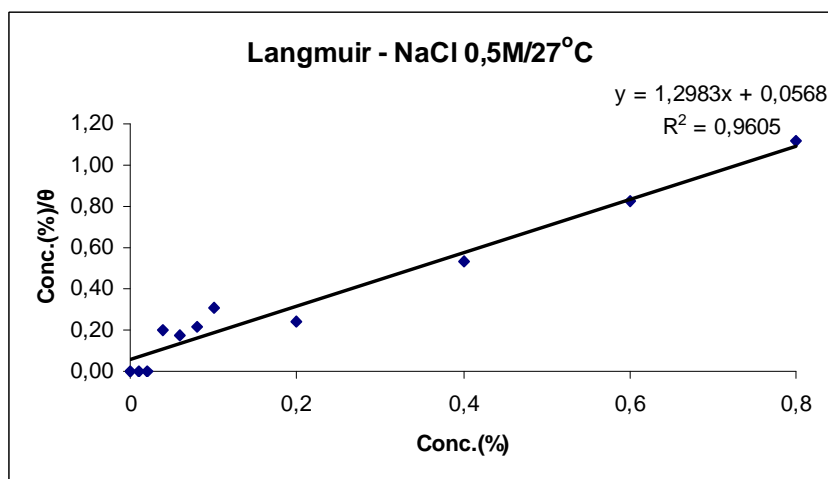


Figura 41. Isotherma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 0,5 M a 27 °C.

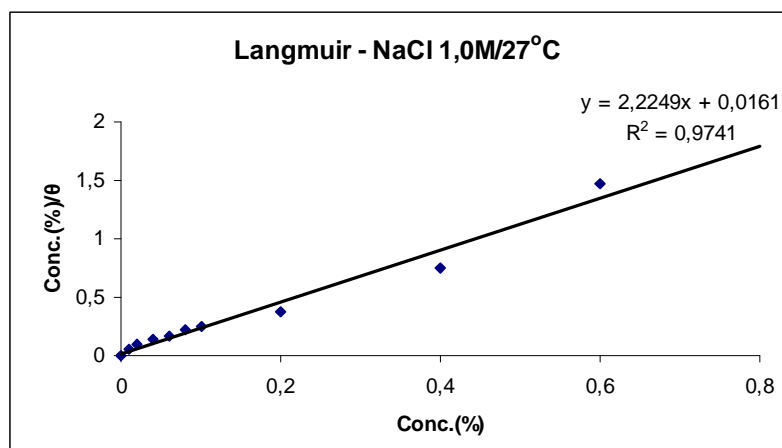


Figura 42. Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 1,0 M a 27 °C.

A Figura 42 mostra que para uma solução salina 1,0 M a 27 °C os dados experimentais, também, se ajustam ao modelo de Langmuir, obtendo-se a constante de equilíbrio de adsorção ( $K = 62,11$ ) e a energia livre de adsorção padrão ( $\Delta G^{\circ}_{ads} = -10,30$  kJ/mol).

Na Figura 43 observa-se que o gráfico de  $C_i/\theta$  por  $C_i$  mostra uma correlação linear próxima da unidade, indicando que quando foi utilizada uma solução salina 0,5 M a 60 °C o modelo de Langmuir representou bem os dados de adsorção. O modelo de Langmuir assume que não há interações entre as moléculas adsorvidas sobre a superfície do eletrodo. Neste caso a constante de equilíbrio de adsorção foi igual a  $K = 14,29$  e a energia livre de adsorção padrão  $\Delta G^{\circ}_{ads} = -7,36$  kJ/mol.

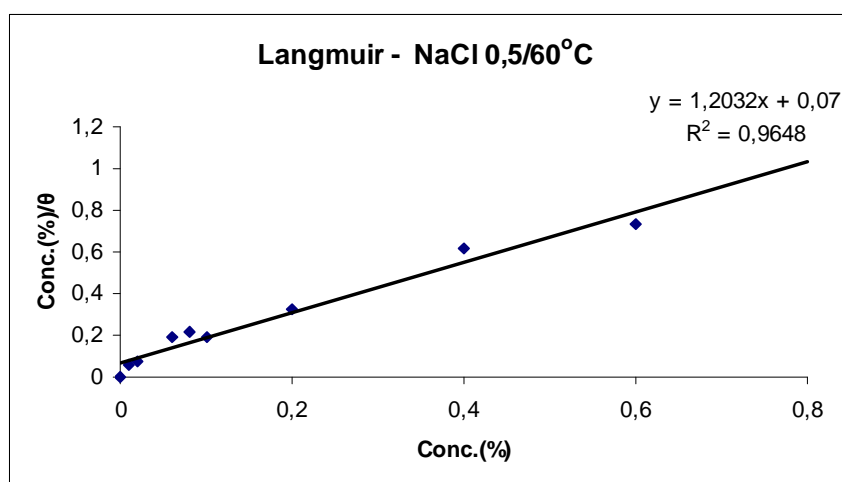


Figura 43. Isoterma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 0,5 M a 60 °C.

Analisando a Figura 44, para uma solução salina 1,0 M a 60 °C, observa-se que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir, obtendo-se a constante de equilíbrio de adsorção ( $K = 1,50$ ) e a energia livre de adsorção padrão ( $\Delta G^o_{ads} = -1,12$  kJ/mol).

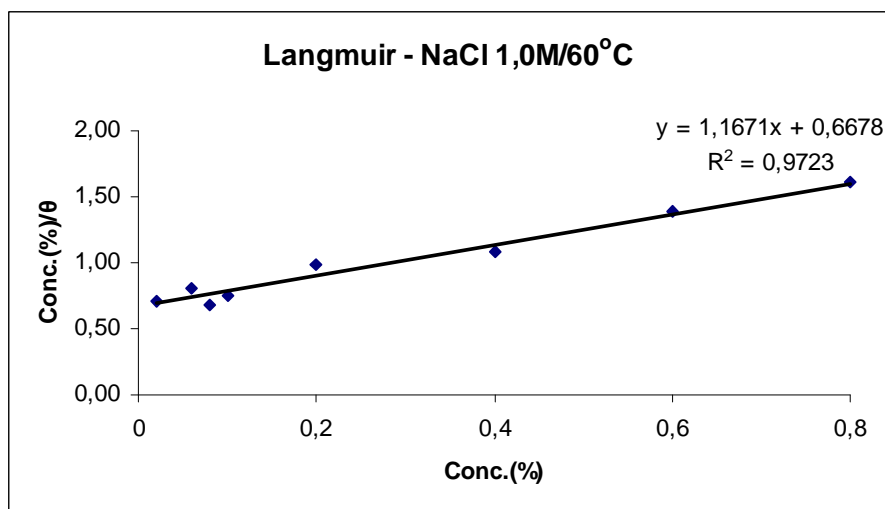


Figura 44. Isotherma de adsorção de Langmuir para a inibição da superfície do aço API5LX Gr X42 empregando o inibidor NALCO ENERCEPT™ 99VD049 em solução salina 1,0 M a 60 °C.

Os valores da constante de adsorção ( $K$ ) são aumentados por uma redução na temperatura do sistema ou por um aumento da força de adsorção. Valores elevados de  $K$  significam melhor eficiência de inibição para um dado inibidor, ou seja, interações elétricas fortes entre a dupla camada existente no limite de fases e as moléculas adsorvidas. Os valores da energia livre de adsorção padrão ( $\Delta G^o_{ads}$ ) são maiores e adquirem valor negativo indicando que a reação de adsorção se procede espontaneamente, acompanhado por uma alta eficiência de adsorção. Observando-se a Tabela 15 verifica-se que houve uma redução na eficiência de inibição, nas duas temperaturas avaliadas, com o aumento da quantidade de eletrólitos presente na solução e que todos os processos ocorreram de forma espontânea, o que já era esperado por ser o inibidor utilizado classificado como formador de filme.

Tabela 15. Valores da constante de adsorção e da energia livre de adsorção para os experimentos a 27 e 60 °C.

	<b>0,5 M NaCl</b> <b>27 °C</b>	<b>1,0 M NaCl</b> <b>27 °C</b>	<b>0,5 M NaCl</b> <b>60 °C</b>	<b>1,0 M NaCl</b> <b>60 °C</b>
<b><math>k</math></b>	17,61	62,11	14,29	1,50
<b><math>\Delta G</math> (kJ/mol)</b>	-7,15	-10,30	-7,36	-1,12

---

## **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSÕES**

---

## 6. Conclusões

O objetivo desse trabalho foi avaliar o inibidor de corrosão NALCO ENERCEPTM 99VD049 na proteção da corrosão do aço API5LX Gr X42, muito usado na construção de oleodutos terrestres. Este inibidor apresenta em sua composição compostos de amônia quaternária, derivados de imidazolina, sendo, portanto, um inibidor do tipo catiônico. Com o propósito de entender o mecanismo de inibição, vários parâmetros foram avaliados, o que permitiu chegar as seguintes conclusões:

- 1- A determinação da CMC, através de medidas de tensão superficial, utilizando água destilada e solução salina (0,5 e 1,0 M NaCl), mostrou que a presença de eletrólitos ocasiona uma redução no valor da CMC. A adição de sal inerte diminui a CMC de tensoativos iônicos por reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça dos tensoativos, o que propicia a utilização de menores concentrações de inibidor.
- 3- O aumento da temperatura não ocasionou decréscimo no valor da CMC. Este comportamento era esperado por ser este parâmetro, em uma primeira aproximação, independente da temperatura.
- 4- Os resultados de eficiência de inibição foram avaliados por dados experimentais de resistência à corrente de corrosão. Observou-se, em alguns casos, que o inibidor era eficiente mesmo abaixo da CMC e continuava a crescer após este valor. O comportamento esperado era de que a eficiência de inibição fosse aumentando até a CMC e, após este valor, tendesse a estabilizar (formação da monocamada) ou tivesse um leve aumento devido à formação de um filme multicamadas.
- 5- A eficiência de inibição é inferior com o aumento da salinidade. Este fato pode ser justificado pela maior quantidade de eletrólitos na solução, o que potencializa a corrosão.
- 6- A eficiência de inibição é diminuída com a elevação da temperatura, o que pode ser justificado por um aumento na condutividade do eletrólito e na difusão de íons,



favorecendo o seu deslocamento do seio da solução para o eletrodo e, conseqüentemente, aumentando o processo corrosivo.

- 7- Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir, obtendo-se, em todos os ensaios realizados, para o gráfico de  $C_i/\theta$  por  $C_i$ , uma correlação linear próxima da unidade.
- 8- O processo de inibição ocorreu de forma espontânea ( $\Delta G^o < 0$ ), o que confirma a classificação do inibidor utilizado como formador de filme.

---

## **CAPÍTULO 7**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 7. Referências Bibliográficas

**AIROLDI, C.; FARIAS, R.F.** O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*: Sociedade Brasileira de Química, v.23, n.4, p.496-503, 2000.

**ALLEN, T.O.; ROBERTS, A.P.** *Production Operations – Well Completions, Workover, and Stimulation*. 4ª ed. USA: PennWell, v.2, 1994.

**ALTOÉ, P.; PIMENTA, G.; MOULIN, C.F.; DIAZ, S.L.; MATTOS, R.** Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO<sub>2</sub> containing media: a kinetic study. *Electrochimica Acta*, v.41, n.7/8, p.1165-1172, 1996.

**ATKINS, P.W.** *Physical Chemistry*. 5ª Ed., Oxford: Oxford University Press, Cap. 28, p.961-1006, 1994.

**ATTWOOD, D.; FLORENCE, A.T.** *Surfactant Systems: their chemistry, pharmacy and biology*. USA: Chapman and Hall Ltd., p.1-28, 1985.

**BARD, A.J.; FAULKNER, R.** *Electrochemical Methods*. USA: John Willey & Sons, 1980.

**BENJAMIN, S.E.; SYKES, J. M.** Chloride-induced pitting corrosion of Swedish iron in ordinary portland cement mortars and alkaline solutions: the effect of temperature. In: **PAGE, C. L.; TREADAWAY, K. W.J.; BAMFORTH, P. B.**, eds. *Corrosion of reinforcement in concrete*. London: Society of Chemical Industry/Elsevier Applied Science, p.59-64, 1990.

**BRANDÃO, M.S.B.** Substâncias tensoativas. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, Ano 2, n.8, p.30-34, 1999.

**BYARS, H.G.** *Corrosion Control in Petroleum Production*. 2ª ed. Canadá: TCP Publication 5 – NACE International, 1999.

**CASCUDO, O.** *O controle da corrosão de armaduras em concretos*. 2ª ed. São Paulo: Editora PINI, 1997.

**CAVALCANTE JR., C.L.** *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese submetida a concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: DEQ, 1998.

**COONEY, D.O.** *Adsorption design for wastewater treatment*. USA: Lewis Publishers, 1999.

**EL-ACHOURI, M.; HAJJIM, S.; KERTIT, S.; ESSASSI, E.M.; SALEM, M.; COUDERT, R.** *Corrosion Science*. v.37, n.3, p.381-389, 1995.

**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.

**ELMORSI, M.A.; GHONEIM, M.M.; ISSA, F.M.; MABROUK, E.M.** The inhibition of steel corrosion in aqueous solutions containing oxygen. *Surface and Coatings Technology*, v.31, p.389-399, 1987.

**FERREIRA, P.A.** Gerenciamento de Corrosão de Dutos – Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados. Rio de Janeiro: Cenpes, 1998.

**FONTANA, M.G.** *Corrosion Engineering*. 3ª ed. USA: McGraw-Hill, 1986.

**FREE, M.L.** Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, v.44, p.2865-2870, 2002.

**GARCIA, L.A.C.J.; JÓIA, C.J.B.M.; CARDOSO, E.M.; MATTOS, O.R.** Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and fields results. *Electrochimica Acta*, v.46, p.3879-3886, 2001.

**GENTIL, V.** *Corrosão*. 3ª ed. Revisada. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

**GOMIDE, R.** *Operações Unitárias*. 1ª ed. São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), v.4, Cap. IV, p.311-331, 1988.

**HAMZAH, R.; STEPHENSON, D.J.; STRUTT, J.E.** Erosion of material used in petroleum production. *Wear*, v.186-187, p.493-496, 1995.

**HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B.** *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*. 2ª ed. USA: John Willey and Sons, 2003.

**KEERA, S.T.; DEYAB, M.A.** Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.266, p. 129-140, 2005.

**LACHTERMACHER, M.G.; COSTA, J.M.** Tecnologia de revestimento interno in-situ em dutos com corrosão na PETROBRAS. Cd do Rio Oil and Gas Expo and Conference: IBP, Rio de Janeiro, 16-19 de outubro, 2000.

**LATOURETTE, A.J.; POMBEIRO, O.** *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*. 2ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

**MAITLAND, G.C.** Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid and interface Science*, v.5, p.301-311, 2000.

**MARQUES, A.A.; FERNANDES, A.** Breve História da Metalurgia. Disponível em: <[http://www.demat.ist.utl.pt/departamento/jornal/jornal1/pagina\\_1\\_3.html](http://www.demat.ist.utl.pt/departamento/jornal/jornal1/pagina_1_3.html)>. Acesso em: 22 de junho de 2003.

**MIGAHEH, M.A.** Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by *N,N*-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. *Progress in Organic Coatings*, v.54, p. 91-98, 2005.

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

**MIGAHEH, M.A.; AZZAN, E.M.S.; AL-SABAGH, A.M.** Corrosion inhibition of mild steel in 1 M sulfuric acid solution using anionic surfactant. *Materials Chemistry and Physics*, v.85, p. 273-279, 2004.

**MORALES-GIL, P.; NEGRÓN-SILVA, G.; ROMERO-ROMO, M. ÁNGELES-CHÁVEZ, C.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.** Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution using heterocyclic organic molecules. *Electrochimica Acta*, v.49, p. 4733-4741, 2004.

**MOURA, E.F.** *Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionados na inibição de corrosão em aço carbono..* Tese (Doutorado). Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

**POSADAS, D.** *Introdução a la Electroquímica*. La Plata: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos – Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1980.

**RAMANATHAN, L.V.** *Corrosão e seu Controle*. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1988.

**REBINDER, P.A.** *The Use of Surfactants in the Petroleum Industry*. USA: Consultants Bureau Enterprises, Inc., 1965.

**REED, M.; JOHNSEN, S.** *Produced Waters 2. Environmental Issues and Mitigation Technologies*. New York: Plenum Press, 1996.

- ROBERGE, P.R.** *Handbook of Corrosion Engineering*. USA: McGraw-Hill, 1999.
- RUTHVEN, D.M.** “Adsorption”. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ª ed. New York: John Wiley & Sons Inc., p. 493-528, 1991.
- RUTHVEN, D.M.** *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- SANTANNA, V.C.** *Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível*. Tese (Doutorado), Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.
- SCHRAMM, L.L.** *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2000.
- SCHRAMM, L.L.; MARANGONI, D.G.** Surfactants and their solutions: basic principles. In: *SCHRAMM, L.L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2000.
- SHEPARD, S.; MANTLE, M.D.; SEDERMAN, A.J.; JOHNS, M.L.; GLADDEN, L.F.** Magnetic resonance imaging study of complex fluid flow in porous media: flow patterns and quantitative saturation profiling of amphiphilic fracturing fluid displacement in sandstone cores. *Magnetic resonance Imaging*, v.21, p.365-367, 2003.
- SOMASUNDARAM, P.; HUANG, L.** Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.88, p.179-208, 2000.
- SWARUP, S.; SCHOFF, C.K.** A survey of surfactants in coatings technology. *Progress in Organic Coatings*, v.23, p.1-22, 1993.
- TIBERG, F.; BRINCK, J.; GRANT, L.** Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.4, p.411-419, 2000.
- WANG, W.L.; FREE, M.L.** Prediction and measurement of corrosion inhibition of mild steel using nonionic surfactants in chloride media. *Corrosion Science*, v.46, p.2601-2611, 2004.

**WEST, J.M.** *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 3<sup>a</sup> ed. Londres: EdwardArnold, p.35-36, 1981.

**WOLYNEC, S.** *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

**YANG, J.** Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Current Opinion in Colloid and interface Science*, v.7, p.276-281, 2002.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)