

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo**

**CARLOS ALBERTO AMARAL RIBEIRO**

**ESTUDO DO EFEITO DE SURFACTANTES CATIÔNICO E ANIÔNICO NA  
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO ABNT 1020 EM MEIO DE NaCl**

**São Paulo**  
**2020**

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo**

**CARLOS ALBERTO AMARAL RIBEIRO**

**Versão Corrigida**

**Estudo do efeito de surfactantes catiônico e aniônico na corrosão do aço-carbono ABNT 1020 em meio de NaCl**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Área de concentração:** Engenharia Mineral

**Orientador:** Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

**São Paulo**  
**2020**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de MAIO de 2020

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

### Catálogo-na-publicação

Amaral Ribeiro, Carlos Alberto

Estudo do efeito de surfactantes catiônico e aniônico na corrosão do aço carbono ABNT 1020 em meio de NaCl / C. A. Amaral Ribeiro -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

76 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1. Corrosão 2. Engenharia de petróleo 3. Inibidor de corrosão 4. Surfactantes 5. Injeção de água I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II. t.

Nome: AMARAL RIBEIRO, Carlos Alberto

Título: Estudo do efeito de surfactantes catiônico e aniônico na corrosão do aço-carbono ABNT 1020 em meio de NaCl

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 07/04/2020

Banca Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Martins Queiroz

Instituição: Escola e Faculdade de Tecnologia SENAI Paulo Ernesto Tolle - SP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PMI – SP

Julgamento: Aprovado

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera Rosa Capelossi

Instituição: Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC – BA

Julgamento: Aprovado

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, pela oportunidade de fazer o mestrado.

Ao Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari, por todo o suporte dado na pesquisa, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante o trabalho.

De maneira especial e com todo o meu amor, a minha esposa Márcia, pois, o seu apoio e incentivo nas horas difíceis e sua companhia em todos os momentos da minha vida foram essenciais para enfrentar as situações adversas, às quais fomos submetidos.

Aos meus pais, Lourenço e Maria Regina, por me proporcionarem o dom da vida e estarem comigo nesta jornada.

Ao meu avô Nelson e minha avó Carmen (*in memoriam*), por todo o amor, companheirismo, dedicação e confiança depositados em mim durante a vida.

Aos meus sogros Macrino e Margareth, pela acolhida e por me tratarem como um filho.

Ao meu chefe Guilherme Germano Bergmann, pela compreensão e entendimento na conciliação do mestrado e trabalho.

Agradeço, finalmente, a todos os funcionários da Poli Santos por toda ajuda e contribuição para este trabalho. Um agradecimento especial para a Mayara Antunes do InTRA USP.

## RESUMO

Durante a vida útil do poço, a injeção de surfactantes é um dos métodos aplicados de recuperação de petróleo, também conhecido como recuperação química melhorada de petróleo (CEOR, do inglês *chemical enhanced oil recovery*). A causa primária de problemas de corrosão envolvendo estes sistemas de injeção é a contaminação com oxigênio e gases dissolvidos presentes no meio salino injetado. A corrosão pelo oxigênio nestes sistemas pode ser controlada pela remoção deste gás ou, pelo uso de inibidores de corrosão. Devido à agressividade do meio pela presença de gases como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S em meio de elevada salinidade, pressão e temperatura, a indústria do petróleo é uma das maiores consumidoras dos inibidores de corrosão, principalmente os formadores de filmes, os quais são utilizados para reduzir a taxa de corrosão dos diferentes tipos de ligas de aço de estruturas e equipamentos. Os surfactantes, sendo agentes ativos de superfície, assim como os inibidores de corrosão, têm sido estudados também com a função de inibidor de corrosão, entretanto, com menor enfoque para estes sistemas de injeção, no qual os surfactantes podem ser injetados em concentrações de até 30000 ppm (3% m/m), muito acima de suas concentrações micelares críticas (CMC). Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de um surfactante catiônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e um aniônico, o dodecil sulfato de sódio (DDS) na corrosão do aço-carbono ABNT/AISI 1020 em meio estático de NaCl 3,5% (m/m) e pH 4. A metodologia empregada inclui a caracterização dos surfactantes, ensaios de perda de massa e eletroquímicos e caracterização dos produtos de corrosão. O surfactante CTAB, no valor CMC, conferiu uma discreta inibição contra a corrosão, que não se manteve ao longo do tempo. Já o surfactante DDS, teve um efeito acelerador da corrosão, que foi destacado com o aumento da concentração.

Palavras-chave: Aço-carbono. Corrosão. Surfactantes. Injeção de surfactantes. Petróleo. Inibidores de corrosão.

## ABSTRACT

During the life of the well, injection of surfactants is one of the applied chemical enhanced oil recovery (CEOR) methods. The primary cause of corrosion problems involving these injection systems is contamination with oxygen and other dissolved corrosive gases present in the injected saline medium. Oxygen corrosion in these systems can be controlled by removing the gas or by using corrosion inhibitors. Due to a corrosive production condition triggered by presence of gases such as CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, generally in high salinity water, pressure, and temperature medium, the petroleum industry is one of the major consumers of the corrosion inhibitors, especially the film-forming ones. They are used to reduce the corrosion rate of the different types steels on the structures and equipment. Surfactants, being surface-active agents, as well as corrosion inhibitors, have also been studied with the function of corrosion inhibitor, however, with less focus on these injection systems, where surfactants can be injected at concentrations up to 30000 ppm (3% w/w), higher than their critical micelle concentrations (CMC). This work aims to study the influence of a cationic surfactant, the hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), and an anionic, the sodium dodecyl sulfate (DDS) on the corrosion of ABNT/AISI 1020 steel in NaCl 3% (w/w) static medium and pH 4. The methodology includes the characterization of surfactants, mass loss and electrochemical tests, and characterization of the corrosion products. In CMC value of the CTAB surfactant, a slight inhibition was observed, which did not persist over time, in opposition to DDS, which show a corrosion accelerating effect, intensified with concentration increasing

Keywords: Steel. Corrosion. Surfactants. Surfactant waterflooding. Oil. Corrosion inhibitors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Métodos de recuperação melhorada (EOR).....	21
Figura 2 -	Reservatório durante operação de injeção de água.....	22
Figura 3 -	Representação esquemática de um metal em meio ácido sem a presença de um surfactante (a) e na presença de um filme surfactante catiônico (b), atuando como inibidor de corrosão.....	25
Figura 4 -	Comparação da agregação dos surfactantes na solução e na superfície do metal em função da concentração. SATC (concentração de agregação na superfície). CMC é a concentração micelar crítica.....	26
Figura 5 -	Evolução da adsorção de um surfactante na interface sólido-líquido em função da concentração de surfactante.....	27
Figura 6 -	Estrutura Química do DMHPP.....	29
Figura 7 -	Estrutura do surfactante não iônico etoxilado.....	30
Figura 8 -	Ilustração esquemática da distribuição de um surfactante catiônico e vários processos numa tubulação transportante de água e petróleo, contendo CO <sub>2</sub> dissolvido numa concentração acima da CMC.....	31
Figura 9 -	Tensão superficial <i>versus</i> concentração de um surfactante polimérico em diferentes salinidades.....	33
Figura 10 -	Variação da tensão superficial <i>versus</i> a concentração dos surfactantes DDS, CTAB e misturas, em meio neutro de NaCl 3,5% (m/m).....	34
Figura 11 -	Efeito das impurezas nas medidas de tensão superficial de soluções de DDS.....	34
Figura 12 -	Resultado do ensaio de perda de massa com o tempo em meio de HCl 1 mol/L a 25°C e na presença de surfactante catiônico em diferentes concentrações. Para todos os tempos de imersão, a barra de cor preta representa o meio isento de surfactante e as barras com outras cores, as diferentes concentrações de surfactantes (50,100,150, 200, 250 e 300) ppm, sendo a amarela atribuída à maior concentração (300 ppm) e a vermelha à menor concentração (50 ppm) estudada.....	36
Figura 13 -	Medida de PCA com o tempo para o aço-carbono imerso em: curva 1 (0,5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); curva 2 (0,5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 7×10 <sup>-6</sup> mol/L CTAB); Curvas 3–5 são para 0,5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 7×10 <sup>-6</sup> mol/L CTAB + 0,1 mol/L NaCl (curva 3), NaBr (curva 4) e NaI (curva 5).....	37

Figura 14 -	Evolução da resistência de polarização durante longo tempo de imersão para amostra de aço-carbono em água do mar.....	38
Figura 15 -	Digramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) obtidos para o aço-carbono em meio de NaCl 3,5% (m/m) neutro, com e sem diferentes concentrações de surfactantes CTAB e DDS, obtidos após duas horas de imersão.....	39
Figura 16 -	Fotografia do corpo-de-prova.....	40
Figura 17 -	Exemplo de uma curva obtida para cálculo de Rp.....	45
Figura 18 -	Espectros FTIR para o CTAB (a) e DDS (b).....	47
Figura 19 -	Curvas tensão superficial <i>versus</i> concentração para os surfactantes CTAB e DDS em meio de NaCl 3,5% base (m/m) e pH 4.....	48
Figura 20 -	Taxa de corrosão para o aço-carbono ABNT/AISI 1020 após 7 dias de imersão em meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm, 6,5 ppm e 1000 ppm) e DDS (10 ppm, 54 ppm e 1000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4.....	50
Figura 21 -	Registro fotográfico de corpos-de-prova (NaCl base), CTB 1 ppm, CTAB 6,5 ppm (CMC), CTAB 1000 ppm, DDS 10 ppm, DDS 54 ppm (CMC) e DDS (1000 ppm), antes e após limpeza em ultrassom e após passagem pelo processo de decapagem.	51
Figura 22 -	Difratogramas dos produtos de corrosão obtidos após sete dias do ensaio de imersão para o meio NaCl (base) e CTAB (6,5 ppm) e DDS (54 ppm) na concentração CMC.....	52
Figura 23 -	Curva de Potencial de Circuito Aberto com o tempo para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10.000 ppm) e DDS (10 ppm a 10.000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4.....	53
Figura 24 -	Variação da resistência de polarização (Rp) com o tempo para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4.....	54
Figura 25 -	Digramas de Nyquist obtidos durante nove horas de exposição para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4.....	55
Figura 26 -	Digramas de Bode ( $ Z $ ) e ( $^{\circ}$ ) obtidos durante nove horas de exposição para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4.....	56
Figura 27 -	Registro fotográfico dos corpos-de-prova, após imersão a todos os ciclos dos testes eletroquímicos.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química nominal do aço-carbono ABNT/AISI 1020.....	40
Tabela 2 - Composição das soluções e parâmetros dos surfactantes testados.....	42
Tabela 3 - Resultados das medidas de condutividade para os surfactantes CTAB (1822 ppm) e DDS (1442 ppm) em meio de NaCl base, correspondendo à concentração molar de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ATR	Refletância Total Atenuada
BF	Baixa Frequência
CEOR	<i>Chemical Enhanced Oil Recovery</i> – Recuperação Química Melhorada de Petróleo
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTAB	Brometo de Cetil Trimetil Amônio
DDS	Dodecil Sulfato de Sódio
DMHPP	Brometo de palmitamida N-(3-dimetil hexadecil propil amônio)
DMMBDAC	N,N,N-dimetil 4-metil benzil dodecil cloreto de amônio
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> - Recuperação Melhorada de Petróleo
FEPA	<i>Federation of European Producers of Abrasives Products</i>
FRA	Analisador de Resposta em Frequência
KRS-5	Brometo de Tálcio/Iodeto de Tálcio
MF	Média Frequência
PCA	Potencial de Circuito Aberto
$R_p$	Resistência de Polarização
SATC	Concentração de agregação na superfície

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>16</b>
2.1	Objetivos específicos.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
3.1	Corrosão e proteção na indústria do petróleo e gás.....	17
3.2	Inibidores de corrosão.....	18
3.3	Recuperação melhorada de petróleo (EOR).....	20
3.4	Surfactantes.....	22
3.4.1	Classificação dos surfactantes e adsorção.....	23
3.4.2	Surfactantes como inibidores de corrosão	24
3.4.3	Técnicas empregadas em estudos envolvendo surfactantes e corrosão	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
4.1	Substrato e preparo de superfície.....	40
4.2	Reagentes e soluções.....	41
4.3	Caracterização dos surfactantes: FTIR-ATR e medida de tensão superficial.....	42
4.4	Ensaio eletroquímico e tratamento de dados.....	43
4.5	Caracterização dos produtos de corrosão.....	44
4.6	Ensaio eletroquímico.....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>

5.1	Caracterização dos surfactantes.....	47
5.2	Ensaio de imersão e ensaio de perda de massa.....	49
5.3	Caracterização dos produtos de corrosão.....	50
5.4	Ensaio Eletroquímicos.....	52
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
6.1	Caracterização dos surfactantes.....	59
6.2	Comportamento corrosivo do aço-carbono ABNT/AISI 1020.....	60
6.2.1	Ensaio de imersão (taxa de corrosão por perda de massa).....	61
6.2.2	Ensaio eletroquímicos.....	62
6.2.3	Caracterização dos produtos de corrosão após os ensaios de imersão	64
6.2.4	Considerações finais a respeito do efeito dos surfactantes CTAB e DDS na corrosão do aço-carbono em meio de NaCl 3,5% (m/m) com relação a dados da literatura e outros meios de exposição.....	65
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema muito comum na indústria do petróleo e gás e tem sido objeto de preocupação, principalmente no segmento *upstream*, que são as atividades de exploração, perfuração e produção. Isto porque as estruturas metálicas podem estar sujeitas às condições de elevadas temperaturas e pressões e presença de agentes agressivos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, principalmente presentes nos fluidos produzidos.

No segmento *upstream* de produção, a injeção de água (*waterflooding*) tem sido amplamente utilizada, desde a década de 1950, em operações de recuperação secundária de petróleo, de modo a manter a pressão de produção no reservatório. Entretanto, mesmo após o processo de recuperação secundária, uma quantidade de petróleo não é recuperada, o que tem demandado o uso dos métodos de recuperação melhorada (terciária) de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*) (AYIRALA; YOUSEF, p.26-42, 2015), visando o aumento do fator de recuperação. Os métodos EOR e a estimulação ácida dos reservatórios também têm contribuído para o aumento da agressividade dos fluidos aos materiais metálicos das tubulações (CAO; HE; GAO; 2017, p. 465-478).

A injeção de soluções contendo produtos químicos durante a produção de óleo é um dos métodos de EOR utilizados e, como utiliza um produto químico, também é conhecida como recuperação química melhorada de petróleo (CEOR - *Chemical Enhanced Oil Recovery*). Os produtos químicos empregados incluem surfactantes, álcalis e polímeros.

Quando da injeção de soluções contendo surfactantes, o mecanismo básico do método CEOR consiste em reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água, alterando também a molhabilidade da rocha-reservatório, fazendo com que ela seja mais molhável à água do que ao óleo, aumentando, deste modo, a produção (ZAKARIA; ISMAIL; KARIM, 2016, p.12090-12093).

A causa primária de problemas de corrosão nas tubulações metálicas utilizadas nos sistemas de injeção é a contaminação com oxigênio. A corrosão pelo oxigênio nestes sistemas pode ser controlada pela remoção deste gás ou pelo uso de inibidores de corrosão (ASM INTERNATIONAL, 2015, p. 200-207).

O trabalho de Alsofi e colaboradores (ALSOFI et al., 2016) apresenta uma tabela com compilação de dados de vários projetos CEOR. Nesta tabela é possível verificar que, quando do emprego dos surfactantes, a concentração injetada varia da ordem de 0,1% (m/m) (1000 ppm) até cerca de 3,0% (m/m) (30000 ppm). Estas elevadas concentrações de surfactantes são adotadas para garantir um valor acima da concentração micelar crítica (CMC) (NEGIN; ALI; XIE, 2017), promovendo uma efetiva redução de tensão interfacial óleo/água. Adicionalmente, um dos maiores desafios nestas operações de CEOR é a perda por adsorção na rocha-reservatório, o que também justifica a adoção destas elevadas concentrações (SHAMSIJAZEYI; HIRASAKI & VERDUZCO, 2013).

Os surfactantes, sendo agentes ativos de superfície, recentemente, também têm sido estudados com a função de inibidor de corrosão (MIGAHED; AL-SABAGH, 2009, pp.1054-1075) para a indústria do petróleo, porém considerando cenário de menor concentração daquele adotado em operações de CEOR, mencionado no parágrafo anterior. Neste sentido, os surfactantes, sendo utilizados em algumas operações de CEOR com objetivo primário de redução da tensão interfacial óleo/água e molhabilidade da rocha-reservatório, também podem demonstrar propriedade de inibição de corrosão, segundo Alaei e colaboradores (ALAEI et al., 2013).

Normalmente, tem sido encontrada uma efetiva eficiência de inibição contra a corrosão dos surfactantes em concentrações próximas da CMC (ZHU; FREE, 2017; HAMID et al., 1998). Neste sentido, a formação de micelas tem sido relacionada com o desempenho anticorrosivo dos surfactantes (YAKUN, et al., 2017; ZHU; FREE, 2017).

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de um surfactante catiônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e um aniônico, o dodecil sulfato de sódio (DDS), em concentrações normalmente empregadas em operações de CEOR, na corrosão do aço-carbono ABNT/AISI 1020 em meio estático de NaCl 3,5% (m/m) e pH 4. A metodologia empregada inclui a caracterização dos surfactantes, ensaios de perda de massa, eletroquímicos e, caracterização dos produtos de corrosão.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de surfactantes, utilizados em concentrações normalmente empregadas em operações de CEOR, na corrosão do aço-carbono do tipo ABNT/AISI 1020. Os surfactantes estudados são: CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio) e DDS (dodecil sulfato de sódio).

### **2.1 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Verificar a influência do uso de surfactantes em condições de concentração para além da CMC, sobre a corrosão do aço-carbono;
- Caracterizar os produtos de corrosão formados;
- Comparar a influência da agressividade do meio na eficiência dos surfactantes estudados na corrosão do aço-carbono, com os dados da literatura; e
- Comparar os resultados dos ensaios de perda de massa (longo período de exposição) com os eletroquímicos (relativamente em curto período de exposição).

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Corrosão e proteção na indústria do petróleo e gás

Na indústria do petróleo e gás, o aço-carbono e aços de baixa liga são comumente utilizados na construção das tubulações, entretanto, são bastantes suscetíveis à corrosão (WANG; DU; ZHANG; GAO, 2011). Em poços de petróleo, a corrosão pode ocorrer em todos os estágios da produção, desde o fundo do poço até os equipamentos de superfície (FINŠGAR; JACKSON, 2014). Um exemplo de estrutura que pode sofrer processos corrosivos são os *tubings* de produção (especificados segundo a corrosividade do meio), que carregam os fluidos do reservatório até as instalações do processamento primário na superfície (NEJAD, 2018).

A corrosão nesta área é associada aos gases corrosivos dissolvidos em meio salino, como por exemplo, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, sendo que os dois últimos acidificam o meio (MACHADO et al., 2006). A contínua extração destes dois últimos gases ácidos, juntamente com a água produzida, podem causar a corrosão interna das tubulações de produção (POPOOLA, et al., 2013). Também, o oxigênio, normalmente presente nos sistemas de injeção de água para aumento da produção, pode acelerar processos corrosivos (ASM International, 2015). Em resumo, o processo corrosivo pode ser representado pelas seguintes reações anódicas e catódicas (POPOOLA, et al., 2013).

Reação anódica:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reação catódica (acidificação devido à presença de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S):  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Reação catódica (redução de O<sub>2</sub> em meio ácido):  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Na corrosão do aço-carbono, dependendo do meio de exposição, os óxidos formados na superfície podem ser de natureza protetora ou não, influenciando no valor taxa de corrosão. Na área do petróleo e gás, alguns produtos de corrosão também podem ter natureza protetora ou não. Como exemplo, dependendo das condições do meio de exposição, os produtos de corrosão

formados de  $\text{FeCO}_3$  e o  $\text{FeS}$  (WOOLLAM; TUMMALA; VERA & HERNANDEZ, 2011), podem apresentar natureza protetora ou não.

Nesta indústria, assim como em outros segmentos, entre os vários métodos de proteção das estruturas, pode-se citar: a seleção de materiais, a proteção catódica, o uso de tintas ou de inibidores de corrosão (MARTÍNEZ; FLORES; GENESCA, 2015).

Um inibidor de corrosão é uma substância química que quando utilizada em concentração adequada num meio corrosivo reduz com eficácia a taxa de corrosão do metal sem ser incompatível com outras substâncias presentes no meio. As concentrações utilizadas podem variar de 1 ppm até 15000 ppm, mas normalmente devem fornecer eficiente proteção em baixíssimas concentrações (PALANISAMY, 2019).

A indústria do petróleo é a maior consumidora de inibidores de corrosão, que os empregam, também por condições econômicas, para reduzir a taxa de corrosão dos diferentes tipos de ligas nos equipamentos dos poços (MIGAHED & AL-SABAGH, 2009; MARTÍNEZ; FLORES, 2015).

### **3.2 Inibidores de corrosão**

Embora os inibidores de corrosão considerados mais eficazes sejam os mais flexíveis a diferentes meios de controle de corrosão, selecionar um inibidor apropriado para um sistema particular é um processo complicado devido à especificidade dos inibidores e à grande variedade de aplicações relacionadas à corrosão. O tamanho, orientação, forma e carga elétrica da molécula podem determinar o grau de adsorção e, conseqüentemente, a eficácia do inibidor (EHTESHAMZADEH; SHAHRABI; HOSSEINI, 2006; MOURA et al., 2009).

Segundo Zhu et al. (2017), existem três categorias de inibidores de corrosão: barreira, anódicos ou catódicos, embora eles possam atuar com mais de um mecanismo, como os mistos. Os inibidores por barreira, também chamados de formadores de filme, reduzem a taxa de corrosão, pois criam uma barreira ao transporte do agente causador da corrosão (como gases corrosivos) para a superfície metálica. Os inibidores anódicos atuam inibindo as reações anódicas, e os catódicos atuam reduzindo a cinética das reações catódicas (ZHU et al., 2017).

Em solução aquosa, a ação inibitória destas moléculas é devida à adsorção física ou eletrostática na superfície metálica, dependendo da carga da superfície sólida e da mudança de energia livre da transferência de uma cadeia de hidrocarboneto da água para a superfície sólida. Quanto aos inibidores, vários parâmetros como: o efeito da concentração, a temperatura e o mecanismo de inibição da corrosão e o modo de adsorção, também são discutidos no trabalho de Malik et al. (2011).

O efeito da temperatura no processo de inibição é de enorme significado na indústria, segundo Zarrouk et al. (2010). Espera-se que os inibidores eficazes funcionem sob uma ampla gama de condições. A eficiência de inibição depende dos parâmetros do sistema (temperatura, pH, duração e composição do metal) e da estrutura da molécula inibidora.

Com relação ao efeito do fluxo sobre o desempenho dos inibidores de corrosão, convém mencionar um estudo de Wei et al. (2016), focado sobre o efeito do fluxo na corrosão pelo  $\text{CO}_2$  na indústria do petróleo e gás. Os autores mencionam que tensões de cisalhamento na parede das tubulações da ordem de  $10^6$  Pa são necessárias para causar a remoção de filmes de inibidor (anteriormente formados), ou de produtos de corrosão aderentes. Os autores calcularam e mencionam que as tensões de cisalhamento na parede das tubulações em condições de campo são da ordem de  $10^3$  Pa, ou seja, inferior a tensão necessária para remoção de filmes de natureza protetora. Isto não quer dizer que o fluxo não tenha efeito sobre a corrosão, entretanto, aparentemente, não tem efeito somente sobre a destruição das camadas de inibidores ou produtos de corrosão de natureza aderente.

Normalmente, os inibidores de corrosão formadores de filme possuem propriedades surfactantes e, por isso, são também chamados de agentes ativos de superfície, que são moléculas compostas de um grupo hidrofílico polar, a "cabeça", ligada a um grupo hidrofóbico não polar, a "cauda". Esses compostos orgânicos têm múltiplas ligações em suas moléculas, que contêm principalmente átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, através dos quais são adsorvidos na superfície do metal (RAJ; RAJENDRAN, 2011).

Atualmente, os surfactantes são amplamente utilizados e encontram um grande número de aplicações na indústria do petróleo. Isso é atribuído à sua capacidade significativa de influenciar as propriedades de superfícies e interfaces. Alguns surfactantes são ambientalmente amigáveis e muito econômicos, além de

facilmente disponíveis, conforme Malik et al. (2011). Uma visão geral dos surfactantes como inibidores de corrosão será abordada no item 3.4.2.

### 3.3 Recuperação melhorada de petróleo (EOR)

É sabido que nos reservatórios de petróleo, somente cerca de 10% a 40% do óleo originalmente presente é recuperado após a recuperação primária (os fluidos são deslocados pela energia natural do reservatório) e secundária (os fluidos são deslocados pela injeção de água, mantendo a pressão necessária para produção). Isso porque o óleo pode permanecer retido no meio poroso do reservatório por forças capilares e viscosas, mesmo após as operações de recuperação secundária. Entretanto, com a aplicação de técnicas mais avançadas, também conhecidas como técnicas de recuperação terciárias ou avançadas, (EOR – *Enhanced Oil Recovery*) é possível aumentar este fator de recuperação (PACHON-CONTRERAS et al., 2014.; KANICKY; LOPEZ-MONTILLA; PANDEY, 2001).

Estes métodos avançados consistem, basicamente, na injeção de fluidos no reservatório com o objetivo de deslocar o óleo do meio poroso, alterando as propriedades dos fluidos e sua interação com a rocha, podendo ser classificados em três categorias: métodos térmicos, miscíveis e químicos. Com relação aos métodos químicos, a terminologia EOR pode ser designada como sendo CEOR (*Chemical Enhanced Oil Recovery*) pela injeção de polímeros, espumas ou surfactantes.

No caso do método avançado de CEOR com o uso de surfactantes, é possível obter uma redução da tensão na interface óleo/água para valores menores do que  $10^{-4}$  mN/m, necessária para o processo de recuperação desta natureza (KANICKY; LOPEZ-MONTILLA; PANDEY, 2001).

Segundo Alaei et al. (2013), os surfactantes podem ser utilizados em operações de CEOR e, podem demonstrar propriedade de inibição de corrosão, podendo deste modo apresentar uma função benéfica para a proteção contra a corrosão dos tubulares metálicos utilizados tanto para sua injeção, quanto nos tubulares de produção. Para Rane e Xu (2015), as soluções de surfactantes, podem ser injetadas com água proveniente de aquíferos, água do mar ou até mesmo água dessalinizada. Estas soluções de surfactantes podem apresentar diferentes concentrações quando da injeção ou em seu retorno, juntamente com água produzida com óleo. No segundo caso, o que se tem é o surfactante residual (ou

seja, a concentração restante na água produzida). Neste sentido, quando estes surfactantes atuam como inibidores de corrosão, podem apresentar diferentes desempenhos influenciados pela concentração.

O trabalho de Alsofi et al. (2016) apresenta uma tabela com compilação de dados de vários projetos CEOR. Nesta tabela é possível verificar que quando há uso dos surfactantes, a concentração empregada varia da ordem de 0,1% (m/m) (1000 ppm) até cerca de 3,0% (m/m) (30000 ppm), concentrações estas que são bem mais elevadas quando aplicadas em estudos de corrosão, para verificação de suas propriedades inibidoras de corrosão.

A Figura 1 apresenta os vários métodos EOR, com destaque para os métodos químicos (CEOR), incluindo a injeção de soluções contendo os surfactantes.

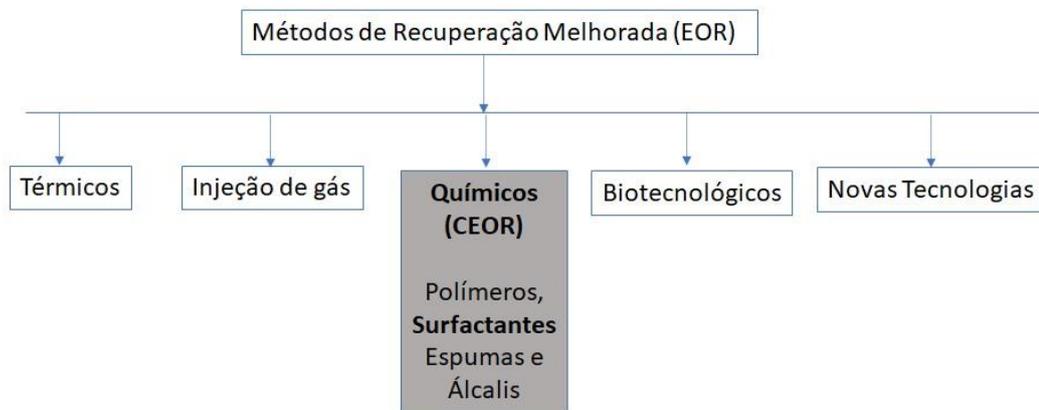


Figura 1: Métodos de Recuperação Melhorada (EOR)

Fonte: Adaptado de SEN (2008).

Já a Figura 2, apresenta um desenho esquemático de um poço injetor de água e um poço produtor de petróleo num reservatório arenítico. A operação de injeção de água (*waterflooding*) é considerada um método secundário de recuperação, entretanto, o mesmo poço injetor pode ser utilizado quando da execução das operações EOR.

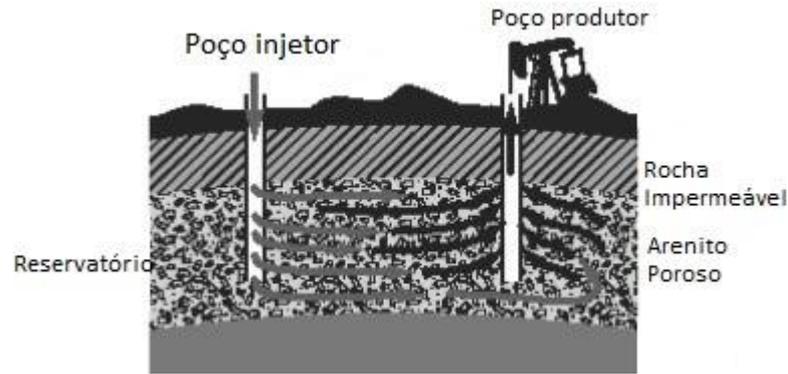


Figura 2: Reservatório durante operação de injeção de água  
 Fonte: SEN (2008).

### 3.4 Surfactantes

Os surfactantes são uma classe de compostos que diminuem de forma significativa a tensão interfacial ou energia livre interfacial das interfaces. As moléculas surfactantes são de carácter anfifílico, isto é, possuem regiões hidrofílicas e hidrofóbicas tendo uma longa cauda de hidrocarboneto e um grupo de cabeça iônica ou polar relativamente pequeno. Os surfactantes podem ser iônicos (catiônicos, aniônicos), ou não iônicos, dependendo da natureza de seus grupos de cabeça. Os surfactantes têm uma tendência a acumular-se na interface de fluidos imiscíveis com uma influência marcada, resultando em diminuição da energia livre que é refletida num correspondente abaixamento da tensão interfacial, que facilita a emulsificação dos fluidos imiscíveis e, portanto, tais compostos são também conhecidos como emulsionantes (ROSEN, 1978; TANFORD, 1973).

Para Benjamin (1996), os estudos de reatividade química em interfaces ocupam um lugar importante nas ciências químicas. O domínio da ciência superficial é, talvez, uma das áreas mais interdisciplinares da ciência e tecnologia modernas. Durante as últimas décadas, ocorreram rápidos avanços na compreensão do fenômeno da superfície. No entanto, a importância da ciência de superfície tem sido reconhecida há mais de um século.

Segundo Malik et al. (2011), a pesquisa sobre surfactantes é um campo em rápido desenvolvimento devido às suas crescentes aplicações tecnológicas como recuperação de petróleo, inibição da corrosão, poluição da água e do meio ambiente, compreensão do misterioso papel das membranas biológicas, biotecnologia e outros sistemas. O comportamento dos surfactantes em solução foi

objeto de considerável interesse devido às suas amplas aplicações, em diferentes indústrias, ciências médicas, ciências da vida, química analítica, controle de poluição e até mesmo nas áreas de Física e Engenharia. A pesquisa sobre o comportamento do surfactante é multidisciplinar por natureza.

#### 3.4.1 *Classificação dos surfactantes e adsorção*

Segundo Malik et al. (2011), dependendo da carga dos grupos principais, os surfactantes são classificados como, entre outros:

- (i) Aniônicos: O ânion é a espécie de superfície ativa. Os aniônicos são usados em grande volume em relação com outras classes de surfactantes. Esta classe de surfactantes é usada principalmente em formulações de detergentes e, as cadeias de alquilas na faixa de  $C_{12}$ - $C_{18}$  são as que apresentam melhor detergência. Os contra-íons utilizados com maior frequência são sódio, potássio, amônio, cálcio e várias alquil aminas protonadas. Sódio e potássio conferem solubilidade em água. A amina e alcanolamina fornece a solubilidade do óleo e da água. O dodecil sulfato de sódio (DDS) é o mais importante surfactante dentro deste tipo.
- (ii) Catiônicos: Nos surfactantes catiônicos, o cátion é a espécie de atividade superficial. Os sais de amônio quaternário são os principais compostos desta classe. A maioria dos surfactantes catiônicos é baseada no átomo de nitrogênio que carrega a carga catiônica. Tanto amina, quanto produtos à base de amônia quaternária são comuns. As aminas funcionam apenas como um surfactante no estado protonado, portanto, eles não podem ser usados com o pH alto. Compostos de amônio quaternário, por outro lado, não são sensíveis ao pH. Os cátions não quaternários também são muito mais sensíveis aos ânions polivalentes.

Segundo Mahdavian et al. (2011), um surfactante iônico normalmente adsorve com o grupo-cabeça voltado à superfície, caso a superfície tenha um carga oposta àquela do grupo-cabeça. Caso a concentração do surfactante seja alta o suficiente, um processo auto-organizável pode levar, na interface solução/superfície, à formação de uma camada dupla de surfactantes ou, à formação de micelas empacotadas próximas da superfície e, este processo leva a reversão da carga na

superfície. Mahdavian et al. (2011) também afirmam que no caso de uma superfície do aço-carbono, em início negativamente carregada, assim como, comentado por Alaei e colaboradores (2013) e, em meio com surfactante catiônico, a superfície do aço-carbono tende a se tornar positivamente carregada (MAHDAVIAN; TEHRANI-BAGHA; HOLMBERG, 2011).

### 3.4.2 *Surfactantes como inibidores de corrosão*

Dentre os vários métodos anticorrosivos, os surfactantes possuem potencial para ser empregados como inibidores de corrosão. A adição de surfactantes aos meios ácidos é um método eficiente e muito barato de proteção contra a corrosão de superfícies metálicas. Na indústria do petróleo e gás, uma variedade de métodos tem sido desenvolvida para a prevenção contra a corrosão por CO<sub>2</sub>. Neste sentido os surfactantes também têm recebido atenção desta indústria para este fim (ZHU et al., 2017; SOUZA; FERRARI; GUEDES, 2016; MALIK et al., 2011; ZHU; FREE; CHO, 2016).

Segundo Zhu et al. (2017), os surfactantes podem atuar tanto como inibidores anódicos ou catódicos. Como adsorvem na superfície do metal formando uma barreira, também frequentemente são considerados como inibidores do tipo barreira (formadores de filme). Normalmente, o grupo hidrofílico funcional da molécula do surfactante interage preferencialmente com espécies polares como metais e outros íons, além da água. A presença e estrutura de heteroátomos como nitrogênio e oxigênio ou, grupos específicos, como -COOH (carboxílico), -NH<sub>2</sub> (amino), -OH (álcool), -SH (tiol) e -SO<sub>3</sub>H (sulfônico) nestas moléculas, influenciam os mecanismos de adsorção que podem ter características de quimissorção, fisissorção e atração eletrostática, além de interações de ligações p (orbitais) com a superfície metálica. Os metais e suas superfícies cobertas por óxidos são hidrofílicos e, conseqüentemente, o grupo funcional das moléculas de surfactantes tende a ser atraído em direção a estas superfícies. Conseqüentemente, a cadeia apolar da molécula (hidrofóbica) tende a estar direcionada para a solução, criando uma superfície hidrofóbica (ZHU et al., 2017; WANDERLEY NETO et al., 2014).

A Figura 3 apresenta uma esquematização da possível formação de um filme de inibidor de surfactante catiônico na superfície do metal. Neste caso, é assumida uma carga negativa na superfície do metal.

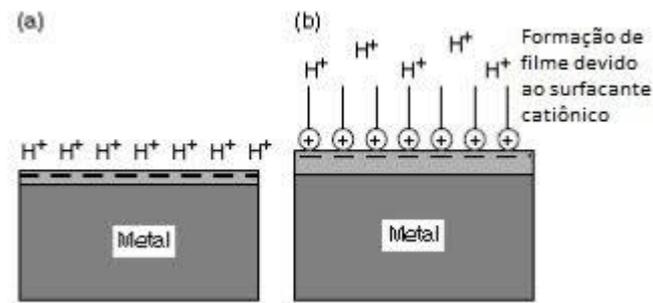


Figura 3: Representação esquemática de um metal em meio ácido sem a presença de um surfactante (a) e na presença de um filme surfactante catiônico (b), atuando como inibidor de corrosão

Fonte: Kanicky; Lopez-Montilla; Pandey (2001).

Kanicky, Lopez-Montilla e Pandey (2001) mencionam que o filme formado: (i) diminui a molhabilidade da superfície na água ou salmoura; (ii) diminui a mobilidade dos íons na interface; (iii) diminui o espalhamento das pontes condutivas entre ânodos e cátodos na superfície do metal e (iv) reduzem a interação química de agentes oxidantes (como os íons  $H^+$ ) em sítios negativos na superfície do metal.

A concentração do surfactante no qual uma monocamada de moléculas adsorve e cobre a superfície do metal é referenciada como sendo SATC (concentração de agregação na superfície), que é crítica para a inibição da corrosão. Na solução, os surfactantes também podem ficar agregados formando micelas, cuja concentração, na qual estes agregados começam a se formar, é referenciada como sendo a concentração micelar crítica (CMC). Tem-se demonstrado que o valor da concentração de agregação na superfície (SATC) é muito menor do que a CMC e que próximo do valor SATC ou CMC a superfície pode ser coberta por uma monocamada ou multicamada (Figura 4). Assim, tanto os valores de SATC como a CMC são importantes nos estudos dos surfactantes como inibidores de corrosão (ZHU et al., 2017; ZHU; FREE; YI, 2015).

A Figura 4 apresenta uma esquematização da agregação dos surfactantes em solução ou na superfície do metal.

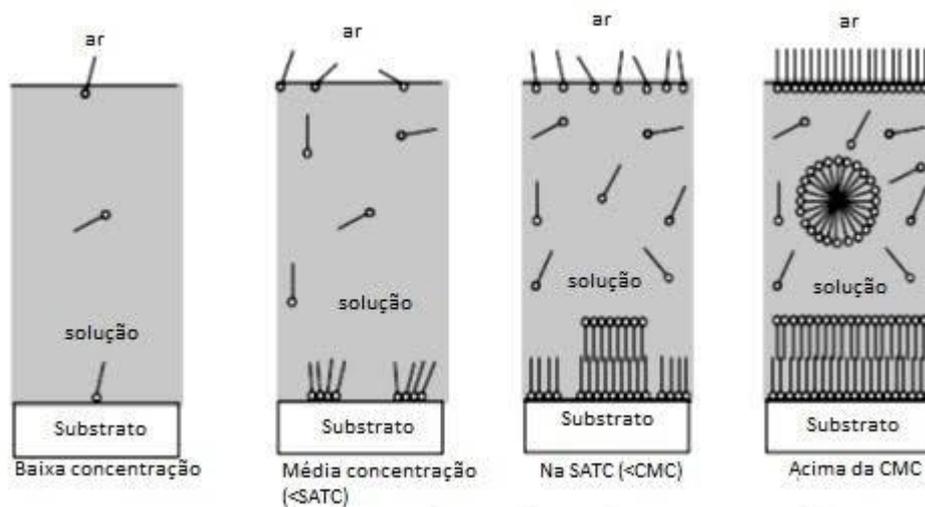


Figura 4: Comparação da agregação dos surfactantes na solução e na superfície do metal em função da concentração. SATC (concentração de agregação na superfície). CMC é a concentração micelar crítica

Fonte: Zhu et al. (2017).

Desta Figura 4, nota-se que o surfactante começa a formar um filme mais uniforme na concentração SATC, conferindo uma proteção contra a corrosão, porém, este filme pode ter ainda características porosas. Um aumento da concentração para além da CMC pode levar à formação de multicamadas e micelas, que ligeiramente pode contribuir para uma proteção adicional (ZHU; FREE; YI, 2015).

Recentes teorias têm indicado que micelas formadas podem adsorver na superfície do metal, o que pode diminuir a eficiência do nível de inibição da corrosão, pois o empacotamento das micelas na interface metal-líquido é menor em relação às hemimicelas (formadas próximo da CMC), permitindo que agentes corrosivos alcancem a superfície do metal. Hemimicelas são *clusters* tridimensionais de surfactantes distorcidos, que podem se formar na interface sólida do metal-líquido, devido à interação preferencial das moléculas dos surfactantes com a superfície. Entretanto, em concentrações muito acima da CMC, pode haver a formação de multicamadas de micelas, aumentando novamente o nível de proteção contra a corrosão, que permanece praticamente constante mesmo com o aumento da concentração do surfactante. A Figura 5 apresenta a evolução da adsorção de um surfactante na interface sólido-líquido em função da concentração do surfactante (WANDERLEY NETO, 2014).

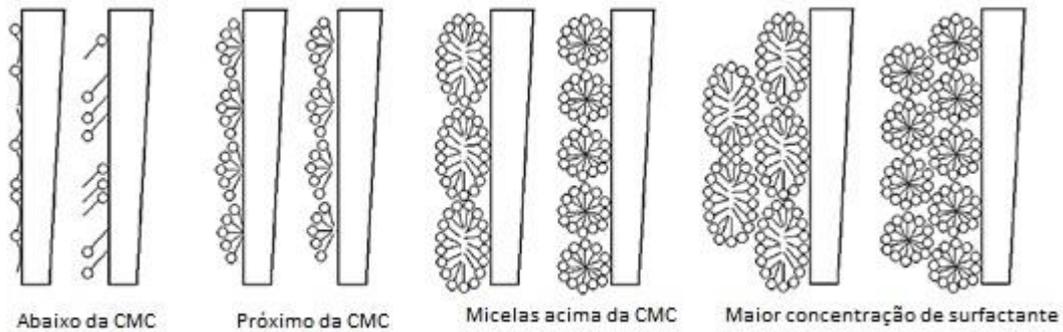


Figura 5: Evolução da adsorção de um surfactante na interface sólido-líquido em função da concentração de surfactante  
 Fonte: Wanderley Neto et al. (2014).

Zhu, Free e Yi (2015) estudaram a eficiência de inibição contra a corrosão de um aço-carbono X65 com o uso de misturas de surfactantes catiônicos de cadeias de C12 a C16 em meio salino, saturado com CO<sub>2</sub> e sob rotação. Os autores concluíram que a eficiência contra a corrosão aumentou rapidamente, próxima da concentração SATC (ver em Figura 5 – próximo da CMC). No meio de 1% (m/m) de NaCl, a CMC encontrada foi próximo de  $144 \times 10^{-6}$  mol/L, sendo que a maior concentração de misturas de surfactantes estudadas foi de  $360 \times 10^{-6}$  mol/L. Os autores ainda comentam que a determinação da CMC é mais fácil em relação à determinação da SATC, provavelmente porque a primeira pode ser obtida diretamente de medidas de tensão superficial.

Por outro lado, com relação ao mesmo efeito da formação das hemimicelas no efeito de inibição contra a corrosão, Hosseini, Mertens e Arshadi (2003), estudando o desempenho do surfactante aniônico DDS na inibição contra a corrosão de um aço-carbono em meio de ácido sulfúrico, verificaram uma eficiência de inibição máxima de 72% numa concentração de cerca de  $7,3 \times 10^{-4}$  mol/L. Incrementos na concentração resultaram em diminuição da proteção contra a corrosão. Os autores associaram este fenômeno justamente à formação das hemimicelas e mencionaram também que na concentração dos surfactantes próxima ou além do valor da CMC, a remoção do adsorbato da superfície do metal para a solução provavelmente seria termodinamicamente favorável. No referido meio de ácido sulfúrico, a CMC do inibidor aniônico seria da ordem de  $8,0 \times 10^{-4}$  mol/L. Micelas formadas por surfactantes catiônicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), têm sido associadas à proteção contra a corrosão do aço-carbono, com a

eficiência de inibição aumentando para concentrações acima da CMC (MALIK et al., 2011).

Farahmand et al. (2018) estudaram o efeito de inibição de corrosão de um aço-carbono (lixado até lixa com granulometria de 1200) em meio de NaCl 3,5% (m/m) e a 25°C, na presença e ausência de revestimento de molibdênio aplicado por *sputtering* e, também, na presença e ausência do surfactante DDS, na faixa de concentração de zero até  $2,5 \times 10^{-3}$  mol/L. O objetivo era verificar algum efeito sinérgico na proteção contra a corrosão do aço-carbono no meio de NaCl 3,5% (m/m) pela camada de molibdênio e na presença do surfactante no meio eletrolítico. Os autores previamente mencionados caracterizaram a solução de surfactante no meio de NaCl 3,5% (m/m) e encontraram um valor de CMC da ordem de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Com relação aos resultados obtidos pelos autores, convém destacar:

- (i) As medidas eletroquímicas realizadas no substrato de aço-carbono no meio de NaCl 3,5% (m/m) e na presença e ausência de DDS, mas sem a camada de Mo aplicada por *sputtering*, que é uma condição mais próxima deste trabalho de mestrado; e
- (ii) As medidas de ângulo de contato realizadas no substrato de aço-carbono com uma camada de 75 nm de molibdênio aplicado e, na presença e ausência do DDS no meio de NaCl.

Em (i) Farahmand et al. (2018) mostram que a maior eficiência de inibição contra a corrosão (da ordem de 85%) foi obtida na presença de  $8 \times 10^{-4}$  mol/L do DDS, ou seja, um valor da mesma ordem de grandeza da CMC caracterizada. Esta eficiência de inibição caiu para 78% quando do aumento da concentração do DDS para  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L. Os autores citam que em concentrações elevadas, hemimicelas formadas se destacam da superfície do metal para formar micelas na solução. Neste sentido em elevadas concentrações, moléculas de água contatam a superfície do metal, aumentando a taxa de corrosão.

Em (ii) Farahmand et al. (2018), verificaram que a superfície do aço-carbono com camada de 75 nm de molibdênio e na presença também de  $8 \times 10^{-4}$  mol/L do DDS tornou-se mais hidrofílica na presença do DDS, o que pode justificar o maior contato da água com o metal.

Zhao e Mu (1999) estudaram o efeito da adsorção de três surfactantes aniônicos na proteção contra a corrosão de uma liga de alumínio, em meio de HCl 1 mol/L, incluindo o DDS. Os autores mostraram alterações do ângulo de contato com

água, medido após o teste de perda de massa, devido à ação da adsorção dos surfactantes, que deixaram a superfície do alumínio com natureza hidrofóbica, o que foi associada à redução da perda de massa pela ação inibidora das moléculas dos surfactantes.

Al-Sabagh et al. (2018) pesquisaram o comportamento de inibição contra a corrosão de um surfactante aniônico sintetizado pelo mesmo grupo. O substrato utilizado foi um aço-carbono lixado com lixa de carbeto de silício de granulometria até #2500 e, o eletrólito foi a água do mar sintética, com pH próximo da neutralidade. Os resultados mostraram que tanto pelos ensaios de perda de massa, como pelos ensaios eletroquímicos, a maior eficiência de inibição (cerca de 80% de eficiência) ocorreu na concentração de 120 ppm.

Fouda et al (2017) estudaram o efeito de inibição contra a corrosão do aço-carbono API N80 em meio ácido de 1 mol/L de HCl do surfactante catiônico brometo de palmitamida, denominado como DMHPP (Figura 6), numa faixa de concentração de  $5 \times 10^{-6}$  mol/L até  $1 \times 10^{-3}$  mol/L. Em todas as faixas de temperaturas estudadas, os autores verificaram a maior eficiência contra a inibição de corrosão (92%-98%) para a maior concentração estudada ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L), atuando como um inibidor misto.

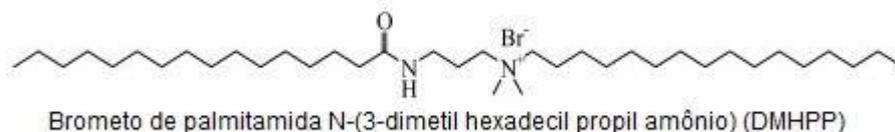


Figura 6: Estrutura Química do DMHPP  
Fonte: Fouda et al. (2017).

Hamid et al. (1998) estudaram o efeito inibidor contra a corrosão de uma amostra de aço-carbono lixada, em meio de 5% de ácido clorídrico, conferido por um surfactante catiônico N,N,N-dimetil 4-metil benzil dodecil cloreto de amônio (DMMBDAC). Os autores verificaram que o surfactante catiônico atingia uma máxima eficiência, próximo do valor de sua CMC (valor da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  mol/L) e, que esta eficiência diminuía com o passar do tempo (intervalo de tempo de 30 min até 120 min), o que foi atribuído ao aumento das forças coesivas entre as moléculas adsorvidas na superfície do aço-carbono com o tempo: o grupo hidrofílico  $-N^+$  juntamente com seu contra-íon cloreto é adsorvido na superfície por atração

eletrostática, enquanto que o grupo hidrofóbico ( $C_{12}H_{25}^-$ ) força o líquido do meio para a superfície.

Migahed et al. (2015) estudaram o desempenho de um surfactante não iônico etoxilado como inibidor de corrosão para o aço-carbono de água produzida de petróleo, saturado com  $CO_2$  e a  $50^\circ C$ . Uma eficiência de inibição de 90% foi verificada por meio de ensaios eletroquímicos, numa concentração de cerca de 150 ppm do surfactante. Os autores também mencionaram, baseados em cálculos de estudo químico quântico, que os átomos de nitrogênio e oxigênio na molécula têm maiores densidades de carga. A região de maior densidade de carga são geralmente os maiores centros ativos, que têm a maior habilidade de se ligarem na superfície metálica. A Figura 7 apresenta a estrutura da molécula do surfactante não iônico.

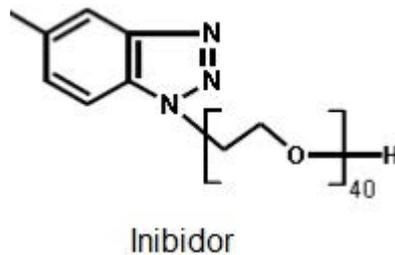


Figura 7: Estrutura do surfactante não iônico etoxilado  
Fonte: Migahed et al. (2015).

Em outro estudo, Migahed et al. (2012) sintetizaram quatro surfactantes não iônicos baseados no tiol-triazol que se diferenciavam devido ao tamanho da cadeia etoxilada. Verificou-se que a ampliação do tamanho desta cadeia aumentava a eficiência na proteção contra a corrosão do aço-carbono em meio salino de água produzida de petróleo e em pH 6,3. Neste sentido, a porcentagem de eficiência de inibição tende a aumentar com o número de unidades de óxido de etileno na molécula.

Segundo Zhu, Free e Cho (2016), quando utilizados na indústria do petróleo e gás, o desempenho dos surfactantes como inibidores de corrosão é afetado por diferentes fenômenos, devido à presença das fases óleo e água, sendo os três principais: partição entre o óleo e a água das moléculas; a formação de micelas; e a adsorção efetiva na superfície do metal, assim como está esquematizado na Figura

8. Conforme já citado, a porção hidrofílica do surfactante favorece a interação com espécies polares como a água, íons, metais, assim como representado na esquematização.

Quando uma solução contendo surfactante entra em contato com um meio oleoso e aquoso, os surfactantes tenderão para uma partição tanto na fase oleosa quanto na fase aquosa até um equilíbrio ser estabelecido. A estabilização dos surfactantes entre as fases óleo e água, pode reduzir sua disponibilidade na fase aquosa, necessária para proteger a superfície do metal. Na Figura 8, é apresentado um surfactante catiônico (carga positiva) estabilizado entre as fases óleo e água que potencialmente ficam menos disponíveis para adsorver na superfície do metal carregada. Adicionalmente, acima do valor da CMC, monômeros de surfactantes participam do processo de micelização que pode comprometer a quantidade de moléculas disponíveis para adsorver no metal (ZHU; FREE; CHO, 2016).

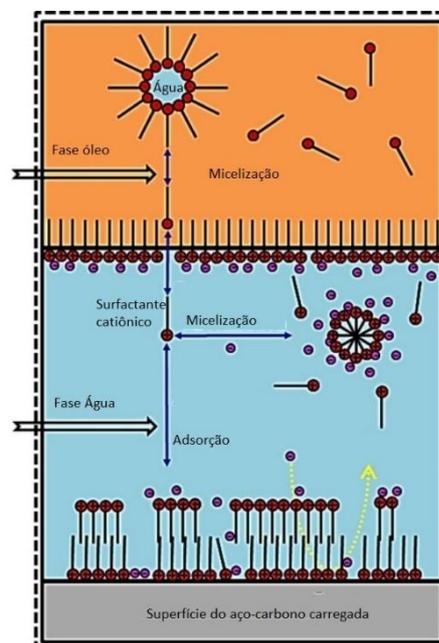


Figura 8: Ilustração esquemática da distribuição de um surfactante catiônico e vários processos numa tubulação transportadora de água e petróleo, contendo  $\text{CO}_2$  dissolvido numa concentração acima da CMC

Fonte: Zhu; Free; Cho (2016).

Wanderley Neto et al. (2014) mencionam que a concentração do surfactante ou o tempo de contato entre as espécies reativas são um dos principais parâmetros quando se examina a habilidade de um sistema de surfactante para inibir a corrosão de superfícies metálicas. Adicionalmente, a natureza do agente agressivo também é importante, sendo que alguns podem ser empregados tanto em meio ácido como em

meio salino, dependendo da estrutura a ser protegida. Surfactantes catiônicos têm sido reportados como inibidores efetivos contra a corrosão em meio de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. Com relação ao valor do pH, entre valores de 4 a 10, a velocidade de corrosão pode ser mais afetada pela concentração de oxigênio dissolvido do que pelo próprio valor de pH.

Wanderley Neto et al. (2014) mencionam ainda que para sistemas de injeção de água para recuperação secundária de petróleo em sistemas *offshore*, que podem usar águas contendo elevada concentração de sais, o desempenho anticorrosivo de surfactantes utilizados, que formam microemulsões, depende da concentração salina.

### 3.4.3 Técnicas empregadas em estudos envolvendo surfactantes e corrosão

Várias são as técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar os surfactantes, como por exemplo, medidas de ângulo de contato, tensão superficial, além de técnicas de caracterização eletroquímica e ensaios de imersão por perda de massa.

#### 3.4.3.1 Tensão superficial

As metodologias do “anel de *du Noüy*” ou “da placa de *Wilhelmy*” são as mais frequentemente utilizadas para medir a tensão superficial (líquido/ar). Ambas as técnicas são baseadas na retirada de um objeto (anel ou placa) com uma geometria bem definida da superfície do líquido sendo registrada a tensão necessária (EBNESAJJAD, 2006).

A Figura 9 apresenta um exemplo dos resultados de medida de tensão superficial de um surfactante polimérico em diferentes salinidades, mostrando o decréscimo da tensão com o aumento da concentração do surfactante. Após certa concentração, a superfície fica saturada com o surfactante e nenhum decréscimo é observado. Esta concentração é referenciada como sendo a CMC. Quando a concentração aumenta, a tensão diminui devido à migração de molécula do surfactante na interface ar-água, que reduz a tensão superficial e, a partir deste ponto, mesmo com o aumento da concentração, a tensão superficial permanece constante devido ao aumento da força de repulsão causada pela maior interação

entre o grupo polar do surfactante e o *bulk* a solução aquosa (KUMAR; SAXENA; MANDAL, 2016).

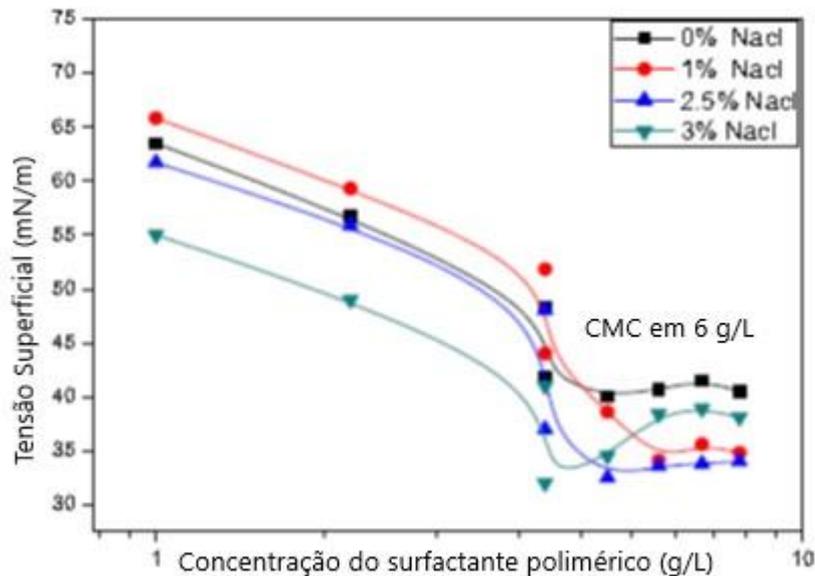


Figura 9: Tensão superficial *versus* concentração de um surfactante polimérico em diferentes salinidades  
Fonte: Kumar; Saxena; Mandal (2016).

A Figura 9 também mostra o efeito da salinidade no valor da tensão superficial, com a diminuição do valor e com o aumento da concentração devido ao fato do eletrólito (sal) aumentar a difusão do surfactante do seio da solução para a interface ar-água (WOOLFREY et al. apud KUMAR, et al., 2016).

Javadian, Yousefi e Neshati (2013) realizaram medidas de tensão superficial em solução neutra de NaCl 3,5% (m/m) contendo somente o surfactante CTAB ou DDS e, com a mistura dos dois (CTAB e DDS). A Figura 10 apresenta a variação da tensão superficial nestas soluções, na qual é possível verificar que o surfactante DDS apresenta maior valor da CMC em relação àquela contendo somente o CTAB (JAVADIAN, YOUSEFI, NESHATI, 2013). Nesta Figura, SDS é equivalente ao surfactante DDS.

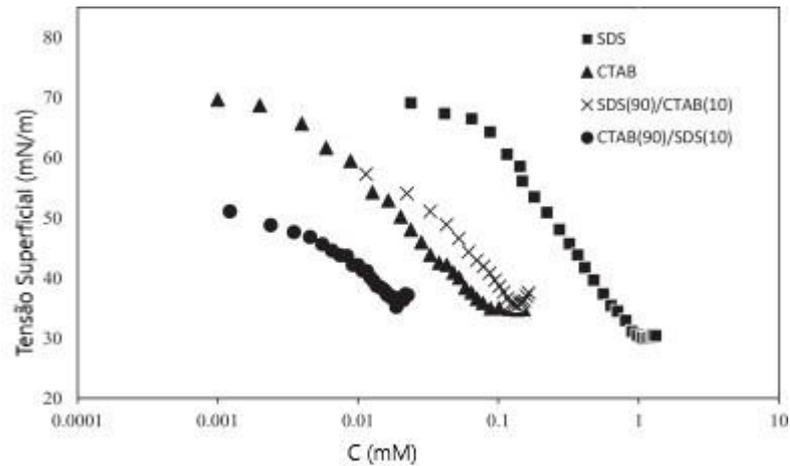


Figura 10: Variação da tensão superficial *versus* a concentração dos surfactantes DDS, CTAB e misturas, em meio neutro de NaCl 3,5% (m/m)  
 Fonte: Javadian; Yousefi; Neshati (2013).

El-Hefian e Yahaya (2011) mostraram que as medidas de tensão superficial realizadas em soluções preparadas com um DDS e, por consequência, a determinação da CMC, podem ser afetadas devido as impurezas presentes no reagente. O reagente utilizado no estudo tinha 90% de pureza. A Figura 11 apresenta um valor mínimo na curva que pode estar associada à presença de impurezas que migram para a interface ar-água, possuindo uma atividade de superfície maior do que o próprio surfactante DDS.

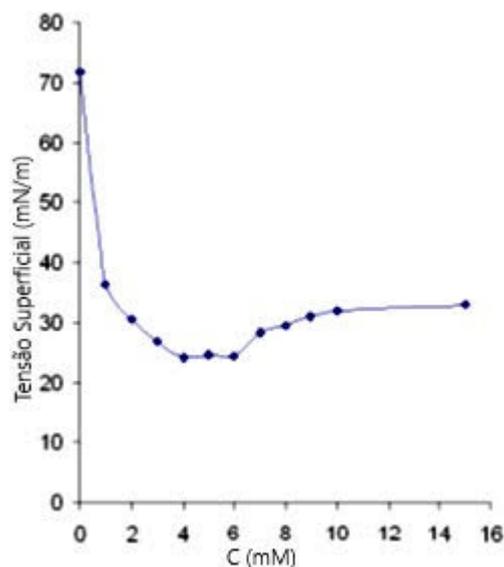


Figura 11: Efeito das impurezas nas medidas de tensão superficial de soluções de DDS  
 Fonte: El-Hefian; Yahaya (2011).

### 3.4.3.2 Ensaio de perda de massa (taxa de corrosão)

Assem e Fouda (2019) mencionam que o ensaio de perda de massa para o cálculo da taxa de corrosão é um método efetivo para verificação da eficiência de inibição de diferentes metais em meio aquoso e na presença de eletrólitos agressivos (ASSEM; FOUDA, 2019). Os autores utilizaram a técnica para verificar a eficiência de um surfactante catiônico cloreto de benzalcônio (na faixa de concentração de 50 ppm a 300 ppm) na inibição contra a corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol/L (pH 0). O procedimento adotado, basicamente consistiu em lixar os corpos-de-prova, seguido de desengraxe e lavagem em água destilada e secagem. Antes da imersão, as massas dos corpos-de-prova eram obtidas. Após diferentes tempos de imersão, o procedimento de limpeza era novamente realizado (exceto para etapa de lixamento) e as massas eram novamente obtidas. Neste caso, não havia necessidade de se realizar a decapagem dos corpos-de-prova após a imersão para remoção de produtos de corrosão, pois o meio de teste era suficientemente ácido para tal.

A partir dos ensaios de perda de massa, Assem e Fouda (2019) demonstram que a 25°C e na concentração de 300 ppm, a máxima eficiência de inibição obtida foi de 97% na redução na taxa de corrosão, que foi atribuída pelos autores à formação de uma camada insolúvel na superfície do aço-carbono devido à adsorção do surfactante. A Figura 12 ilustra os resultados obtidos do ensaio de perda de massa num gráfico de barras, em diferentes tempos de imersão (até 180 minutos). Neste gráfico, a barra preta representa o meio isento de surfactante e as barras coloridas as diferentes concentrações de surfactantes (50,100,150, 200, 250 e 300) ppm, sendo a amarela atribuída à maior concentração (300 ppm) e a vermelha à menor concentração (50 ppm) estudada.

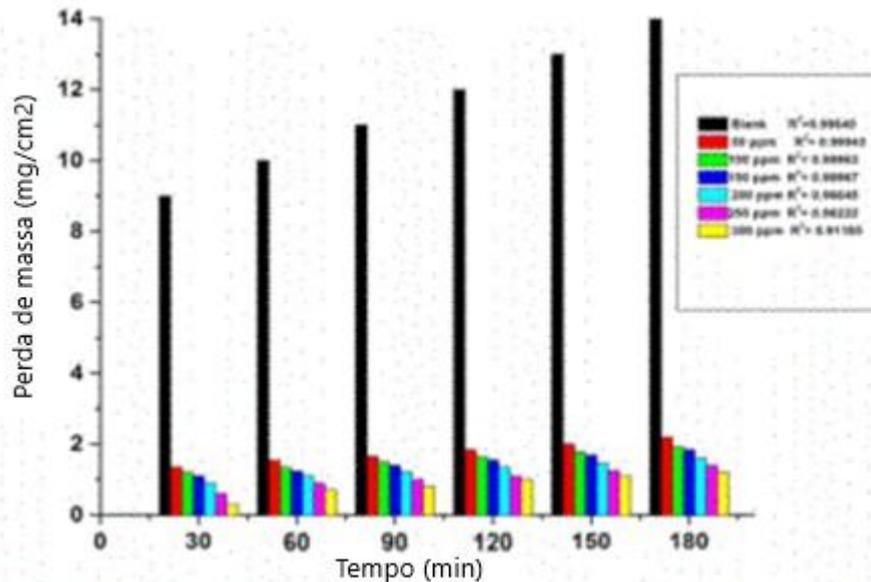


Figura 12: Resultado do ensaio de perda de massa com o tempo em meio de HCl 1 mol/L a 25°C e na presença de surfactante catiônico em diferentes concentrações. Para todos os tempos de imersão, a barra de cor preta representa o meio isento de surfactante e as barras com outras cores, as diferentes concentrações de surfactantes (50,100,150, 200, 250 e 300) ppm, sendo a amarela atribuída à maior concentração (300 ppm) e a vermelha à menor concentração (50 ppm) estudada.

Fonte: Assem; Fouda (2019).

### 3.4.3.3 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos, como a evolução do potencial de circuito aberto (PCA), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), curva de polarização potenciodinâmica, em conjunto com outras técnicas eletroquímicas são úteis para a caracterização dos processos corrosivos quando da presença de inibidores de corrosão.

Para alguns autores, no caso dos estudos que contemplem os inibidores de corrosão ou surfactantes com propriedade similar, quando avaliados por testes eletroquímicos, como curvas de polarização potenciodinâmica, se a diferença entre os valores do  $E_{corr}$  em uma solução contendo ou não inibidor for de pelo menos  $|85 \text{ mV}|$  em módulo, o inibidor pode ser classificado como anódico ou catódico. Valores menores em módulo, ou seja, mais próximos do  $E_{corr}$ , podem indicar que o inibidor é do tipo misto (anódico e catódico) (SHIVAKUMAR; MOHANA, 2013).

Khamis *et al.* (2014), realizaram medidas de PCA com o tempo para o surfactante CTAB como inibidor de corrosão sobre o aço-carbono, em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol/L, contendo ou não haletos. Pelas medidas de PCA com o tempo,

verificaram em relação ao meio base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L), um deslocamento para valores mais positivos, da ordem de 40 mV, quando da presença do CTAB em meios contendo os haletos, o que foi atribuído ao surfactante como sendo um inibidor do tipo misto. Provavelmente, para esta análise os autores consideraram que os valores de PCA eram próximos do  $E_{\text{corr}}$ . A Figura 13 apresenta estas medidas de PCA com o tempo.

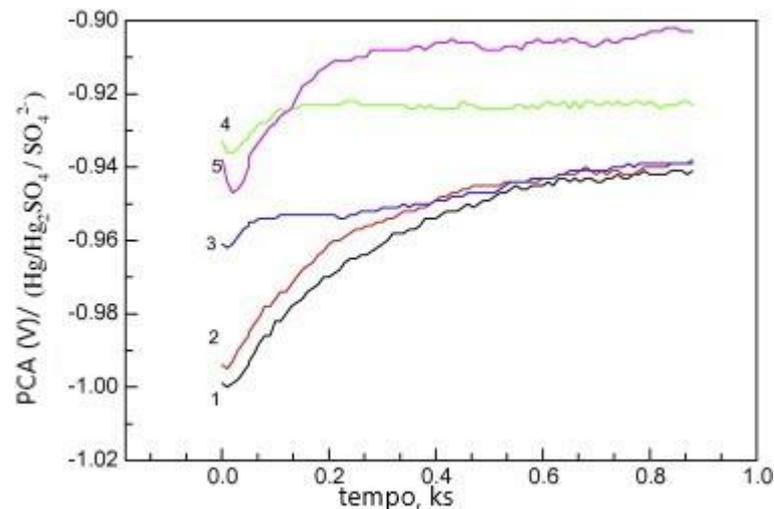


Figura 13: Medida de PCA com o tempo para o aço-carbono imerso em: curva 1 (0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); curva 2 (0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $7 \times 10^{-6}$  mol/L CTAB); Curvas 3–5 são para 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $7 \times 10^{-6}$  mol/L CTAB + 0,1 mol/L NaCl (curva 3), NaBr (curva 4) e NaI (curva 5)  
Fonte: Khamis, Saleh, Awad e El-Anadouli (2014).

As medidas de resistência de polarização ( $R_p$ ) são úteis para se avaliar a resistência dos metais contra a corrosão devido a um sistema de proteção aplicado (como filmes finos) visto que os valores de  $R_p$  são inversamente proporcionais à corrosão no sistema (TOSHEV et al., 2006).

A Figura 14 apresenta a evolução com o tempo, da resistência à polarização ( $R_p$ ) de uma amostra de aço-carbono em água do mar, durante longos períodos de imersão (cerca de 48 semanas), classificados em três fases sequenciais (I, II e III) referentes ao trabalho de Zou, Wang e Zheng (2011). Desta figura, é possível observar que nos tempos iniciais de imersão, o valor da resistência à polarização é da ordem de  $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  que continuamente aumentou até o fim da fase I (oito semanas), seguido de queda acentuada até a fase II (12 semanas), associadas com a natureza do produto de corrosão, seguido de leve mudança (fase III).

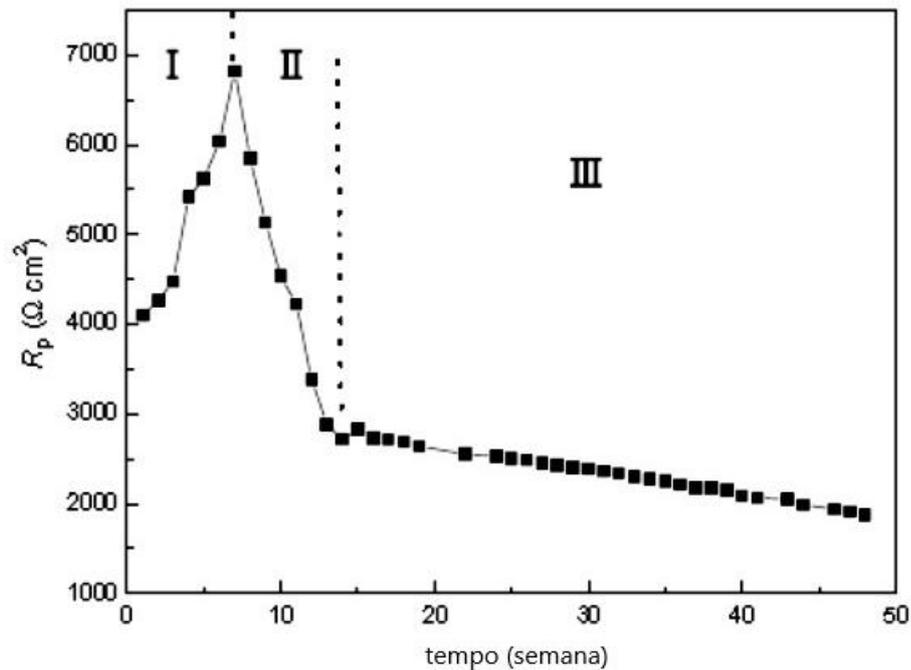


Figura 14: Evolução da resistência de polarização durante longo tempo de imersão para amostra de aço-carbono em água do mar  
 Fonte: Zou, Wang e Zheng (2011).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode fornecer tanto informações de mecanismos, como cinéticas de um sistema eletroquímico em investigação (MOBIN; ASLAM; ZEHRA; AHMAD, 2017).

Como exemplo da aplicação da técnica, convém novamente citar o trabalho de Javadian, Yousefi e Neshati (2013) que estudaram em solução neutra de NaCl 3,5% (m/m), a proteção contra a corrosão ao aço-carbono (lixado até lixa com granulometria #2000) conferida pelos surfactantes CTAB, DDS e suas misturas (CTAB e DDS). Neste estudo, a concentração máxima empregada dos dois surfactantes foi da ordem de 1000 ppm (JAVADIAN; YOUSEFI; NESHATI, 2013). A Figura 15 a seguir, apresenta somente os digramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) obtidos para o aço-carbono em meio de NaCl 3,5% (m/m), com e sem diferentes concentrações de surfactantes CTAB e DDS isoladamente, após 2 horas de imersão. Verifica-se nos diagramas de Nyquist, arcos capacitivos achatados, cujas impedâncias aumentam com a elevação da concentração (em relação ao meio de NaCl), ao mesmo tempo em que, no diagrama de Bode (ângulo de fase), há um aumento do ângulo de fase e um deslocamento das constantes de tempo para menores frequências. Os dados de EIE foram utilizados pelos autores para calcular a eficiência de inibição, que atingiu o máximo próximo do valor da CMC (66,2% para

CTAB e 77,9% para DDS) que tendeu a reduzir após este valor. Os autores argumentam que após a CMC, a superfície fica saturada com os surfactantes, resultando numa redução da eficiência de inibição.

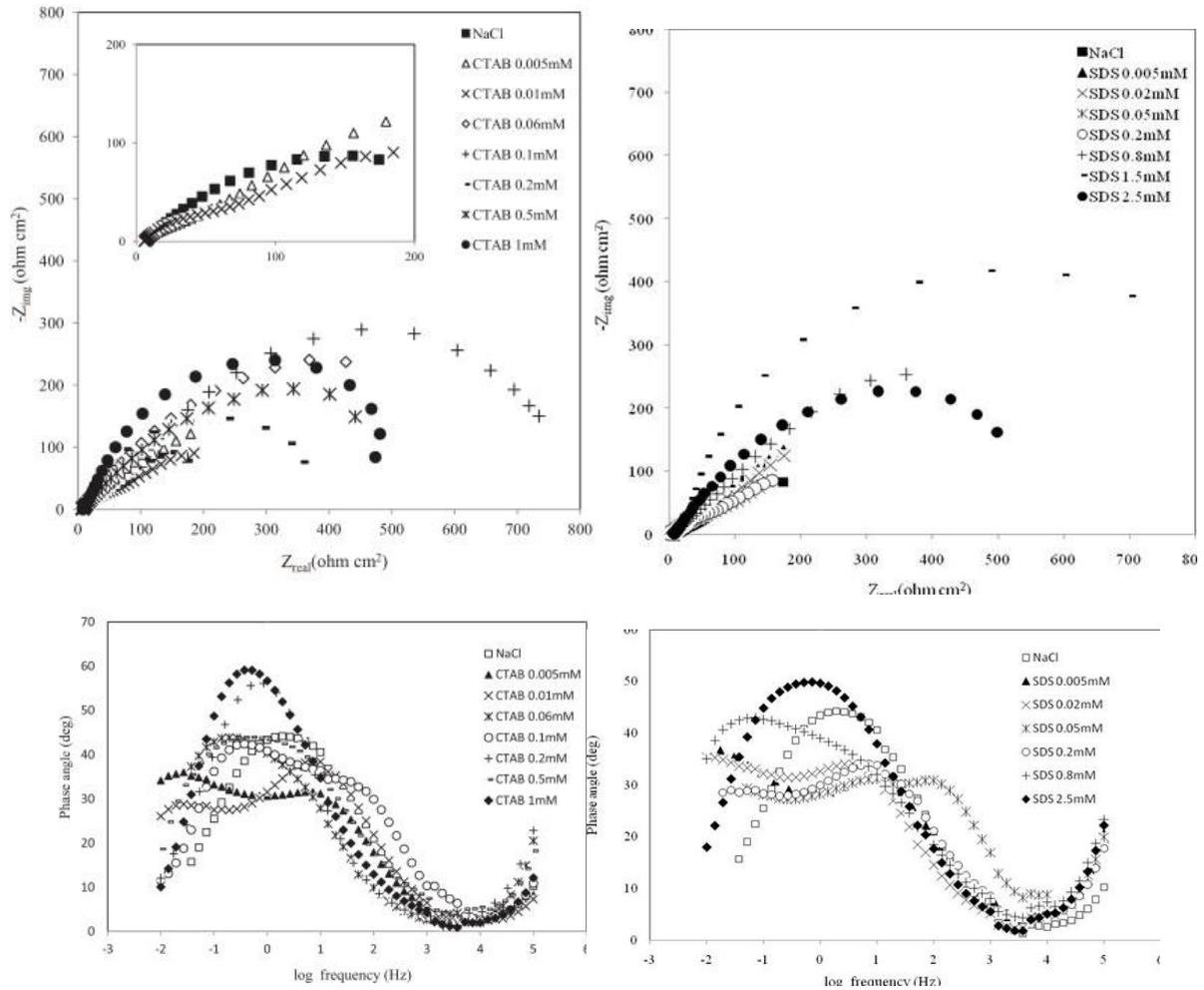


Figura 15: Digramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase) obtidos para o aço-carbono em meio de NaCl 3,5% (m/m) neutro, com e sem diferentes concentrações de surfactantes CTAB e DDS, obtidos após duas horas de imersão

Fonte: Javadian, Yousefi e Neshati (2013).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Substrato e preparo de superfície

O substrato utilizado foi o aço-carbono ABNT/AISI 1020, com corpos-de-prova de geometria circular, com raio e espessura aproximados de 2,0 cm e 0,17 cm, respectivamente (área total aproximada de 27 cm<sup>2</sup>, variando de acordo com dimensões de cada corpo-de-prova). A composição química nominal está apresentada na Tabela 1 e uma foto que ilustra o corpo-de-prova é apresentada na Figura 16.

Tabela 1: Composição química nominal do aço-carbono ABNT/AISI 1020

ABNT/AISI	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
1020	0,18 – 0,23	0,30-0,60	0,040 máx	0,050 max

Fonte: Panossian (1993).



Figura 16: Fotografia do corpo-de-prova

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os corpos-de-prova foram lixados manualmente, com sequência de lixas de carbeto de silício com granulometria P100 a P1200 (padrão FEPA - *Federation of European Producers of Abrasives Products*) e em água corrente. Na sequência, fez-se uma lavagem com água corrente, água deionizada, etanol e desengraxe com álcool isopropílico por 10 minutos em ultrassom, seguido de secagem. Estes corpos-de-prova foram utilizados em ensaios eletroquímicos (item 4.6) e de imersão (perda de massa, item 4.4).

## 4.2 Reagentes e soluções

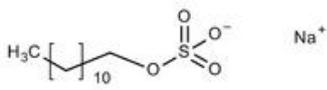
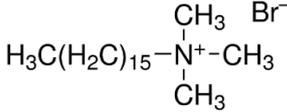
Neste trabalho, o meio base utilizado foi a solução aquosa de NaCl 3,5% (m/m) – 0,6 mol/L – naturalmente aerada e pH 4, ajustada com gotas de HCl P.A. 37% (m/m), diluído 100x (v/v), com auxílio de pHmetro. Para o preparo do meio NaCl base, utilizou-se reagente P.A. e água deionizada (com condutividade a 25°C, menor ou igual a 3,77  $\mu\text{S/cm}$ ).

A este meio NaCl base foram diluídos dois surfactantes: DDS (aniônico) e CTAB (catiônico). Os dois surfactantes eram sólidos e foram solúveis no meio. Após o preparo, o pH foi medido e novamente ajustado para o valor 4.

As faixas de concentração das soluções de surfactantes preparadas para os testes – em ppm (m/m) e em mol/L – além dos pesos moleculares, fórmulas químicas, valores nominais de CMC (em meio de água destilada) e teores dos reagentes estão apresentadas na Tabela 2. Dos parâmetros apresentados na Tabela 2, verifica-se que o DDS é o surfactante que apresenta uma menor cadeia carbônica (C12), em comparação ao CTAB (C19). Por outro lado, em meio contendo somente água, o CTAB apresenta o menor valor para a CMC (valor nominal). Os ensaios de imersão (perda de massa, item 4.4) e eletroquímicos (item 4.6) foram executados dentro da faixa de concentração dos surfactantes apresentadas nesta Tabela 2.

A Tabela 3 apresenta os valores de condutividades medidos para os eletrólitos com surfactante em concentração molar de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L e os valores para o meio NaCl base, além da água deionizada. Levando-se em consideração a condutividade da água deionizada e, em relação à presença dos surfactantes CTAB e DDS nesta concentração molar, verifica-se que o meio NaCl base tem maior influência sobre o valor da condutividade.

Tabela 2: Composição das soluções e parâmetros dos surfactantes testados

SOLUÇÕES PREPARADAS E PARÂMETROS DOS SURFACTANTES	DODECIL SULFATO DE SÓDIO (DDS)	BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO (CTAB)
Soluções – concentração em ppm (m/m); molar [mol/L]	(10); $[3,5 \cdot 10^{-5}]$ (54); $[1,9 \cdot 10^{-4}]$ (200); $[6,9 \cdot 10^{-4}]$ (1000); $[3,5 \cdot 10^{-3}]$ (10000); $[3,5 \cdot 10^{-2}]$	(1); $[2,7 \cdot 10^{-6}]$ (6,5); $[1,8 \cdot 10^{-5}]$ (200); $[5,5 \cdot 10^{-4}]$ (1000); $[2,7 \cdot 10^{-3}]$ (10000); $[2,7 \cdot 10^{-2}]$
Fórmula química Peso Molecular (g/mol)	$C_{12}H_{25}NaO_4S$ PM = 288,38	$C_{19}H_{42}BrN$ PM = 364,45
Fórmula estrutural		
CMC <sub>nominal</sub> em H <sub>2</sub> O pura	2500 ppm ( $8,7 \times 10^{-3}$ mol/L) <sup>1</sup>	335 ppm ( $9,2 \times 10^{-4}$ mol/L) (ficha técnica do fornecedor)
Pureza do reagente (m/m)	90%	98%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3: Resultados das medidas de condutividade para os surfactantes CTAB (1822 ppm) e DDS (1442 ppm) em meio de NaCl base, correspondendo à concentração molar de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L

Água deionizada	3,77 $\mu$ S/cm
NaCl base	20,7 mS/cm
CTAB	24,3 mS/cm
DDS	24,4 mS/cm

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3 Caracterização dos surfactantes: FTIR-ATR e medida de tensão superficial

Os surfactantes, na forma sólida, foram caracterizados com a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) com um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-Trace-100, com módulo ATR em diamante e janela de KRS-5. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> RANGEL-YAGUI, C. O. et al. Micellar solubilization of ibuprofen: influence of surfactant head groups on the extent of solubilization. *Rev. Bras. Cienc. Farm.*, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 237-246, June, 2005.

Visando verificar o comportamento da redução da tensão superficial e o valor estimado da CMC dos dois surfactantes em meio NaCl base, curvas de tensão superficial *versus* concentração foram obtidas a partir de três determinações, na faixa de concentração de 0,1 ppm até 10000 ppm e, realizadas num tensiômetro da marca *Kruss*, modelo K100 usando o método da placa de *Wilhelmy*. As medidas foram executadas em ambiente a 20°C. Para as medidas de tensão superficial, o limite inferior de concentração para os dois surfactantes foi estabelecido como sendo de 0,1 ppm, abaixo do valor da CMC.

#### 4.4 Ensaio de imersão e ensaio de perda de massa

Os corpos-de-prova possuíam um furo próximo da borda (Figura 16), na qual com o auxílio de um fio de cobre protegido com polímero, foram imersos totalmente no meio de teste dentro de um béquer, numa razão volume ( $\text{cm}^3$ )/área ( $\text{cm}^2$ ) de 4 e em temperatura ambiente (não climatizado). O tempo de imersão foi de sete dias (168 horas) e o ensaio foi realizado sem agitação da solução. Previamente, as massas foram obtidas em balança analítica (precisão de 0,0001 g). O ensaio de imersão foi realizado em triplicata em concentrações acima e abaixo do valor da CMC dos surfactantes. Para o meio contendo o CTAB, utilizou-se as concentrações de 1 ppm, 6,5 ppm (CMC) e 1000 ppm. Para o DDS, utilizou-se as concentrações de 10 ppm, 54 ppm (CMC) e 1000 ppm.

Após o ensaio, dois dos três corpos-de-prova foram lavados em água corrente, água deionizada, e foram deixados em banho de ultrassom por 10 minutos em álcool isopropílico, seguido de secagem. Este procedimento já removeu a maior parte dos produtos de corrosão, não aderentes. O terceiro corpo-de-prova foi cuidadosamente lavado, porém, somente com água corrente e água deionizada seguido de secagem visando a coleta do produto de corrosão para ser caracterizado (incluindo os não aderentes), item 4.5. Após a coleta do produto de corrosão, também foi submetido à limpeza em ultrassom com álcool isopropílico.

Os três corpos-de-prova, após etapa de limpeza em ultrassom com álcool isopropílico foram submetidos à decapagem, durante 30s, em solução de Clark (ROCHA; GOMES, 2017), composta por 20 g/L de trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e 50 g/L de cloreto estanhoso ( $\text{SnCl}_2$ ) em meio de ácido clorídrico concentrado (HCl 37% m/m), suficiente para remover os produtos de corrosão remanescentes (não

removidos devido ao processo de limpeza em ultrassom em álcool isopropílico). Um corpo-de-prova controle (não exposto ao ensaio de imersão) foi utilizado para verificar o ataque ao substrato devido à solução decapante.

Após a decapagem, repetiu-se o procedimento de lavagem, seguido do registro da massa final para o cálculo da taxa de corrosão em mm/ano ( $W_{corr}$ ). O cálculo de  $W_{corr}$ , assim como o cálculo de eficiência de inibição (EI%), a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa – para estudos que abordam inibidores de corrosão –, são apresentados nas Equações 1 e 2 (ROCHA; GOMES, 2017).

$$W_{corr} = [K \times \Delta M] / [A \times t \times \rho] \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo K uma constante (87600),  $\Delta M$  a perda de massa em g, A a área do corpo-de-prova exposta em  $\text{cm}^2$ , t o tempo de imersão em horas e  $\rho$  a massa específica do material que para o aço-carbono é igual a  $7,86 \text{ g/cm}^3$ .

$$EI\% = ([W_{corr \text{ sem inibidor}} - W_{corr \text{ com inibidor}}] / [W_{corr \text{ sem inibidor}}]) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

#### 4.5 Caracterização dos produtos de corrosão

Os produtos de corrosão foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em difratômetro X'Pert PRO, marca PANalytical, com tubo de Cu e detector sensível à posição X' Celerator. Condições de coleta: tensão (Kv/mA) de 45-50; ângulo inicial ( $^\circ$ ): 2,5; ângulo final ( $^\circ$ ): 70; Passo angular ( $^\circ$ ): 0,02 e Tempo por passo (s): 300.

Os produtos de corrosão que foram caracterizados são provenientes dos corpos-de-prova dos ensaios de imersão (item 4.4) em meio NaCl base e, com relação aos meios contendo os surfactantes, somente nas suas respectivas concentrações CMC.

## 4.6 Ensaios eletroquímicos

Em triplicata, os ensaios também foram executados em meio estático (sem agitação) numa célula eletroquímica. A área exposta do eletrodo de trabalho possuía geometria circular, com  $1 \text{ cm}^2$ . A razão volume ( $\text{cm}^3$ )/área ( $\text{cm}^2$ ) foi de 100.

A configuração para os testes foi de uma célula de três eletrodos contendo: o eletrodo de trabalho (aço-carbono ABNT/AISI 1020), o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M) e um contra eletrodo (auxiliar) de espiral de platina (5 cm de comprimento e 0,3 mm de diâmetro). Os ensaios foram executados utilizando um potenciostato com Analisador de Resposta em Frequência (FRA) da marca Gamry, modelo 1010E.

No total, o tempo de ensaio foi de aproximadamente 9 horas, na qual 6 ciclos de testes foram executados. Cada ciclo era composto por:

- Medidas de Potencial de Circuito Aberto (PCA) por 60 min;
- Medida de Resistência de Polarização linear ( $R_p$ ), com varredura potenciodinâmica de  $\pm 15 \text{ mV}$  com relação ao PCA e com taxa de  $0,166 \text{ mV/s}$ . Para o cálculo de  $R_p$  foi realizada a regressão linear tangente aos dados, a partir de  $\pm 10 \text{ mV}$  (ou seja  $10 \text{ mV}$  nos ramos anódico e catódico) com relação ao PCA. A Figura 17 apresenta o exemplo de uma medida executada para cálculo de  $R_p$ , no qual o PCA estava em  $695 \text{ mV/Ag-AgCl KCl (3M)}$ . Neste caso, o valor da tangente foi de  $2690 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , referente a  $R_p$ .

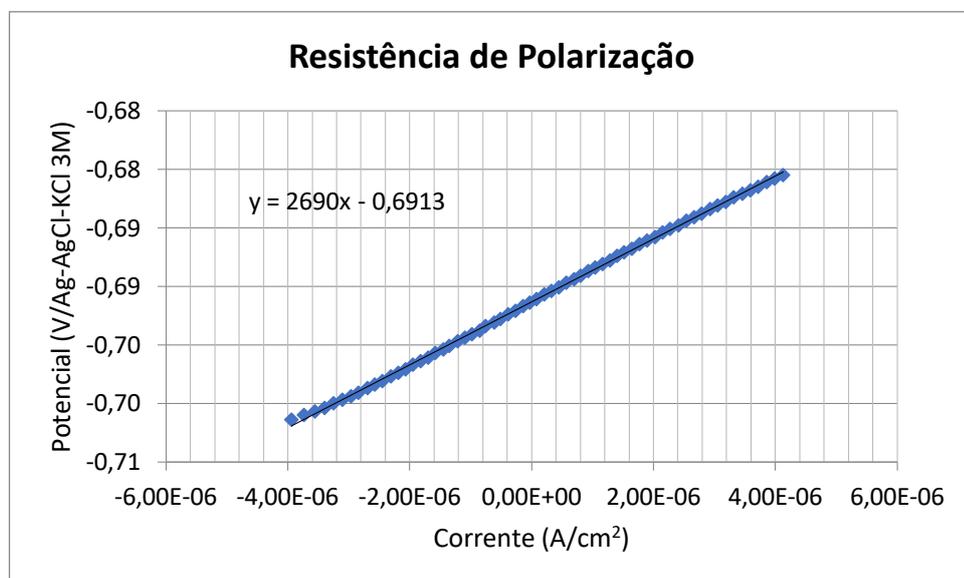


Figura 17: Exemplo de uma curva obtida para cálculo de  $R_p$   
 Fonte: Elaborado pelo autor.

- c) Estabilização do PCA por 10 min;
- d) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na faixa de 50 KHz até 0,039 Hz, com amplitude de perturbação de 10 mV (no PCA) e obtenção de 10 pontos por década logarítmica; e
- e) Refazer o ciclo, iniciando novamente as medidas de PCA por 60 min.

Os valores de  $R_p$  também podem ser utilizados para calcular a eficiência de inibição (EI%) contra a corrosão, segundo a Equação 3 (ZHU; FREE; YI, 2015):

$$EI\% = 100 \times (R_p - R_{p_0}) / (R_p) \text{ (Eq. 3)}$$

Onde,  $R_p$  e  $R_{p_0}$  e são as resistências de polarização na presença e ausência de surfactante, respectivamente.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Caracterização dos surfactantes

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR dos surfactantes CTAB (a) e DDS (b).

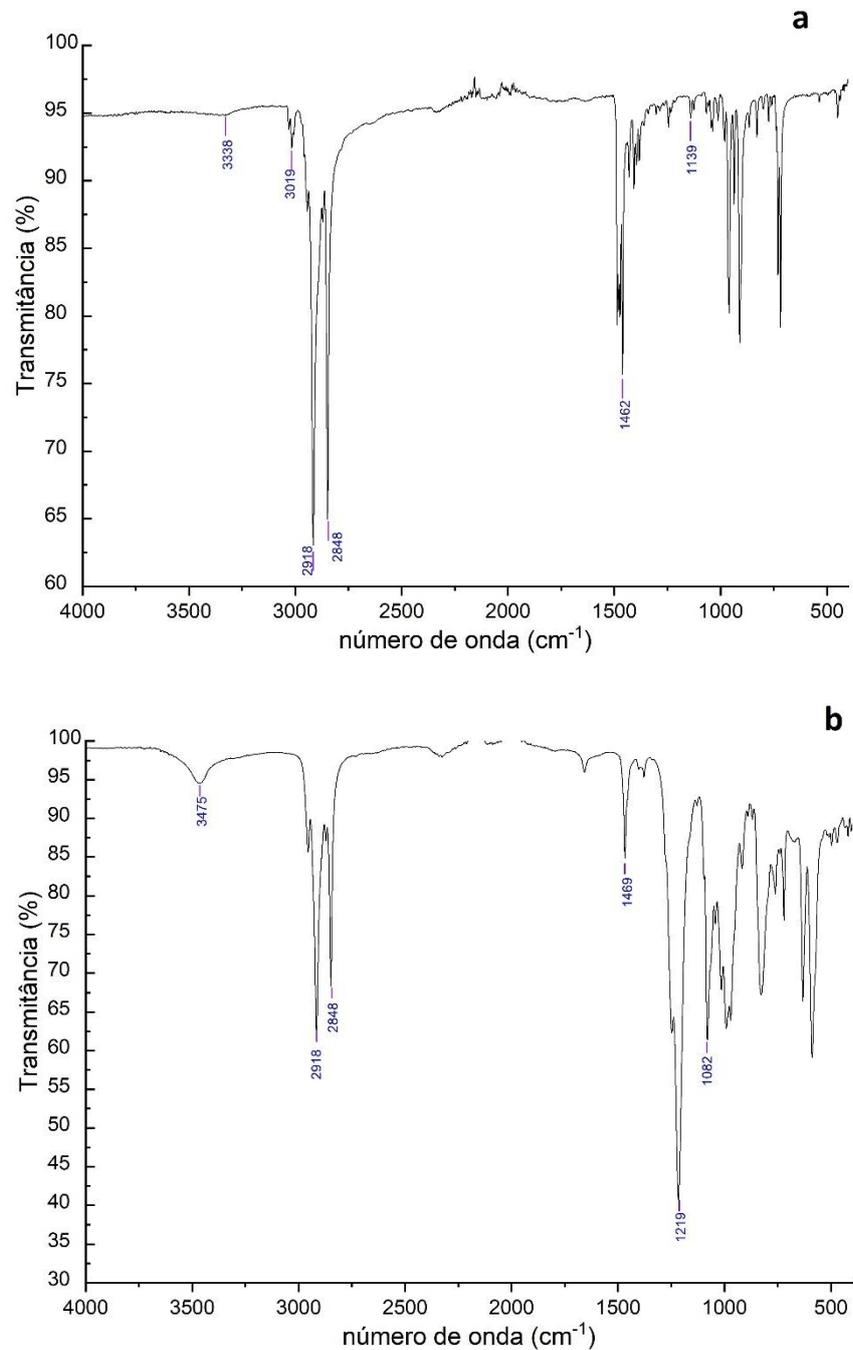


Figura 18: Espectros FTIR para o CTAB (a) e DDS (b)  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os picos do espectro, característicos do CTAB (Figura 18a), podem ser atribuídos (KUMAR; KATAL; RAWAT, 2018): aos estiramentos do CH<sub>2</sub> (2918 cm<sup>-1</sup> e 2848 cm<sup>-1</sup>); o pico forte em 1462 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C-N e a banda larga em 3338 cm<sup>-1</sup> indica a presença de grupamento hidroxila. Já no espectro do DDS (Figura 18b): a banda larga em 3475 cm<sup>-1</sup> também pode ser atribuída à deformação hidroxila que foi de maior intensidade em relação ao CTAB; o pico em 1082 cm<sup>-1</sup> indica o estiramento SO<sub>3</sub>; o pico forte em 1219 cm<sup>-1</sup> mostra o estiramento S-O e o pico em 2848 cm<sup>-1</sup> também é devido ao estiramento CH<sub>2</sub> (MUHAMAD; SALIM; LAU, 2015), assim como mencionado para o CTAB. Ambos os espectros obtidos foram pesquisados na base de dados (*software* LabSolutions IR) do equipamento, tendo sido identificados os surfactantes mencionados. Os resultados confirmam a presença dos grupos funcionais contendo nitrogênio e sulfato dos surfactantes catiônico e aniônico, respectivamente, responsáveis pela ação inibidora contra a corrosão quando adsorvidos na superfície dos metais.

A Figura 19 apresenta as curvas de tensão superficial *versus* concentração para os surfactantes CTAB e DDS.

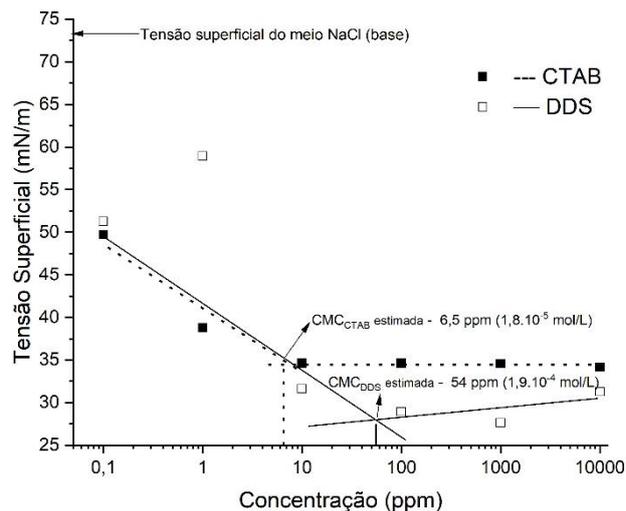


Figura 19: Curvas tensão superficial *versus* concentração para os surfactantes CTAB e DDS em meio de NaCl 3,5% base (m/m) e pH 4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Da Figura 19 verifica-se que o valor da CMC para o DDS é maior do que para o CTAB. Para ambos os surfactantes, este valor da CMC é menor do que o mencionado na Tabela 2 para o meio isento de sal (água pura, valor nominal).

## 5.2 Ensaio de imersão e ensaio de perda de massa

A Figura 20 apresenta as taxas de corrosão obtidas para o aço-carbono ABNT/AISI 1020 calculada para sete dias de imersão no meio naturalmente aerado de NaCl (base) e, na presença dos surfactantes CTAB e DDS, condição estática e pH 4. No topo de cada barra são apresentados a média e o desvio padrão (média; desvio padrão).

Da Figura 20, verifica-se que para ambos os surfactantes em relação ao meio base até o valor da CMC, houve uma pequena redução da taxa de corrosão, com eficiência de inibição máxima de 6% para o CTAB (1 ppm) e de 17% para o DDS (54 ppm), seguido de discreto aumento da taxa de corrosão (1000 ppm). Estas eficiências na redução da taxa de corrosão não classificariam tais surfactantes, nas condições deste trabalho, como inibidor de corrosão, que normalmente devem possuir eficiência mínima da ordem de 90 a 95% na redução da taxa de corrosão. Como exemplo de valor de referência para eficiência na inibição, Desimone e colaboradores (2011) mencionam que em meio de salmoura contendo  $\text{CO}_2$ , a eficiência mínima de inibição para um inibidor de corrosão deve ser de 95% (DESIMONE; GORDILLO; SIMISON, 2011).

A Figura 21 (pág. 51) apresenta o registro fotográfico para ilustrar (ver item 4.1 de materiais e métodos): (i) um exemplo de corpo-de-prova que foi removido do ensaio de imersão e que só foi lavado cuidadosamente em água corrente e deionizada para coleta de produtos de corrosão (antes do ultrassom) e (ii) um corpo-de-prova que passou pelo processo de limpeza mencionado em (i), mas que também passou por limpeza em ultrassom com álcool isopropílico (após ultrassom). Adicionalmente, é mostrado o registro fotográfico após a decapagem destes corpos-de-prova.

Da Figura 21 (pag. 51) é possível observar que tanto para o meio NaCl (base), quanto para os meios contendo os surfactantes, houve a formação de produtos de corrosão alaranjados em maior quantidade (não aderentes) e pretos, que possuíam características relativamente mais aderentes e que foram removidos somente após a decapagem.

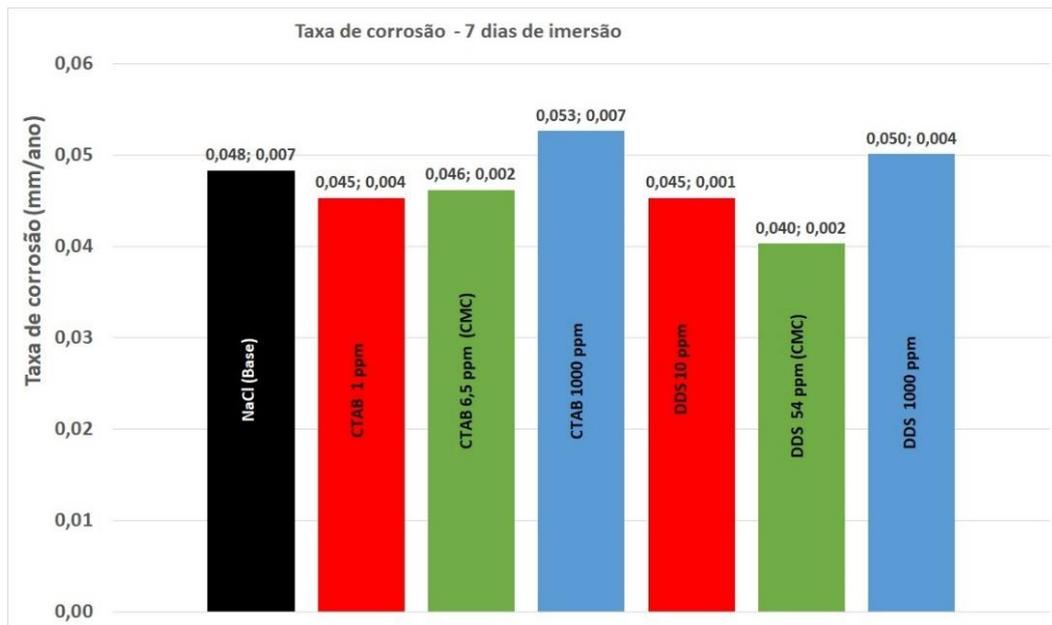


Figura 20: Taxa de corrosão para o aço-carbono ABNT/AISI 1020 após 7 dias de imersão em meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm, 6,5 ppm e 1000 ppm) e DDS (10 ppm, 54 ppm e 1000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 Caracterização dos produtos de corrosão

A Figura 22 (pág. 52) apresenta os difratogramas obtidos para os produtos de corrosão obtidos após 7 dias de imersão em meio de NaCl (base) e em CTAB (6,5 ppm) e DDS (54 ppm), ou seja, nos valores estimados da CMC.

Dos difratogramas obtidos é possível observar:

- Aumento de lepidocrocita e da goethita na amostra DDS, seguido do CTAB e NaCl (base);
- A maior proporção de magnetita encontra-se na amostra NaCl (base) e CTAB, seguido do DDS;
- Há uma possível presença do mineral akaganeita nas três amostras, provavelmente devido ao meio conter cloreto. Em meios de elevada salinidade, pode ocorrer a rápida conversão dos hidróxidos  $\text{FeO}(\text{OH})$  em akaganeita (CHILKOOR; SHRESTHA; SOEDER; GADHAMSHETTY, 2018); e
- Há a presença de fase amorfa nas três amostras, provavelmente formada por cloreto férrico,  $\text{FeCl}_3$  (CHOUDHARY; GARG; MONDAL, 2016).

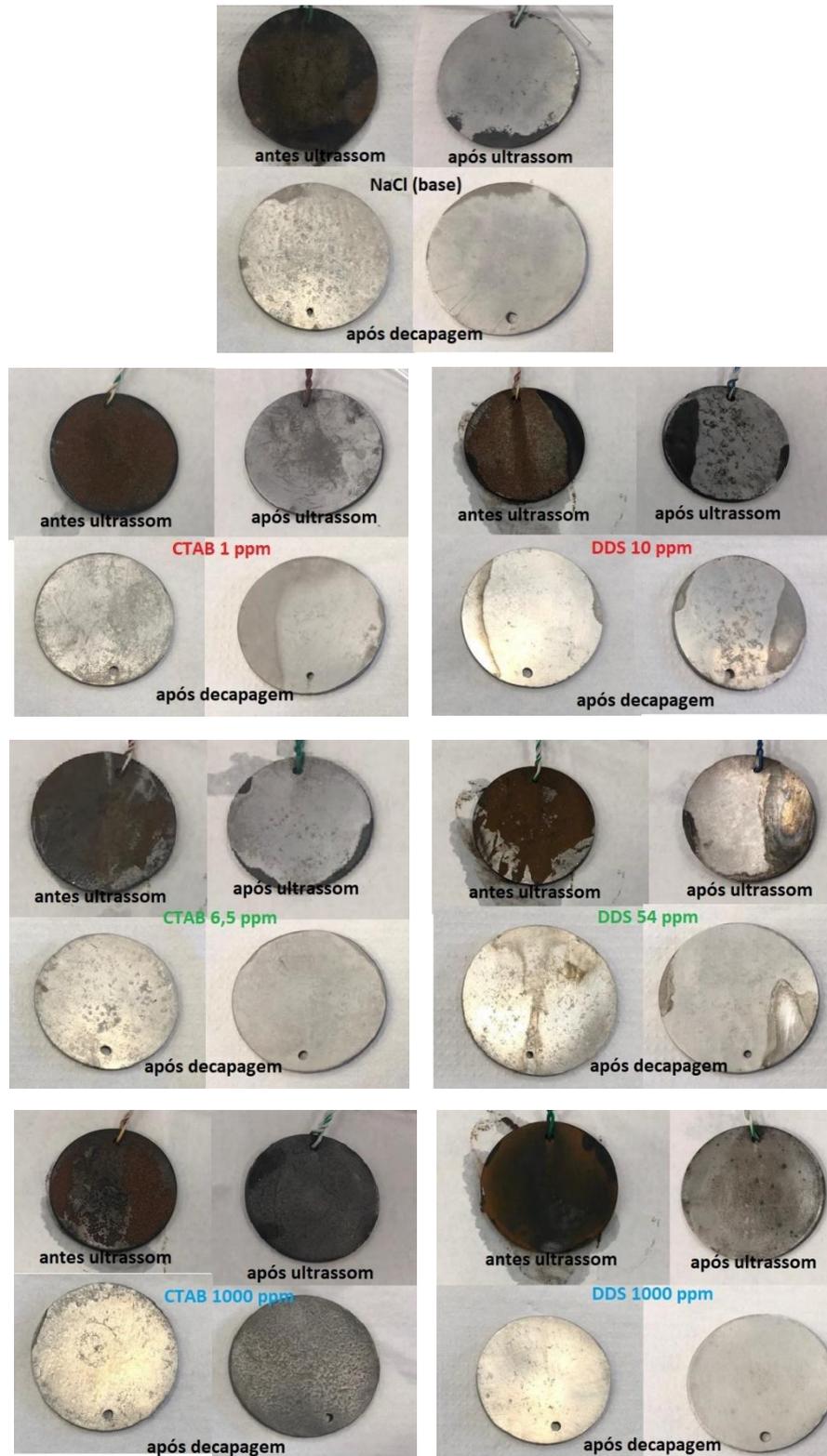


Figura 21: Registro fotográfico de corpos-de-prova NaCl (base), CTAB 1 ppm, CTAB 6,5 ppm (CMC), CTAB 1000 ppm, DDS 10 ppm, DDS 54 ppm (CMC) e DDS (1000 ppm), antes e após limpeza em ultrassom e após passagem pelo processo de decapagem  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

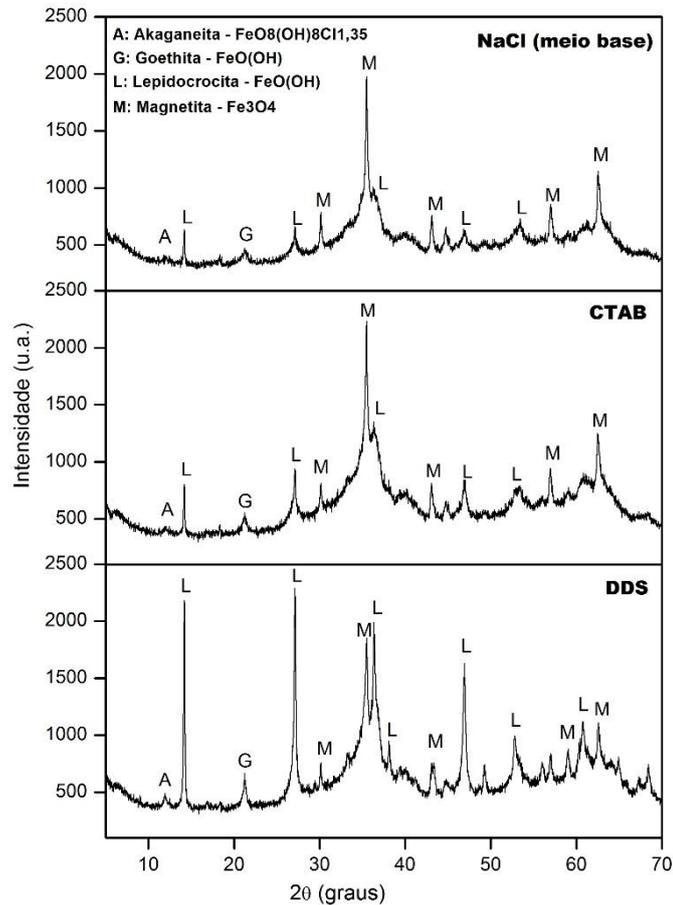


Figura 22: Difrátogramas dos produtos de corrosão obtidos após sete dias do ensaio de imersão para o meio NaCl (base) e CTAB (6,5 ppm) e DDS (54 ppm) na concentração CMC. Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Ensaios Eletroquímicos

A Figura 23 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo obtidas para os meios CTAB e DDS e comparadas com o meio NaCl (base). Nestas, é possível verificar interrupções de medidas, que estavam associadas aos ensaios de Rp e EIE do ciclo.

É possível observar nos primeiros 3600s (1 hora) uma queda acentuada do potencial seguido de estabilização. No geral, as variações de potenciais ficaram da ordem de 10mV a 20 mV após a primeira hora de imersão no eletrólito. Potenciais mais positivos foram obtidos para os meios contendo os surfactantes, com valor mais nobre obtido para o meio CTAB na CMC (6,5 ppm).

A Figura 24 apresenta as medidas de resistência de polarização (Rp) com o tempo para os meios CTAB (1 ppm, 6,5 ppm, 200 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm) e

DDS (10 ppm, 54 ppm, 200 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm) e comparadas com o meio NaCl (base). É possível observar que, à exceção do meio contendo CTAB 6,5 ppm, todos os outros meios apresentaram menores valores de Rp em relação ao meio NaCl (base), o que indica uma aceleração do processo corrosivo nas primeiras horas de imersão nestes sistemas. Adicionalmente, os menores valores de Rp são associados à presença do DDS.

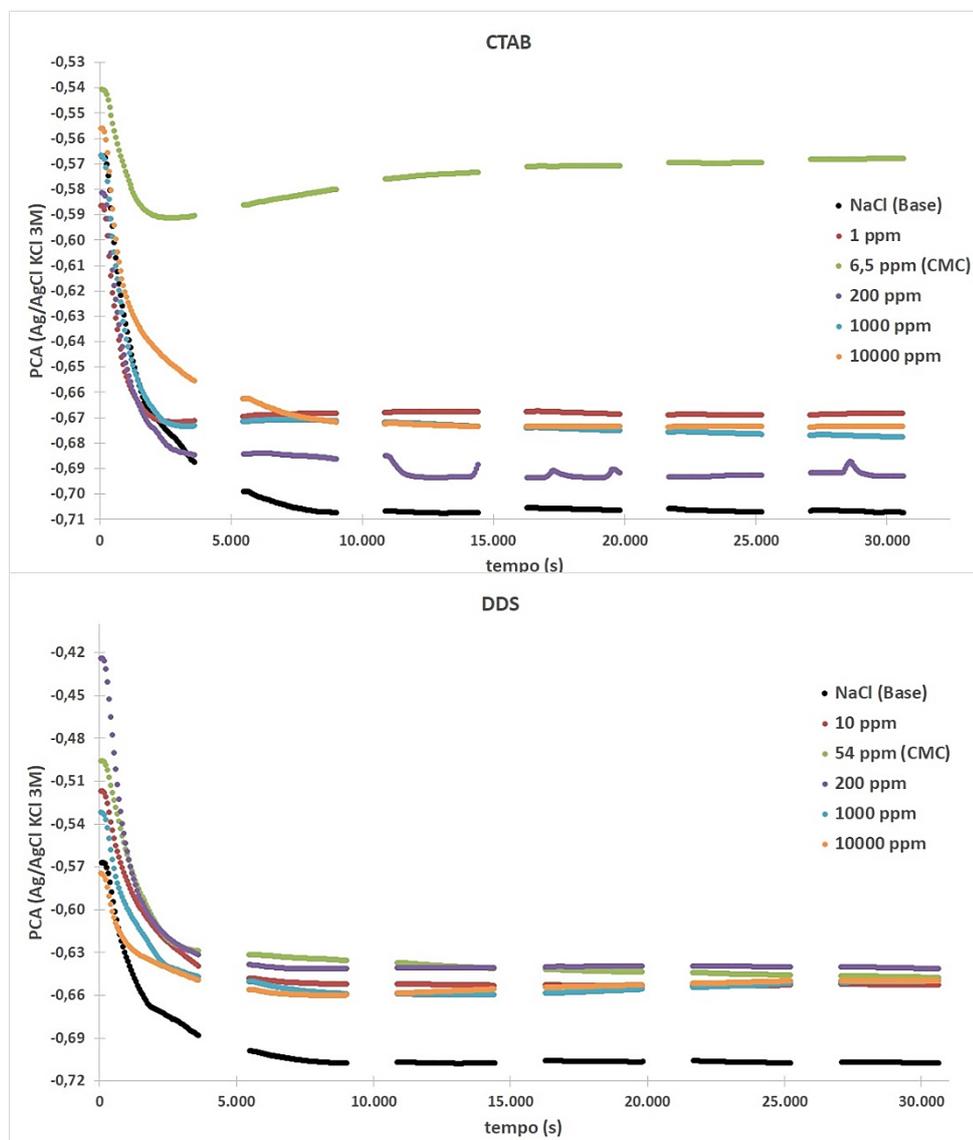


Figura 23: Curva de Potencial de Circuito Aberto com o tempo para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10.000 ppm) e DDS (10 ppm a 10.000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4  
Fonte: Elaborado pelo autor.

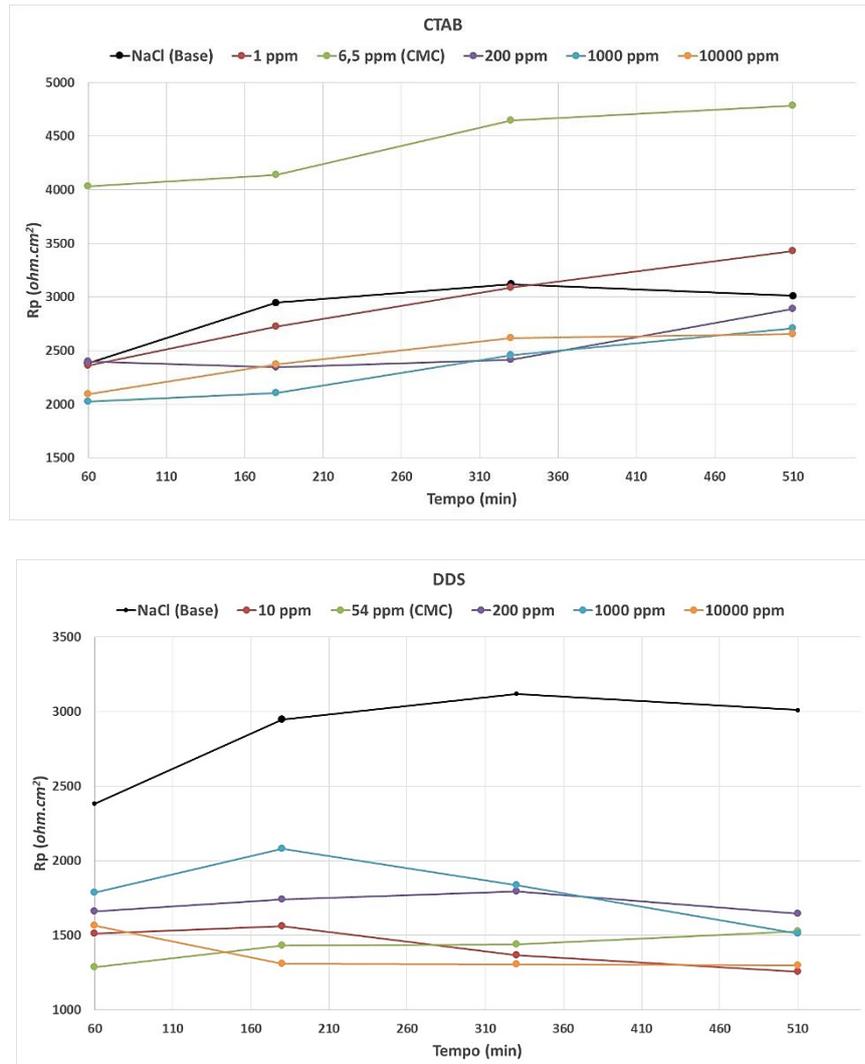


Figura 24: Variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) com o tempo para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 25 apresenta os diagramas de Nyquist das medidas de EIE nos tempos de 90 min, 180 min, 360 min e 540 min (tempos nos quais as medidas de EIE foram encerradas num dado ciclo) para o meio NaCl base, CTAB (1 ppm, 6,5 ppm - CMC, 1000 ppm e 10000 ppm) e DDS (10 ppm, 54 ppm - CMC, 1000 ppm e 10000 ppm). Já a Figura 26 apresenta os diagramas de Bode (Módulo de Impedância  $|Z|$ ) e Ângulo de fase ( $^\circ$ ) para os mesmos tempos. No geral, os resultados apresentados nos digramas de Nyquist e Bode estão em concordância com os valores de  $R_p$ , conforme comentários quem seguem.

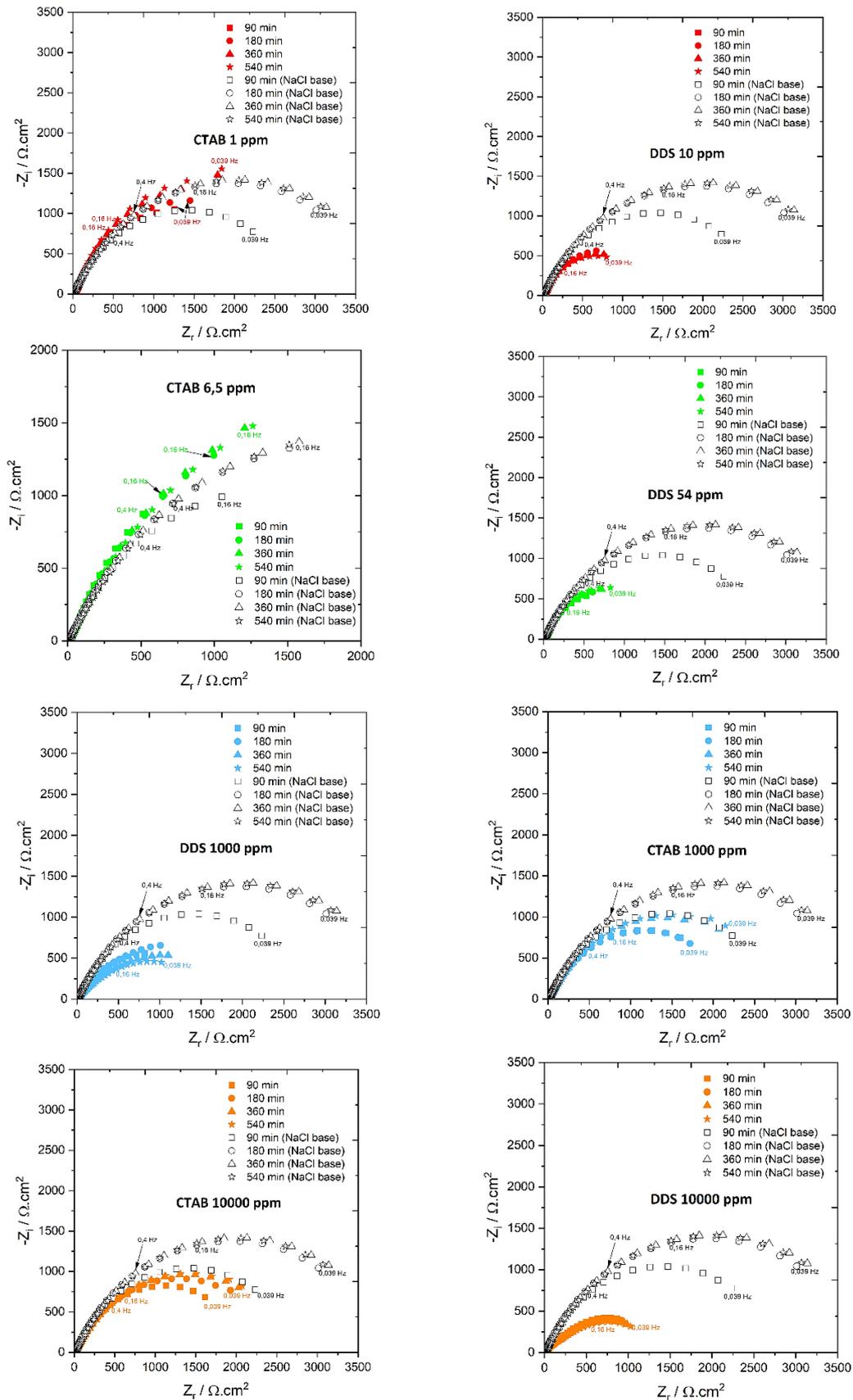


Figura 25: Digramas de Nyquist obtidos durante nove horas de exposição para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

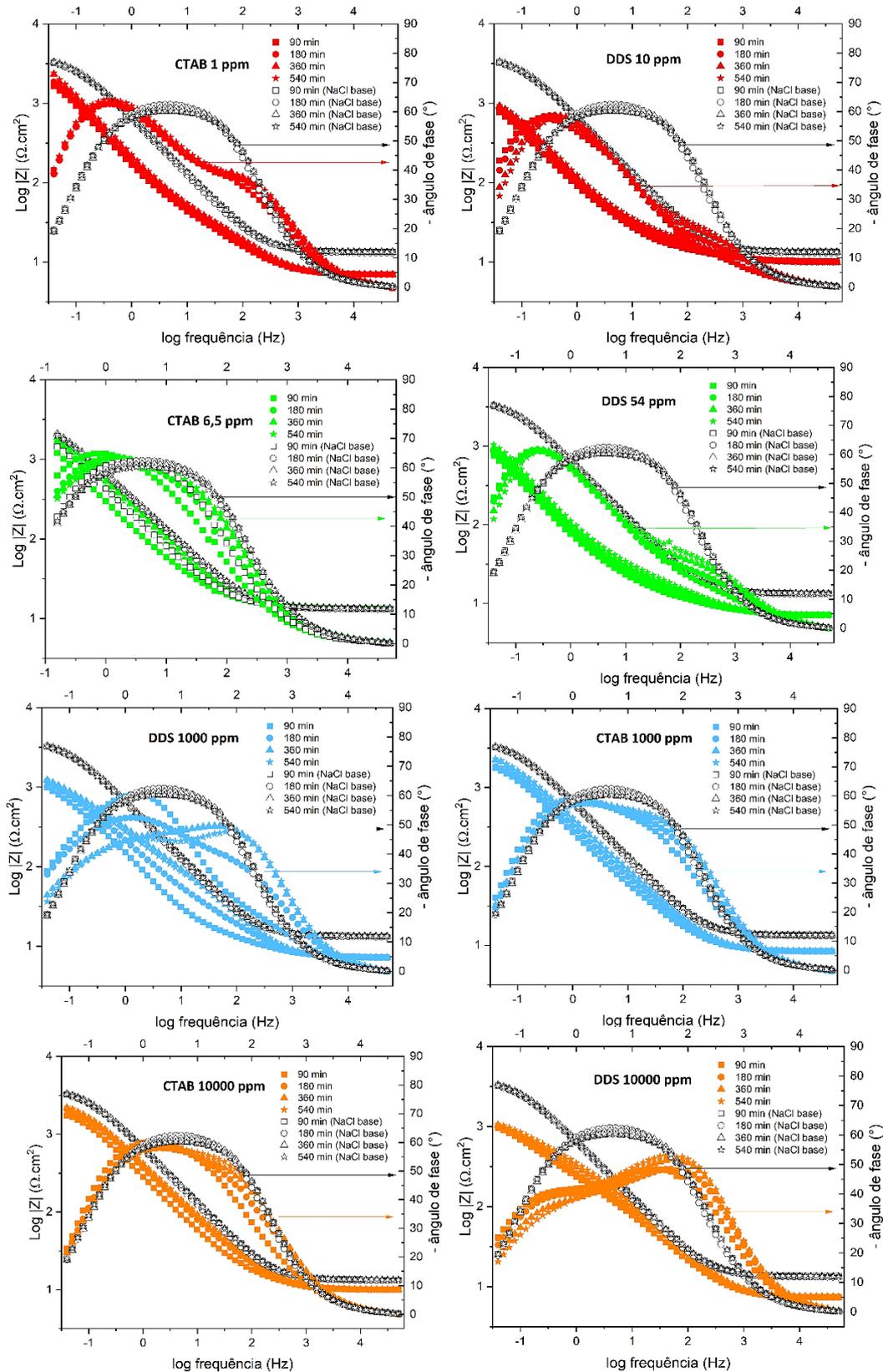


Figura 26: Digramas de Bode ( $|Z|$ ) e  $^\circ$ ) obtidos durante nove horas de exposição para o meio NaCl 3,5% base (m/m) e na presença dos surfactantes CTAB (1 ppm a 10000 ppm) e DDS (10 ppm a 10000 ppm) em meio naturalmente aerado, estático e com pH 4  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 exemplifica a área dos corpos-de-prova exposta aos eletrólitos nos testes eletroquímicos para o meio NaCl base, CTAB (6,5 ppm) e DDS (54 ppm) após o final do último ciclo de medida (cerca de 9 horas). Desta, para os três casos, é possível verificar ausência de produtos de corrosão volumosos na área exposta.

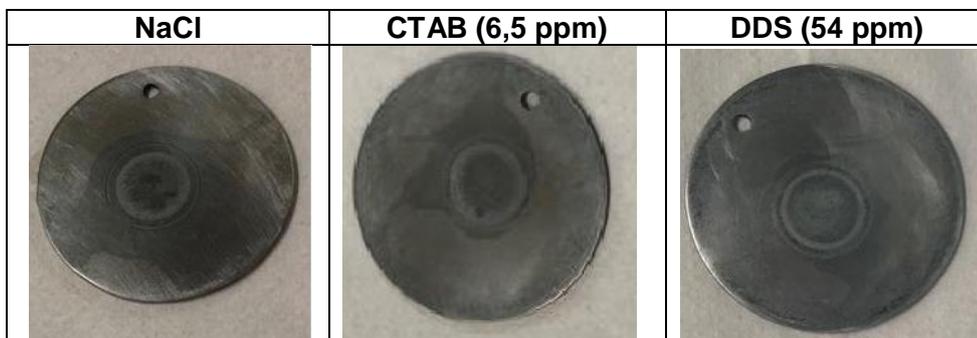


Figura 27: Registro fotográfico dos corpos-de-prova, após imersão a todos os ciclos dos testes eletroquímicos

Fonte: Elaborado pelo autor.

De um modo geral, da Figura 25 (diagramas de Nyquist) para todas as curvas e todos os tempos, foram observados arcos capacitivos achatados mostrando que, somente processos de transferência de carga estão ocorrendo na superfície do substrato, na presença ou ausência dos surfactantes (BARRETO et al., 2017). Verifica-se que para toda a faixa de concentração, o meio contendo DDS apresenta os menores arcos capacitivos, com menores valores de impedância associados com as maiores concentrações, o que indica uma maior aceleração dos processos corrosivos devido à presença deste surfactante.

Os diagramas de Nyquist para o CTAB (Figura 25) mostram comportamento similar ao DDS, porém com menor efeito da aceleração dos processos corrosivos com o aumento da concentração. Na concentração de 6,5 ppm (CMC) verifica-se um ligeiro aumento do arco capacitivo em relação ao meio NaCl (base), considerando a varredura até 0,16 Hz, cujas impedâncias foram maiores em relação ao DDS na CMC (54 ppm) até esta mesma frequência (0,16 Hz).

Com relação aos diagramas de Bode – Ângulo de fase (Figura 26), verifica-se uma constante de tempo alongada, de média frequência (MF) para baixa frequência (BF) para todos os eletrólitos, que pode estar associada ao acoplamento dos processos corrosivos na interface metal/eletrólito (BF) com produtos de corrosão não protetores formados e/ou com filme de surfactante de natureza não protetora (MF) (MARTINS et al., 2011). Para o eletrólito contendo o DDS, nesta região de

frequência (MF para BF), com o aumento do tempo de exposição e, especialmente, com o aumento da concentração, há um deslocamento desta constante de tempo alongada para maiores frequências, indicando que este surfactante acelera o processo corrosivo, acompanhado de formação de produtos de corrosão.

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização dos surfactantes

Verificou-se que, no meio salino, a CMC do surfactante CTAB foi menor do que a do surfactante DDS em uma ordem de grandeza, seguindo a tendência de seus valores nominais de CMC (valor nominal, Tabela 2). Ainda para ambos os surfactantes, este valor da CMC foi menor do que para um meio de água pura.

Alaei e colaboradores (2013) mostram que o valor da CMC do surfactante catiônico cloreto de alquil dimetil benzil amônio teve seu valor reduzido em meio salino (salinidade 4,7 % m/m) quando comparado em meio de água pura. Os autores enfatizam que a formação de CMC é facilitada pela adição de sais ao meio. A repulsão entre as cabeças polares do surfactante que estabilizam e compõem as micelas é de natureza eletrostática. Neste sentido, a adição de sais ao meio protege esta repulsão, favorecendo a formação de micelas. Tendência semelhante já foi observada para surfactante não iônico (MIYAGISHI; OKADA; ASAKAWA, 2001) e para menores valores de salinidade (0,2% m/m) para um surfactante aniônico olefina sulfonada (CHEN et al. 1997).

Adicionalmente, os autores (ALAEI et al. 2013) também mencionam que a formação das micelas foi facilitada pelo aumento da cadeia carbônica do surfactante catiônico (autores estudaram cadeia de C10 até C16), o que também pode explicar o menor valor da CMC obtida para o CTAB (C19) em relação ao DDS (C12).

Da Figura 19, verificou-se um comportamento atípico na curva do surfactante DDS, com um aumento da tensão superficial na concentração de 1 ppm ( $3,5 \cdot 10^{-6}$  mol/L) em relação a menor concentração de 0,1 ppm ( $3,5 \cdot 10^{-7}$  mol/L). A hipótese para este comportamento seria a possível interferência de impurezas no reagente utilizado (90% m/m de pureza), que possuam atividade em superfície.

Chen et al. (1997) citam que estas impurezas no DDS estão associadas com o álcool láurico ou sais inorgânicos, provenientes do processo de síntese. López-Díaz e colaboradores (2006) enfatizam que a pureza da amostra de surfactante é um pré-requisito para a correta interpretação de resultados de ensaios de superfície e que, para o caso do surfactante DDS, também o álcool láurico é o contaminante mais frequente e um dos mais difíceis de ser removido (LÓPEZ-DÍAZ; GARCÍA-MATEOS; VELÁZQUEZ, 2006).

El-Hefian e Yahaya (2011) também mostraram que as medidas de tensão superficial realizadas em soluções preparadas com o DDS e, por consequência, a determinação da CMC, podem ser afetadas devido às impurezas presentes no reagente e podem migrar para a interface ar-água, interferindo nas medidas, principalmente em baixas concentrações de surfactante. O reagente utilizado em seu estudo tinha 90% de pureza, assim como neste trabalho.

Da Figura 18 (DDS), a banda larga em  $3475\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação hidroxila, poderia estar relacionada à umidade e/ou à presença desta contaminação com o álcool láurico no surfactante DDS, entretanto, outros métodos analíticos de identificação teriam que ser realizados para a confirmação desta hipótese.

## **6.2 Comportamento corrosivo do aço-carbono ABNT/AISI 1020**

### *6.2.1 Ensaio de imersão (taxa de corrosão por perda de massa)*

Do ensaio de perda de massa e considerando o tempo de exposição de 7 dias (Figura 20), verificou-se uma discreta redução da taxa de corrosão (em relação ao meio NaCl base), para ambos os surfactantes, até o valor da CMC (6,5 ppm e 54 ppm), como também um discreto aumento da taxa de corrosão para concentrações acima da CMC (1000 ppm, da ordem de  $10^{-3}\text{ mol/L}$  para ambos os surfactantes, Tabela 2).

A literatura indica que os surfactantes podem agir como inibidores de corrosão, com inibição máxima próxima ou acima dos valores da CMC (ZHU; FREE, 2015; HAMID et al., 1998; MALIK, 2011), embora estes estudos abordem meios mais agressivos, em termos de acidez, com relação a este trabalho, como por exemplo, meio salino saturado com  $\text{CO}_2$  (ZHU; FREE; YI, 2015) ou de ácido clorídrico 5% (m/m) (HAMID et al. 1998). No item 3.4.2 (Surfactantes como inibidores de corrosão) as máximas eficiência de inibição contra a corrosão dos surfactantes citados eram da ordem de 72 a 98%, a depender do meio de exposição e da natureza do surfactante.

Neste trabalho, considerando-se somente os ensaios de perda de massa, que teve longa duração em relação aos ensaios eletroquímicos, não foi possível verificar um forte efeito da redução ou aumento da taxa de corrosão em valores inferiores ou superiores ao da CMC.

Alaei e colaboradores (2013) estimaram a taxa de corrosão (tempo de exposição de cerca de 15-20 horas) para um aço-carbono (UNS G10180), porém por método eletroquímico (método de resistência de polarização linear), em meio com salinidade de 4,7% (m/m) contendo um surfactante catiônico com cadeia de doze carbonos (C12) e, sob agitação. Nestas condições, os autores determinaram uma taxa de corrosão da ordem de 0,3 mm/ano para uma concentração de  $10^{-5}$  mol/L do surfactante estudado. Este valor da taxa de corrosão ficou praticamente inalterada quando a concentração do surfactante foi aumentada para  $10^{-1}$  mol/L (10.000 vezes maior). Esta taxa de 0,3 mm/ano é maior do que o que foi determinado para a concentração de 1000 ppm ( $10^{-3}$  mol/L) para os surfactantes CTAB e DDS (Figura 20), que foi da ordem de 0,05 mm/ano, porém, neste trabalho o tempo de exposição (7 dias) e a condição estática (sem agitação) justificariam este menor valor (cerca de 6 vezes menor).

É importante destacar que o valor da taxa de corrosão para o aço-carbono do estudo de Alaei e colaboradores (2013) não mudou quando da ausência do surfactante no meio salino, demonstrando que seu surfactante catiônico foi ineficiente em inibir a corrosão, apesar de apresentar forte adsorção sobre o metal, verificado pelo levantamento das isotermas de adsorção. Finalizando, os autores destacam que: (i) em meio de água (purificada por osmose reserva), houve um aumento da taxa de corrosão, quando da presença do surfactante catiônico (C12). Neste caso, o surfactante estaria agindo mais como um eletrólito, aumentando a condutividade do meio (pois, o meio base era água purificada) e, desta forma, promovendo a corrosão. As medidas de condutividade dos meios contendo os surfactantes deste trabalho (Tabela 3, materiais e métodos) indicam pouco efeito sobre a condutividade, em relação ao meio NaCl base; (ii) o mesmo surfactante catiônico, mas com 16 carbonos (C16) no mesmo meio salino, porém, agora saturado com  $\text{CO}_2$ , reduziu a taxa de corrosão em cerca de 100 vezes quando utilizado em concentração de  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L (valor inferior, mas próximo da CMC do surfactante de  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L), tendo atuado como um inibidor de corrosão bastante efetivo. Neste sentido, pode-se verificar que o meio de exposição pode interferir na eficiência dos surfactantes. Neste trabalho, o meio salino foi acidificado em valor de pH 4 com HCl diluído e o comportamento dos surfactantes estudados (CTAB e DDS) foi mais similar ao meio salino isento de  $\text{CO}_2$  dos referidos autores, citado no parágrafo anterior.

A norma NORSOK M-001 (2002) estabelece que para tubulações de aço-carbono para sistemas de injeção é permitido um valor de espessura adicional (*corrosion allowance*) de no mínimo 3 mm. Em outras palavras, este valor é uma espessura extra da tubulação que pode sofrer corrosão sem danificar a integridade da estrutura. Considerando o maior valor da taxa de corrosão em meio contendo os surfactantes na concentração de 1000 ppm (0,05 mm/ano) seria estimado um tempo de vida da estrutura de 60 anos, muito maior do que o tempo médio normalmente necessário para a vida de um poço (10 a 20 anos). Entretanto, nesta dissertação de mestrado, assim como já mencionado, no ensaio de imersão utilizado para a determinação da taxa de corrosão, adotou-se condição estática e, de fato, provavelmente o valor estimado da taxa de corrosão é maior. Adicionalmente, este trabalho de mestrado não contemplou um estudo da variação da taxa de corrosão com a variação do tempo de exposição.

### 6.2.2 Ensaio eletroquímico

A Figura 24 apresenta as medidas de resistência de polarização ( $R_p$ ) com o tempo para os meios CTAB (a) e DDS (b) e comparadas com o meio NaCl base. Zou e colaboradores (2011) monitoraram o valor de  $R_p$  para o aço-carbono em meio de água do mar durante longo período de imersão (48 semanas). Para o primeiro dia, um valor de  $R_p$  de  $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  foi obtido. Neste trabalho, o valor de  $R_p$  para o meio NaCl base foi da mesma ordem de grandeza ( $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

É possível observar que, à exceção do meio contendo CTAB 6,5 ppm (CMC), todos os outros meios apresentaram menores valores de  $R_p$  em relação ao meio NaCl base, o que indica uma aceleração do processo corrosivo nas primeiras horas de imersão nestes sistemas.

Neste sentido, os maiores valores de potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo (Figura 23) em relação ao meio de NaCl base não estariam associados a uma proteção do aço-carbono pelos surfactantes, a exceção do CTAB 6,5 ppm que apresentou maior valor de  $R_p$  em relação ao meio base (Figura 24), desde as primeiras horas de imersão. Porém, para todos os sistemas, o aumento de valores de  $R_p$  com o tempo, pode estar relacionado à formação de produto de corrosão.

Ainda com relação à curva de PCA com o tempo (Figura 23), é importante

destacar a redução do potencial com o tempo nos primeiros 3600s para todos os meios. Este comportamento pode estar relacionado à dissolução, pelos íons cloretos, dos óxidos previamente formados em ar sobre o aço-carbono, antes do início da imersão (SHERIF, 2014), expondo uma maior área ativa. Comportamento similar também foi obtido por Sherif (2014) para o ferro puro e para o aço-carbono API 5 L X-65 em meio de NaCl 4% (m/m).

Considerando o tempo de 180 min para o surfactante CTAB 6,5 ppm (Medidas de Rp, Figura 24) verificou-se uma eficiência de inibição de cerca de 37%. Fouda e colaboradores (2016), em meio de HCl 1 mol/L (pH 0), determinaram uma eficiência de inibição de 60% para o surfactante CTAB, numa concentração de 25 ppm e após 180 horas de imersão. Este desempenho foi calculado por meio de ensaios de perda de massa que foi semelhante quando calculado por meio de ensaios eletroquímicos, mas com menor tempo de exposição ao meio (FOUDA et al., 2016). O desempenho do CTAB 6,5 ppm deste trabalho (em valor de pH 4) foi menor do que o valor encontrado por estes autores, o que pode corroborar a importância do meio no desempenho deste surfactante catiônico. Finalizando, este melhor desempenho do CTAB 6,5 ppm com relação à variação do valor de Rp não se manteve para maiores tempos do ensaio de imersão (Figura 20, taxa de corrosão calculada para 7 dias de imersão).

Desta forma, os menores valores de Rp (Figura 24) e os maiores valores de PCA com o tempo (Figura 23) estão associados à presença do DDS no meio salino. Alaei e colaboradores (2013), por meio de medidas de potencial zeta em partículas de aço-carbono, indicam que a superfície do metal é negativamente carregada, assim como sugerido por Kanicky e colaboradores (2001) que assumem uma carga negativa sobre os metais para justificar a adsorção de um surfactante catiônico atuando como inibidor (KANICK et al., 2001). Neste sentido, o surfactante DDS, por ser aniônico (carga negativa), provavelmente tenderia a ter uma menor adsorção sobre a superfície do metal, além de possuir uma menor cadeia carbônica em relação ao CTAB. Com relação ao comparativo do tamanho da cadeia, justificativa semelhante foi dada por Javadian, Yousefi e Neshati (2013), quando comparado o desempenho entre o CTAB e o DDS.

Conforme já mencionado, os resultados apresentados nos digramas de EIE de Nyquist (Figura 25) e Bode (Figura 26) ficaram em concordância com os valores de Rp. O diagrama de Nyquist para o meio NaCl base, após os 90 minutos de

exposição, indica um aumento do valor da impedância, associada ao início da formação de produtos de corrosão na superfície. Após este tempo, tanto pelo diagrama de Nyquist, como para os de Bode, não houveram alterações.

Com relação ao meio NaCl base, os diagramas de Bode (ângulo de fase) para os meios contendo os surfactantes nas menores concentrações (CTAB 1 ppm e DDS 10 ppm), mostram um deslocamento da constante de tempo alongada para baixas frequências, indicando aceleração de processo corrosivo. Para as concentrações subsequentes dos meios contendo surfactantes, com o aumento do tempo de imersão verifica-se um deslocamento desta constante de tempo para altas frequências, indicando avanço do processo corrosivo com início de formação de produto de corrosão, porém de natureza não protetora, especialmente nas maiores concentrações (1000 ppm e 10000 ppm) para o surfactante DDS.

Finalizando a discussão dos ensaios de EIE, na CMC, verifica-se que o surfactante CTAB (6,5 ppm) teve melhor desempenho em relação ao DDS (54 ppm), porém, ainda similar ao meio NaCl base. Entretanto, as medidas de  $R_p$  (Figura 24) do CTAB, obtidas após 60 minutos de imersão no meio, indicam que este fornece uma proteção nos tempos iniciais de imersão.

### 6.2.3 Caracterização dos produtos de corrosão após os ensaios de imersão

Da Figura 22 é possível verificar que, nos produtos de corrosão provenientes do meio contendo o DDS, houve uma predominância de lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e da goethita ( $\alpha$ -FeOOH), relativamente ao meio NaCl base e CTAB.

Em meio de NaCl 3,5% (m/m), produtos de corrosão não aderentes formados sobre o aço-carbono foram associados com óxidos amorfos e oxi-hidróxidos férricos, como a lepidocrocita (IOAKEIMIDIS; KYTOPOULOS; HRISTOFOROU, 2013). Em meio de NaCl 3,5%, após 21 dias de imersão, Möller e colaboradores (2006) verificaram que os produtos de corrosão formados sobre o aço-carbono consistiam principalmente de magnetita e lepidocrocita e que ambos os produtos foram encontrados principalmente neste meio, considerado por eles como sendo mais agressivos, em comparação com o meio de água do mar natural ou sintética.

Na corrosão atmosférica do aço-carbono, a lepidocrocita é usualmente formada nos primeiros estágios que com o tempo é transformada em goethita (KINGKAM et al., 2018). Já em exposição em câmara de névoa salina, no estudo de

Choudhary e colaboradores (2016), a lepidocrocita foi detectada após 2 dias de exposição como o produto de corrosão dominante sobre o aço-carbono e, com aumento do tempo de exposição, a proporção de goethita tendeu a aumentar, tendo sido associada como um hidróxido mais estável e compacto. Neste sentido, o aumento da razão quantitativa entre os produtos de corrosão [goethita]/[lepidocrocita + akaganeita + magnetita] com o tempo de exposição, foi associada por estes autores com o aumento da resistência contra a corrosão (passividade do metal).

Em face ao exposto, como proporcionalmente houve um aumento do produto de corrosão lepidocrocita no meio contendo DDS, pode-se associar uma maior agressividade do meio salino devido à presença deste surfactante, corroborado pelo resultado dos ensaios eletroquímicos.

#### *6.2.4 Considerações finais a respeito do efeito dos surfactantes CTAB e DDS na corrosão do aço-carbono em meio de NaCl 3,5% (m/m) com relação a dados da literatura e outros meios de exposição*

No geral, para o CTAB e DDS, a literatura mostra que em meio ácido, os surfactantes efetivamente conferem um efeito inibidor de corrosão ao aço-carbono (FOUDA et al., 2016.; HOSSEINI; MERTENS; ARSHADI, 2003), com maior eficiência próxima ou no valor da CMC.

Em outros poucos trabalhos, quando da utilização de meios salinos neutros, também foi mostrado um efeito inibidor de ambos os surfactantes (FARAHMAND et al., 2018; JAVADIAN; YOUSEFI; NESHATI, 2013) ou, um efeito neutro para o CTAB (sem efeito inibidor, nem acelerador da corrosão) (ALAEI et al., 2013). Convém mencionar que os procedimentos e métodos de avaliação destes trabalhos não são exatamente iguais aos aqui adotados (ex.: pH – que neste trabalho tinha o valor 4; tempo de exposição no teste adotado para a avaliação e preparo de superfície). Nestes trabalhos, geralmente foi aceito também que a inibição tende a ocorrer até o valor da CMC, com decréscimo da eficiência (mas sem induzir a corrosão do substrato), com o aumento da concentração.

Neste mestrado, o surfactante CTAB, no valor CMC, conferiu uma discreta inibição que não se manteve ao longo do tempo. Já o surfactante DDS teve um efeito acelerador da corrosão que foi destacado com o aumento da concentração.

Para ambos os surfactantes foi verificada a formação de produtos de corrosão pelo ensaio de imersão (7 dias de exposição). O resultado da difração de raios X corroborou à interpretação do efeito mais deletério do DDS, não mencionados em resultados da literatura.

Adicionalmente, em meios próximos da neutralidade, os produtos de corrosão formados nem sempre são considerados nos trabalhos da literatura, entretanto, eles influenciam na interpretação dos ensaios eletroquímicos que, normalmente, são a base para o cálculo da eficiência da inibição contra a corrosão.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se:

- Adicionar o efeito de fluxo turbulento, pressão e temperatura ao estudo;
- Verificar o efeito da mistura dos dois surfactantes na corrosão do aço-carbono;
- Estudar o efeito utilizando um surfactante não iônico; e
- Estudar a corrosão de aços baixa liga e ligas com cromo (até 13% Cr) na presença dos surfactantes.

## CONCLUSÕES

No geral, no meio NaCl base (estático, naturalmente aerado e pH 4), verificou-se que os surfactantes CTAB e DDS não tiveram uma efetiva ação inibidora da corrosão do aço-carbono, conferindo inclusive um efeito acelerador da corrosão, principalmente para o DDS, destacado em maiores concentrações. Entretanto, na CMC, verificou-se que o surfactante CTAB (6,5 ppm) conferiu ligeira proteção contra a corrosão, porém, somente nos instantes iniciais de imersão (ensaios eletroquímicos), que não se manteve para maiores tempos de exposição (ensaio de imersão). Esses resultados destacam a importância de ambas as metodologias para análise anticorrosiva deste tipo composto.

No já referido meio base NaCl e nas condições adotadas (com restrições por não refletir um cenário operacional de campo, como por exemplo, condições de fluxo), o aumento da concentração dos surfactantes para valores próximos do adotado em operações CEOR, tende a aumentar a corrosividade do meio, considerando-se ataque generalizado, ainda dentro de valores médios de *corrosion allowance* permitidos.

Os resultados da análise de DRX foram complementares aos ensaios de imersão e eletroquímicos e, efetivamente, indicaram que o meio contendo o surfactante DDS tende a aumentar a corrosão do meio salino.

## REFERÊNCIAS

ALAEI, P., BINKS, B. P., FLETCHER, P. D. I., SALAMA, I. E., HORSUP, D. I. Surfactant Properties of Alkylbenzyltrimethylammonium Chloride Oilfield Corrosion Inhibitors. NACE International. NACE CORROSION 2013, Orlando, Florida, (2013), Paper 2158.

ASM INTERNATIONAL. **Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Production In: Corrosion in the Petrochemical Industry**. Ohio, 2015. 2 ed. p. 200-207.

ALSOFI, A. M. et al. Laboratory Assessment of EOR Chemicals Back-Production Impact on Upstream Facilities. **Society of Petroleum Engineers**, 2016. Disponível em: DOI: 10.2118/183159-MS. Acesso em: 16 jun. 2018.

AL-SABAGH, A.M. et al. Inhibition of mild steel corrosion and calcium sulfate formation in highly saline synthetic water by a newly synthesized anionic carboxylated surfactante. Article in Press. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.003>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

ASSEM R, FOUADA AS. Evaluation of Cationic Surfactant Benzalkonium Chloride as inhibitor of Corrosion of Steel in presence of Hydrochloric Acid Solution. *Madrige J Mol Biol*. 2019; 1(1): 14-22. doi: 10.18689/mjmb-1000103. Acesso em: 27 nov. 2019.

AYIRALA, S.; YOUSEF, A. A State-of-the-Art Review to Develop Injection-Water-Chemistry Requirement Guidelines for IOR/EOR Projects. **Society of Petroleum Engineers**, 2015, p.26-42. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/169048-PA>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

BARRETO, L. S. et al. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. **Matéria (Rio J.)**. Rio de Janeiro, v. 22, n.3, e11852, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0186>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

BENJAMIN, L. Chemical Reactions and Solvation at Liquid Interfaces: A Microscopic Perspective. **Chemical Reviews**, v. 96 (4), p. 1449–1476, 1996.

CAO, S., HE, F., GAO, J. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation – a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 64 Issue: 5, pp.465-478, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/ACMM-09-2016-1708>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

CHEN, L.; LIN, S.-Y.; CHERN C.-S.; WU; S.-C. Critical micelle concentration of mixed surfactant SDS/NP(EO) 40 and its role in emulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 122, Issues: 1–3, p. 161-168, 1997.

CHILKOOOR, G.; SHRESTHA, N.; SOEDER D.; GADHAMSHETTY, V. Corrosion and

environmental impacts during the flowback water disposal associated with the Bakken shale. **Corrosion Science**, v. 133, pp. 48-60, 2018.

CHOUHDARY, S., GARG, A., MONDAL, K. Relation Between Open Circuit Potential and Polarization Resistance with Rust and Corrosion Monitoring of Mild Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, Issue: 7, p. 2969–2976. July 2016.

DESIMONE M.P.; GORDILLO G.; SIMISON S.N. The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO<sub>2</sub> saturated solution, **Corrosion Science**, v.53, Issue 12, Pages 4033-4043, 2011

EBNESAJJAD, S. 2-Surface Tension and Its Measurement. Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding. William Andrew Publishing, p. 9-28, 2006.

EHTESHAMZADEH, M.; SHAHRABI, T.; HOSSEINI, M.G. Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous médium. **Applied Surface Science**. v.252, Issue:8, p. 2949-2959, 2006.

ELMORSI, M.A. et al. N-(3-(dimethyl hexadecyl ammonio)propyl) palmitamide bromide as cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017.

EL-HEFIAN, Esam A.; YAHAYA, Abdul Hamid. Investigation on Some Properties of SDS Solutions. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, 5(7): p.1221-1227, 2011.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A. **Corrosion Science**, v. 86, p.17-41, 2014.

FOUDA, A.S.; et al. Evaluation of N-(3-(dimethyl hexadecyl ammonio propyl) palmitamide bromide as cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment. cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.10.004>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

FOUDA, A.S., MIGAHED, M.A., ATIA, A.A., MOUSA, I. M. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Some Cationic Surfactants on Carbon Steel. In: **Hydrochloric Acid Solution J Bio Tribo Corros**, v. 2: 22, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40735-016-0052-1>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

FARAHMAND, Roya et al., Synergistic effect of molybdenum coating and SDS surfactant on corrosion inhibition of mild steel in presence of 3.5% NaCl. **Corrosion Science**, v. 136, p. 393-401, 2018.

GUTIERREZ, M. E., et al. Effect of Scaling and Corrosion Inhibitors on the Static Adsorption of an Anionic Surfactant on a Carbonate Rock. Society of Petroleum Engineers. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD CHEMISTRY, 2019, Texas. Disponível em: <<https://doi:10.2118/193546-MS>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

HAMID, Z. Abdel et al. New cationic surfactant as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 45, Issue: 5, p.306-311, 1998.

HOSSEINI, M.; MERTENS, S. F. L.; ARSHADI, M. R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine. **Corrosion Science**, v.45, Issue: 7, p.1473-1489, 2003.

IOAKEIMIDIS, E. K., KYTOPOULOS, V. N., HRISTOFOROU, E. Investigation of magnetic, mechanical and microfailure behavior of ARMCO-type low carbon steel corroded in 3.5% NaCl-aqueous solution. **Materials Science and Engineering**, v. 583, p. 254-260, 2013.

JAVADIAN, S.; YOUSEFI, A.; NESHATI, J. Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl. **Applied Surface Science**, v. 285, Part B, p. 674-681, 2013.

KHAMIS, A.; SALEH, M. M.; AWAD, M. I.; EL-ANADOULI, B.E. Inhibitory action of quaternary ammonium bromide on mild steel and synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **J Adv Res**. v. 5(6): p. 637–646, nov. 2014. Disponível em: <<https://doi:10.1016/j.jare.2013.09.003>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

KANICKY, J. R. et al. Surface chemistry in the petroleum industry. **Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry**. New York: John Wiley and Sons Ltd, p. 251-267, 2001.

KUMAR, S.; SAXENA, N.; MANDAL, A. Synthesis and evaluation of physicochemical properties of anionic polymeric surfactant derived from Jatropha oil for application in enhanced oil recovery. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, pp. 106-116, 2016.

KUMAR, H., KATAL, A., RAWAT, P. FT-IR spectroscopic and micellization studies of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous and aqueous solution of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium bromide) at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, pp. 227-232, 2018.

KINGKAM, W.; ZHAO, C.; LI, H.; ZHANG, H.; ZHIMING, L. Effect of Temperature during Hot Deformation on the Electrochemical Behavior of HSLA Pipeline Steels. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 2766–2778, 2018.

LI, W. et al. A direct measurement of wall shear stress in multiphase flow—Is it an important parameter in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel pipelines? **Corrosion Science**, v. 110, pp. 35-45, 2016.

LI, Y. et al. Mixtures of Anionic-Cationic Surfactants: A New Approach for Enhanced Oil Recovery in Low-Salinity, High-Temperature Sandstone Reservoir. In: SPE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM, 04. 2012, Oklahoma. **Society of Petroleum Engineers**. Disponível em: <<https://doi:10.2118/169051-MS>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

LÓPEZ-DÍAZ D.; GARCÍA-MATEOS I.; M. M. VELÁZQUEZ. Surface properties of mixed monolayers of sulfobetaines and ionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, Issue:2, p. 858-866, 2006.

MACHADO, J. P. S. E. et al. Effect of temperature on the level of corrosion caused by heavy petroleum on AISI 304 and AISI 444 stainless steel. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 137-142, 2006.

MAHDAVIAN, M.; TEHRANI-BAGHA, A.R.; HOLMERM, K. Comparison of a Cationic Gemini Surfactant and the Corresponding Monomeric Surfactant for Corrosion Protection of Mild Steel in Hydrochloric Acid. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 14, p. 605-613. doi:10.1007/s11743-011-1252-9

MARTINS, E. A. et al. EIS investigation of the corrosion resistance of uncoated and coated Nd-Fe-B magnets in PBS solution. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 22, n. 2, p. 264-271, 2011.

MENDOZA-FLORES, J.; GENESCA, J. CO<sub>2</sub> corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 35, p. 19-28, 2015.

MIGAHEDE, M. A.; AL-SABAGH, A. M. Beneficial Role Of Surfactants As Corrosion Inhibitors In Petroleum Industry: A Review Article. **Journal Chemical Engineering Communications**, v.196, Issue: 9, p.1054-1075, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00986440902897095>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

MIGAHEDE, M. A. et al. Corrosion Inhibition of X-65 Carbon Steel in Oil Wells Produced Water under CO<sub>2</sub> Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v.10, p. 1343 – 1360, 2015.

MIGAHEDE, M. A. et al. Efficiency of some non ionic surfactants based on tolyl triazole as corrosion inhibitors for oil tubing steel during production process. **Elixir Corrosion** v. 53, p. 12113-12120, 2012.

MALIK, M. A. et al. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review. **International Journal of Electrochemistry Science**, v.6, p. 1927–1948, 2011.

MIYAGISHI S., OKADA K. & ASAKAWA T. Salt Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, N-Acyl-N-methylglucamides (MEGA-n), **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238(1): 91–95, 2001.

MOBIN, M.; ASLAM, R.; ZEHRRA, S.; AHMAD, M. Bio-/Environment-Friendly Cationic Gemini Surfactant as Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Solution. **J Surfact Deterg**, 20: 57-74, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11743-016-1904-x>>. Acesso em: 19 jun. 2019.

MÖLLER, H., BOSHOFF, E.T., FRONEMAN, H. The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters. **The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**. v. 106, Aug. p. 585-592, 2006.

MOURA, E.F. et al. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.340, pp.199, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.031>>. Acesso em: 19 jun. 2018.

MUHAMAD, M., SALIM, M. R., LAU, W.-J. Surface modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and its impact on the properties of PES-based hollow fiber membrane. **RSC Advances**, v. 5, p. 58644-58654, 2015.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, Issue 2, p. 197-211, 2017

NEJAD, A. M. A review of contributing parameters in corrosion of oil and gas wells. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 65, n. 1, p. 73-78, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2017-1779>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

NORSOK standard M-001, Rev. 3, Nov. 2002, Materials selection, NTS (Norwegian Technology Centre).

OLVERA-MARTÍNEZ, M. E.; MENDOZA-FLORES, J.; GENESCA, J. CO<sub>2</sub> corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 35, p. 19-28, 2015.

PALANISAMY, G. Corrosion Inhibitors. Intechopen. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.80542>>. Acesso em: 28 nov. 2019.

PACHON-CONTRERAS, Z. P. et al. Petroleum sulfonates preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in colombian oil fields. **C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro**, v. 5, n. 5, p. 55-73, 2014.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas

metálicas, v.II. 1. ed. Cap IV: Corrosão de metais específicos, São Paulo: IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), p. 281-525, 1993.

POPOOLA, L. T.; GREMA, A. S.; LATINWO, G. K.; GUTTI, B.; BALOGUN, A. S. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, 4:35, 2013.

RAJ, X. J.; RAJENDRAN, N. Corrosion Inhibition Effect of Substituted Thiadiazoles on Brass. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 6, pp. 348-366, 2011.

RANE, J. P.; XU, L. New Dynamic-Surface-Tension Analysis Yields Improved Residual Surfactant Measurements in Flowback and Produced Waters. **Society of Petroleum Engineers**. v.30, 6p., 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/172190-PA>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

RANGEL-YAGUI, C. O. et al. Micellar solubilization of ibuprofen: influence of surfactant head groups on the extent of solubilization. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 237-246, June, 2005.

ROCHA, J. C., GOMES, J. A. C. P. Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria** (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 22, supl. 1, e11927, 2017.

ROSEN, M.J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1978.

SEN, RAMKRISHNA, Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, e 6, pp. 714-724, 2008

SHERIF, E.-S.M. A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron and X-65 Steel in 4.0 wt % Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. **Molecules**, 19, p. 9962-9974, 2014.

SHAMSIJAZEYI, H.; HIRASAKI, G.; VERDUZCO, R. Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, The Woodlands, Texas, USA, 8-10 April, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/164061-MS>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

SHIVAKUMAR, S. S.; K. N. MOHANA. Corrosion Behavior and Adsorption Thermodynamics of Some Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in Industrial Water Medium. **International Journal of Corrosion**, v. 2013, 13p., 2013. Disponível em: DOI: 10.1155/2013/543204. Acesso em: 18 jun. 2018.

SOUZA, Paulo Renato de; FERRARI, Jean Vicente; GUEDES, Isabel Correia. Low toxic polymeric surfactant as a corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid médium. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 63 Issue: 6, pp. 421-430, 2016.

TANFORD, C. **The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes**. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1973.

TIANPEI, Z.; GUANNAN, M. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, v. 41, Issue:10, pp.1937-1944, 1999.

TOSHEV Y. et al. Protective coating of zinc and zinc alloys for industrial applications. Editores: MENZ W., DIMOV S. FILLON B., 4, In: **Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture**, Elsevier, p. 323-326, 2006

YAKUN Z., FREE, M. L., WOOLLAM, R.; DURNIE, W. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, *Progress in Materials Science*, v. 90, 2017, pp. 159-223.

WANDERLEY NETO, A. O. et al. Recent Advances on the Use of Surfactant Systems as Inhibitors of Corrosion on Metallic Surfaces. In: **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**. Elsevier, pp. 479-508, 2014.

WANG, B.; DU, M.; ZHANG, J.; GAO, C.J. Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion Science**, v. 53, Issue 1, p. 353-361, 2011.

WEI, Z.; DUBY, P.; SOMASUNDARAN, P. Pitting inhibition of stainless steel by surfactants: an electrochemical and surface chemical approach. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 259, Issue: 1, pp.97-102, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00025-0)>. Acesso em: 18 jun. 2018.

WOOLLAM, R.; TUMMALA, K.; VERA, J.; HERNANDEZ, S. Thermodynamic Prediction of FeCO<sub>3</sub>/FeS Corrosion Product Films. NACE International. Corrosion: Houston, Texas, p. 13-17, March, 2011.

WOOLFREY, S.G. et al. The effect of sodium chloride on the dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions. *apud* KUMAR, Sudhir et al. Synthesis and evaluation of physicochemical properties of anionic polymeric surfactant derived from Jatropha oil for application in enhanced oil recovery. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.43, pp.106-116, 2016.

ZAKARIA, W. W. N. L.; ISMAIL, C. M.; KARIM, M.F. A. Inhibition effect of Enhanced oil recovery (eor) surfactant on carbon steel corrosion. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. v.11, n.20, p.12090-12093, 2016.

ZARROUK A. et al. The effect of temperature on the corrosion of Cu/HNO<sub>3</sub> in the presence of organic inhibitor: part-2. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 5, n. 10, p. 1516, 2010.

ZHU, Yakun et al. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. **Progress in Materials Science**, v.90, p.159-223, 2017.

ZHU, Yakun; FREE, Michael L.; YI, Gaosong. Electrochemical measurement, modeling, and prediction of corrosion inhibition efficiency of ternary mixtures of homologous surfactants in salt solution. **Corrosion Science**, v.98, p. 417-429, 2015.

ZHU, Yakun; FREE, Michael; CHO, L. Jae-Hun. Integrated evaluation of mixed surfactant distribution in water-oil-steel pipe environments and associated corrosion inhibition efficiency. **Corrosion Science**, v.110, p. 213-227, 2016.

ZOU, Y.; WANG, J.; ZHENG, Y.Y. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. **Corrosion Science**, v.53, Issue: 1, p. 208-216, 2011.