

INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO API 5L POR DERIVADOS DA IMIDAZOLINA EM MEIO ÁCIDO.

Da Conceição, L.C¹; Farias, A.S¹; da Costa Junior, N.B¹; Macedo, M.C.S.S^{1*}.

¹Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

(*) e-mail: michellecardinales@gmail.com

RESUMO

O processo de acidificação de poços de petróleo é uma etapa agressiva para os materiais metálicos, sendo os inibidores de corrosão um dos métodos mais aplicados por se apresentar como uma forma economicamente viável. No presente trabalho avaliou-se a capacidade de inibição dos compostos 2metil-imidazolina e 2fenil-imidazolina na corrosão do aço API 5L em meio de HCl 15%. Os resultados de perda de massa mostram que há melhor eficiência encontra-se na concentração de 5×10^{-2} mol/L. Aumentando a concentração dos inibidores as curvas de polarização anódicas são deslocadas para menores valores de densidade de corrente e em relação a impedância eletroquímica, as resistências de polarização, R_p , aumenta com o aumento da concentração. As isotermas de adsorção mostram uma adsorção física de ambos inibidores. Os resultados teóricos corroboram com os encontrados experimentalmente.

Palavras chaves: Inibidor de corrosão, meio ácido, imidazolininas.

INTRODUÇÃO

A corrosão nos materiais metálicos é um processo espontâneo que promove a deterioração destes. Do ponto de vista econômico, a corrosão é considerada um dos principais problemas na indústria petrolífera em todo o mundo. Os processos corrosivos na indústria petrolífera são encontrados desde a etapa de extração até o refino do produto. Entre os processos envolvidos na produção de petróleo, a acidificação dos poços é sem dúvida uma das etapas mais agressiva para os materiais metálicos. O objetivo da acidificação é melhorar a produção de óleo e gás através da estimulação da rocha reservatório, pela introdução de uma solução ácida ou mistura de ácidos, com finalidade de promover a dissolução de parte dos minerais presentes na sua composição, além de outros resíduos oriundos do fluido de perfuração que obstruem os poros das rochas. A adição de soluções ácidas promove a desobstrução dos poros já existentes além de criar novos, aumentando ou recuperando dessa forma a vazão dos poços ⁽¹⁾. Geralmente os fluídos de caráter ácido utilizados, podem conter de 15 a 28% de ácido clorídrico e outros ácidos ^(2, 3). Sabe-se que os materiais metálicos, mesmo os aços API e inoxidáveis, que são empregados nas colunas de injeção, sofrem severos processos corrosivos em virtude do ambiente extremamente agressivo que os mesmos são impostos. Desta forma, é necessário fazer uso de meios que promovam a proteção de todos componentes da estrutura do poço, pois uma vez corroídos esses materiais, falhas estruturais podem acontecer e ocasionar prejuízos econômicos além de provocar graves acidentes de grandes impactos ambientais e até com perdas de vidas humanas. Dentro deste contexto os inibidores de corrosão têm se destacado com um excelente método de proteção contra a corrosão dos materiais metálicos dos poços de petróleo, pois oferecem uma proteção efetiva aos materiais além de ser uma medida economicamente viável. Entre os inúmeros inibidores existentes, os compostos orgânicos são os mais utilizados nestes meios, no entanto muitos desses compostos são tóxicos e seus mecanismos de atuação pouco discutidos. Assim, este trabalho busca avaliar a potencialidade de derivados da imidazolina como inibidores da corrosão de um aço API em meio ácido. As imidazolinas são classificadas como inibidores ambientalmente amigáveis (*environmentally friendly inhibitors*), ou seja, compostos de baixa toxicidade ⁽⁴⁾.

Para este estudo foram realizados ensaios eletroquímicos, gravimétricos e cálculos químicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparações dos corpos-de-prova para perda de massa e ensaios eletroquímicos

Inicialmente os corpos-de-prova de aço (API 5L) foram cortados em quadrados medindo 1 cm². Para os corpos de prova usados no ensaio de perda de massa, as amostras foram lixadas até a lixa de 1200. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com água destilada, desengorduradas em uma mistura 1:1 de álcool etílico/ água destilada em banho ultrassônico por um tempo de 5 minutos e finalmente secar em jato de ar frio.

Para os ensaios eletroquímicos, os eletrodos foram preparados realizando um contato elétrico através de um fio de cobre e em seguida as amostras foram embutidas em resina poliéster de cura rápida. Posteriormente a mesma metodologia descrita acima foi seguida para o preparo da superfície dos eletrodos.

Preparação das soluções para os ensaios eletroquímicos e perda de massa

Uma solução de ácido clorídrico 15% foi preparada para ser usada como eletrólito para este estudo. Após o preparo da solução de HCl 15 %, foram adicionados os compostos 2-metil-imidazolina e 2-fenil-imidazolina para serem testados como possíveis inibidores de corrosão do aço API(5L). As concentrações testadas foram (10^{-3} , 10^{-2} , 5×10^{-2} mol/L). Soluções de ambos inibidores na concentração de 10^{-2} mol/L foram preparadas em água destilada, a fim de promover a formação inicial de um filme de inibidor na superfície das amostras. As amostras foram imersas nesta solução durante 30 min e em seguidas levadas para os ensaios onde foram imersas em solução ácida de ambos inibidores nas concentrações citadas acima.

Ensaio de perda de massa

Com o objetivo de determinar a taxa de corrosão do aço API-5L, em meio de HCl 15%, os ensaios de perda de massa foram realizados em triplicata, durante 1h e 24h

a temperatura ambiente. O procedimento para a realização do ensaio seguiu as normas ASTM G1-03 [5] e ASTM G 31-72 ^(5,6). Através das variações das massas no ensaio de imersão, as taxas de corrosão (T_c) foram calculadas de acordo com a equação (A).

$$T_c = \frac{8,76 \cdot (10^4) \Delta m_c}{A \cdot t \cdot \rho} \text{ (A)}$$

Onde: T_c = taxa de corrosão em mm/ano; Δm_c = perda de massa em g; ρ = massa específica; A = área do corpo-de-prova em cm^2 ; t = tempo de exposição em horas;

Em seguida as eficiências dos inibidores (EI) foram determinadas através da equação (B).

$$EI = \frac{T_{cs} - T_{ci}}{T_{cs}} \text{ (B)}$$

Onde: EI = eficiência do inibidor; T_{cs} = taxa de corrosão sem inibidor; T_{ci} = taxa de corrosão com inibidor;

Ensaio eletroquímico

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT 320N. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi usada, onde o aço API foi o eletrodo de trabalho, uma rede de platina foi utilizada como contra-eletrodo e como referência foi adotado o eletrodo de (Ag/AgCl). Os ensaios eletroquímicos consistiram em curvas de polarização anódica e impedância eletroquímica. Soluções ácidas de HCl 15% com e sem inibidores foram usadas com eletrólito para este estudo

As curvas de polarização anódica foram obtidas partindo do potencial de circuito aberto (PCA) até 1V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A impedância eletroquímica foi realizada em uma faixa de frequência 10^4 Hz a 10^{-2} Hz e amplitude de 10 mV. Tanto as curvas de polarização quanto a impedância eletroquímica foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto e em triplicatas.

RESULTADOS

Perda de massa

A tabela 1 mostra as eficiência calculada para o aço API em meio de HCl 15 % em presença e ausência do 2-metil-imidazolina e 2-fenil imidazolina variando as concentrações. As taxas de corrosão e eficiências foram calculadas através das equações (A) e (B), porem somente os valores das eficiências será apresentado.

Os resultados mostram que à medida que aumenta a concentração dos inibidores no meio aumenta também a eficiências dos mesmos em inibir a corrosão do aço API. Porem essa eficiência tende a diminuir com o aumento do tempo de imersão. É importante notar que somente para a concentração de 10^{-3} mol/L os dois inibidores mostram um aumento da eficiência com o aumento do tempo de imersão. Este fato precisa ser melhor investigado, mas pode estar relacionado ao crescimento de óxidos resistivos sobre a superfície do metal que acaba atuando temporariamente com uma pequena barreira protetora. Como a concentração dos inibidores é baixa a cinética de formação do óxido é favorecida quando comparada aos meios com as concentrações mais elevadas onde provavelmente o processo de adsorção do inibidor sobre a superfície do metal é predominante. Os resultados mostram ainda que o 2-fenil-imidazolina apresenta melhor desempenho com inibidor para ao aço API (5L), pois os valores de eficiência desta molécula são maiores em todos os tempos de imersão investigado.

Tabela 1: Taxa de corrosão e Eficiência de inibição por ensaio de perda de massa para o 2-metil-imidazolina.

Meios	Tempo de imersão (h)	Eficiência (%)
HCl 15% + 2-metil imidazolina (10^{-3} mol/L)	1	$9 \pm 3,6$
	24	$18 \pm 1,5$
HCl 15% + 2-metil imidazolina (10^{-2} mol/L)	1	$66 \pm 2,3$
	24	$57 \pm 1,3$
HCl 15% + 2-metil imidazolina (5×10^{-2} mol/L)	1	$71 \pm 0,2$
	24	$68 \pm 0,3$
HCl 15% + 2-fenilimidazolina (10^{-3} mol/L)	1	$16 \pm 0,2$
	24	$26 \pm 1,2$
HCl 15% + 2-fenil imidazolina (10^{-2} mol/L)	1	$73 \pm 0,2$
	24	$67 \pm 0,3$
HCl 15% + 2-fenilimidazolina (5×10^{-2} mol/L)	1	$82 \pm 0,7$
	24	$77 \pm 0,6$

Ensaio Eletroquímico

As curvas de polarização anódicas são apresentadas nas figuras 1 A-B. Verifica-se que com o aumento da concentração dos inibidores há um deslocamento das curvas para valores de menores densidades de corrente. Este resultado corrobora com os observados nos ensaio de perda de massa. O fato de existir um maior número de espécies de inibidor em solução, aumenta a probabilidade de adsorção dessas espécies na superfície do metal, diminuindo assim processos corrosivos. No entanto, é importante ressaltar que nem sempre esse comportamento é observado como pode ser verificado em (7). As curvas de polarização anódica do aço API (5L) na presença do 2-fenil-imidazolina mostram uma região onde ocorre uma queda brusca da corrente seguida de um patamar. Esse comportamento sugere que a superfície do eletrodo foi bloqueada pela adsorção do inibidor, que forma um filme protetor impedindo a permeação de íons agressivos, neste caso íons cloretos. Por este motivo, a corrente tende a cair e se manter constante até que este filme seja quebrado. Este comportamento não foi observado para o 2-metilimidazolina, no entanto isto não quer dizer que não tenha ocorrido adsorção do inibidor na superfície do metal, mas indica que esta adsorção muito provavelmente acontece de forma menos efetiva e um filme menos estável se forma na superfície.

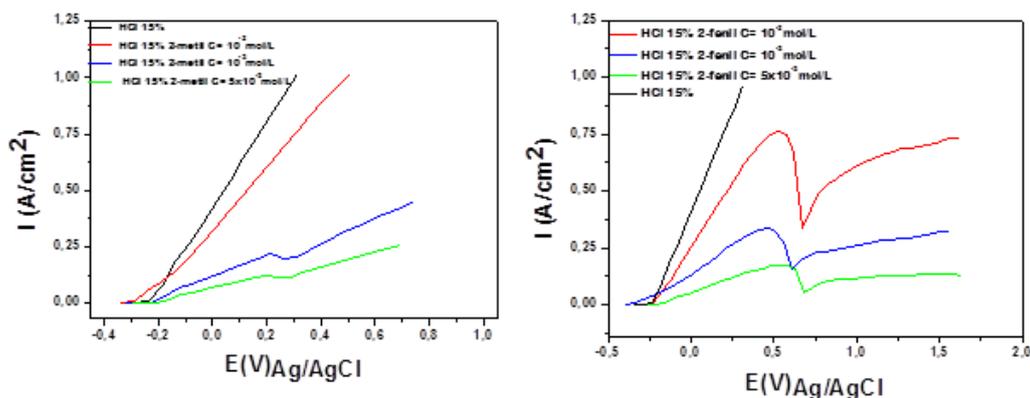


Figura 1: Curvas de polarização anódica para o aço API em presença e ausência dos inibidores de corrosão (A) 2-metil-imidazolima (B) 2-fenil-imidazolina.

Os diagramas de Nyquist para o aço API em solução de HCl 15% na ausência e presença do 2-metilimidazol e 2-fenilimidazol são apresentados nas Figuras 2 A-B, respectivamente. Os diagramas mostram que com o aumento da concentração há um aumento da resistência de polarização (R_p), resultado observado para ambos inibidores. O valor de R_p está relacionado com a resistência à corrosão do material no meio em estudo, quanto maior R_p mais resistente o material no meio em questão.

Esse aumento na resistência de polarização das amostras com inibidor está associado à presença do filme da molécula adsorvido na superfície do metal. Vale ainda ressaltar, que os valores de R_p observados para as amostras em presença do 2-fenilimidazol são maiores que os R_p das amostras em presença do 2-metilimidazol. Esses resultados corroboram com os observados nos ensaios de perda de massa e nas curvas de polarização anódica.

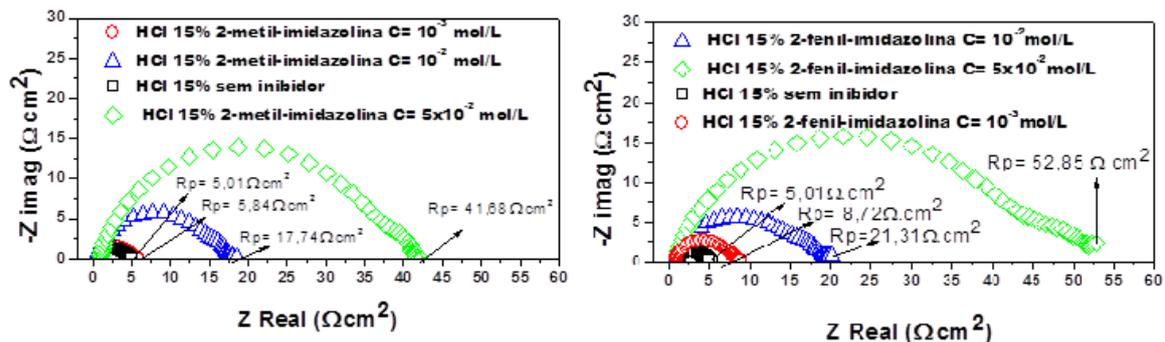


Figura 2: Diagrama de Nyquist para o aço API na presença e ausência dos inibidores de corrosão 2-metilimidazol e 2-fenilimidazol.

Isotermas de adsorção

Os processos de adsorção dos inibidores sobre a superfície do aço foram avaliados através de isotermas de adsorção. A fração de recobrimento foi obtida via ensaios de perda de massa e foram calculadas de acordo com a equação (C):

$$\theta = (v_0 - v) / v_0 \text{ (eq.C)}$$

Onde:

θ - fração de recobrimento;

v_0 - taxa de corrosão sem inibidor;

v- taxa de corrosão com inibidor;

As isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin foram inicialmente testadas, mas a isoterma de Langmuir foi que melhor se adequou aos resultados experimentais apresentando os melhores ajustes. De acordo essa isoterma, a fração de recobrimento (θ) está relacionada com a concentração do inibidor através da equação D ⁽⁸⁾:

$$C/\theta = \frac{1}{K_{ads}} + C \text{ (eq.D)}$$

A energia de adsorção (ΔG_{ads}) do processo é calculada através da equação E.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5K_{ads}) \text{ (eq.E).}$$

Onde:

K_{ads} - constante de equilíbrio de adsorção, obtida a partir do coeficiente angular das isotermas de Langmuir;

55,5- Indica a concentração da água em mol/L

R- constante dos gases

T- temperatura em k.

O valor encontrado para a variação de energia livre de Gibbs do 2-metilimidazolina e 2-fenil-imidazolina para o ensaio de 24h de imersão são respectivamente (-24,93 kJ/mol) e (-25,92 kJ/mol). Esses resultados concordam com os observados por ZHANG e colaboradores ⁽⁸⁾. De acordo com a literatura, um valor ΔG_{ads} menor que zero indica que o processo de adsorção dos inibidores se dá de forma espontânea sob o substrato metálico ^(9, 10).

Segundo ⁽¹¹⁻¹⁴⁾, quando os valores de ΔG_{ads} se aproximam de -20 kJ/mol ou menos negativos há um indicativo da ocorrência de uma adsorção física, ou seja, uma atração eletrostática entre o inibidor e a superfície carregada do metal. Por outro lado, se os valores de ΔG_{ads} estão em torno de -40 kJ/mol ou mais negativos sugerem a existência de uma ligação covalente coordenada entre as moléculas dos inibidores e a superfície do metal, caracterizando desta forma uma adsorção de caráter químico.

Os valores de energia livre encontrado neste estudo giram entorno de -20 kJ/mol, indicando que os inibidores se adsorvem na superfície do aço API de forma

física. O valor da energia de adsorção do 2-fenil-imidazolina confirma os resultados observados nos ensaios eletroquímicos e perda de massa, os quais mostram que este inibidor apresenta um melhor desempenho na proteção da corrosão do aço API, no meio testado, quando comparado ao 2-metil- imidazolina.

Cálculos Químicos

A tabela 2 apresenta a dureza absoluta (η), eletronegatividade (χ), maciez absoluta (σ). Esses parâmetros foram calculados através das equações vista em ⁽⁹⁾ respectivamente.

De acordo com a literatura quanto menor a dureza de uma molécula, menos energia será necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO e conseqüentemente maior será a eficiência do inibidor ⁽⁴⁾. Moléculas macias tendem a ser mais reativas que moléculas duras porque elas podem facilmente oferecer elétrons para um aceptor ⁽⁴⁾. A molécula que apresentou menor valor de dureza foia 2-benzil-imidazolina, conseqüentemente apresenta também maior valor de maciez. Assim, os cálculos químicos também confirmam os resultados observados nos experimentos onde observou-se que a molécula 2-benzil-imidazolina é mais eficiente inibidor na corrosão do aço API-5L em meio de HCl 15%.

Tabela 2: eletronegatividade, dureza e maciez absoluta dos derivados da Imidazolina(Parâmetros de Fukui)

Molécula	Dureza Absoluta	Eletronegatividade (eV)	Maciez Absoluta (eV)
2-metil-imidazolina	0,081	-0,228	12,346
2-fenil-imidazolina	0,058	-0,251	17,241

CONCLUSÃO

As curvas de polarização, assim como os ensaios de perda de massa, mostram que o aumento da concentração do 2-metil-imidazolina e do 2-fenil-imidazolina promove um aumento na eficiência dos inibidores. As curvas de polarização e

ensaio de perda de massa revelam ainda que o 2-fenil-imidazolina é mais eficiente que o 2-metil-imidazolina.

Os diagramas de Nyquist revelaram que com o aumento da concentração dos inibidores a resistência a polarização aumenta, indicando uma maior resistência aos processos corrosivos. Os maiores valores de R_p foram encontrados para a concentração $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ em ambos inibidores, porém para o 2-fenil-imidazolina se o valor R_p é maior.

As isotermas de adsorção de Langmuir mostraram que os derivados da imidazolina, avaliados neste estudo, se adsorvem sobre a superfície do metal via adsorção física e essa adsorção é mais efetiva para o 2-fenil-imidazolina, o que comprava mais uma vez que nas condições testadas este foi o melhor inibidor.

Os cálculos químicos mostraram que o 2-fenil-imidazolina é um inibidor mais eficiente que o 2-metil – imidazolina, nas condições testadas, porque apresenta menor dureza e maior maciez.

REFERÊNCIAS

[1] PORTIER, Sandrine; ANDRÉ, Laurent; VUATAZ, François-D. Review on chemical stimulation techniques in oil industry and applications to geothermal systems. Engine, work package, v. 4, p. 32, 2007.

[2] WILLIAMS, B.B ; GIDLEY, J.L. ; SCHECHTER, R. S. ; “Acidizing Fundamentals” ; Society of Petroleum Engineers of AIME ; New York ; 1979

[3] Machado, L, R. Estudo de corrosão do aço para dutos API 5L X56 em solo do RS. Tese de doutorado em metalúrgica e de materiais. UFRGS. 2006

[4] MACEDO, M. C. S. S; Barcia. O. E ; Silva. E. C ; Mendes. J. O; MATTOS, Oscar Rosalron Corrosion Inhibition by imidazoles in 3.5% NaCl medium: Experimental and Theoretical Results. Journal of the Electrochemical Society, v. 159, p. C160-C169, 2012.

[5] NORMA ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. American Society for Testing Materials (ASTM).

[6] ASTM G31-72 (1999). (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (1999)

[7] RAHMANI, K; JADIDIAN, R.; HAGHTALAB, S. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system. *Desalination*, v. 393, p. 174-185, 2016.

[8] MACEDO, M.C.S.S. Estudo experimental e teórico do mecanismo de inibição do imidazol e cinco derivados sobre a corrosão do ferro em meio de nacl 3,5%. outubro / 2010. p132. (tese de doutorado em engenharia metalúrgica e de materiais). COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

[9] ZHANG, Lei et al. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. *Petroleum*, v. 1, n. 3, p. 237-243, 2015.

[10] CARDOSO, Sheila Pressentinet al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química nova**, v. 28, n. 5, p. 756, 2005.

[11] ZHANG, Z., CHEN, S., LI, Y *et al* “A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films,” *Corrosion Science*, v 51, pp 291-300. 2009.

[12] BAHRAMI, M. J., HOSSEINI, S. M. A and PILVAR, P. “Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium”. *Corrosion science*, v 52, pp 2793-2803. 2010.

[13] OBOT, I. B and OBI-EGBEDI, N. O., “Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1 M HCl”, *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*,v 330,pp 207-212. 2008.

[14] OBOT, I. B and OBI-EGBEDI, N. O. “ Indeno-1-one [2,3-b] quinoxaline as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 0.5 M H2SO4 solution”. *Materials Chemistry and Physics*, v 122, pp 325-328. 2010.

ABSTRACT

The process of oil wells acidification step is aggressive to the metallic material, and corrosion inhibitors of the methods most commonly applied by present as an economically viable way. In the present study we evaluated the inhibition capacity of 2-methyl-imidazoline compounds and 2-phenyl-imidazoline in corrosion API 5L steel using 15% HCl. The weight loss results show that there is greater efficiency in the concentration of 5×10^{-2} mol / L. Increasing the concentration of the inhibitors of the anodic polarization curves are shifted to lower current density values and for the electrochemical impedance of the bias resistors, R_p increases with increasing concentration. The adsorption isotherms show a physical adsorption of both inhibitors. The theoretical results corroborate those found experimentally

Keywords: Corrosioninhibitor, mediumacid,imidazlines