

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Lucas Silva Gomes**



ESTADO DA ARTE DO USO DE INIBIDORES DE  
CORROSÃO INTERNA DE DUTOS EM  
ESCOAMENTO MULTIFÁSICO

RIO DE JANEIRO

2024

Lucas Silva Gomes

**ESTADO DA ARTE DO USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA DE  
DUTOS EM ESCOAMENTO MULTIFÁSICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadores: Prof.a Simone Louise Delarue C. Brasil, D.Sc.  
Prof. Gabriel Batalha Leoni, D.Sc

Rio de Janeiro

2024

G633e Gomes, Lucas Silva  
Estado da arte do uso de inibidores de corrosão  
interna de dutos em escoamento multifásico / Lucas  
Silva Gomes. -- Rio de Janeiro, 2024.  
61 f.

Orientadora: Simone Louise Delarue C. Brasil.  
Coorientador: Gabriel Batalha Leoni.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Escoamentos  
multifásicos gás-líquido. 4. Top of line. 5. Estado  
da arte. I. Brasil, Simone Louise Delarue C.,  
orient. II. Leoni, Gabriel Batalha, coorient. III.  
Título.

Lucas Silva Gomes

ESTADO DA ARTE DO USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA DE DUTOS  
EM ESCOAMENTO MULTIFÁSICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado em 01 de julho de 2024.

---

Prof<sup>a</sup>. Simone Louise Delarue C. Brasil, D.Sc.

---

Prof. Gabriel Batalha Leoni, D.Sc.

---

Everton Grippa Marques, D.Sc.

---

Michael Douglas Peçanha de Souza, M.Sc.

Rio de Janeiro  
2024

*Para meus pais, Jane e Maurício,  
Que sempre me incentivaram a nunca desistir dos meus sonhos.*

## AGRADECIMENTOS

Que jornada que foram esses últimos anos, relações sociais impactadas, medicina desacredita, psique em frangalhos, evolução científica desenvolvida e aquisição de cabelos brancos obtida com sucesso. Este trabalho foi gerido ao longo da luta de um jovem adulto enfrentando mudanças radicais e sem saber exatamente como lidar com este turbilhão de sentimentos.

Agradeço aos meus pais, Jane e Maurício, pelo permanente e imensurável apoio quando até mesmo eu havia desistido de mim. Por me receberem de volta em sua casa, por me reconfortarem e incentivarem através do exemplo. Não seria ninguém sem vocês.

Não posso deixar também de agradecer aos tantos amigos que fiz durante a vida e que também sempre me apoiaram nas minhas decisões e conquistas. Uma vida sem vocês seria realmente muito chata. Obrigado Partido, Rolezeiros, Mural, ZéFini e tantos outros.

Por fim, agradeço aos meus orientadores, Simone e Gabriel, pela mentoria, disponibilidade e voto de confiança na minha capacidade de desenvolver um trabalho de qualidade que carregará nossos nomes.

*“Quando foi a última vez que você fez algo pela primeira vez?”*

*Pichação em muro, autor desconhecido.*

## RESUMO

Gomes, Lucas. **ESTADO DA ARTE DO USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA DE DUTOS EM ESCOAMENTO MULTIFÁSICO**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A corrosão interna em dutos relacionada ao transporte multifásico de fluidos vem com maior frequência tornando-se objeto de estudos e debates no âmbito do mercado de óleo e gás, sendo a corrosão *top of line* (corrosão na geratriz superior dos tubos, conhecida por TLC ou TOL) reconhecida como um dos maiores desafios relacionados a este tipo de transporte. Uma das principais formas de controle de tal processo de degradação se dá através do uso de inibidores de corrosão. Porém, há uma dificuldade na aplicação de inibidores, uma vez que gradientes de temperatura favorecem a formação de um condensado aquoso rico em inibidor, enquanto na fase gasosa há menor concentração, favorecendo a corrosão. Tal dificuldade resultou na produção de diversos trabalhos sobre o desenvolvimento de inibidores de corrosão eficientes para estas condições da corrosão em *top of line*. Este trabalho abrange embasamento teórico de forma a orientar o leitor sobre as dificuldades encontradas na corrosão interna em transporte multifásico gás-líquido e apresenta análises desenvolvidas sobre a literatura. A partir do banco de dados de publicações acadêmicas internacional Scopus, pertencente à editora Elsevier, foram identificados trabalhos desenvolvidos na última década (2014-2024) sobre “*top of line corrosion inhibitors*” e comparada a eficiência dos inibidores testados nas diversas condições experimentais, sejam elas atmosferas corrosivas variadas, diferentes condições de temperatura e pressão, fluxo (estacionário ou dinâmico) e seus mecanismos de atuação. Por fim, foi traçado um panorama de quais inibidores apresentam melhor potencial para testes em larga escala em condições reais de operação.

Palavras-chave: Corrosão; Inibidores; escoamentos multifásicos gás-líquido; Top of line; Estado da arte.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Custo percentual em US\$ reportado de acidentes por item envolvido no período 2010-2023 .....	16
Figura 2 - Custo percentual em US\$ reportado de acidentes em tubulações no período 2010-2023 .....	17
Figura 3 - Produções por financiador com base nos dados obtidos da plataforma da Elsevier	17
Figura 4 - Regimes de escoamento multifásico para tubulação vertical em função da velocidade do gás x velocidade do líquido. Adaptado de (DAHL et al., 2005) .....	20
Figura 5 - Regimes de escoamento multifásico para tubulação horizontal em função da velocidade do gás x velocidade do líquido. Adaptado de (DAHL et al., 2005) .....	20
Figura 6 - Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O em função da temperatura. Fonte: (TANUPABRUNGSUN et al., 2012) .....	23
Figura 7 - Diagramas de Pourbaix do sistema Fe-H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O conforme mudança de temperatura. Fonte: (NING et al., 2015).....	24
Figura 8 - Esquemático para corrosão em topo de linha e corrosão em fundo de linha. Adaptado de (AJAYI, 2015) .....	25
Figura 9 - Classificação dos inibidores de corrosão .....	29
Figura 10 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão multifásicos.....	32
Figura 11 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão com CO <sub>2</sub> .....	33
Figura 12 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão TLC .....	34
Figura 13 - Número de publicações sobre TLC por ano .....	36
Figura 14 - Condições experimentais de temperatura e pressão em cada aparato .....	41
Figura 15 - Análises realizadas para determinação da taxa de corrosão por artigo e aparato utilizado .....	42
Figura 16 - Eficiência dos inibidores por meio corrosivo .....	47
Figura 17 - Percentual de mecanismos de atuação identificados .....	49
Figura 18 - Rota de síntese da TOFA/DETA imidazolina. Fonte: (YOTAPAN et al., 2024) .	50
Figura 19 - Estruturas moleculares da dicitclohexilamina e oleilamina. Fonte: (THOMSON et al., 2016).....	51

Figura 20 - Estrutura molecular da 2-(1-metil-nonil)-quinolina (C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N). Fonte: (GUAN et al., 2016).....	52
Figura 21 - Taxas de condensação e de TLC. Adaptado de (DE FREITAS et al., 2021) .....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regimes de escoamento multifásico conforme características e disposição das fases .....	19
Tabela 2 – Aparatos com alto cisalhamento para determinar a taxa de corrosão.....	30
Tabela 3 - Matriz de desenvolvimento da pesquisa.....	34
Tabela 4 - Número de publicações por país .....	36
Tabela 5 - Condições experimentais dos artigos avaliados .....	39
Tabela 6 - Resultados e eficiências dos inibidores de corrosão avaliados .....	44
Tabela 7 - Quantidade de experimentos e grupamentos funcionais identificados .....	48

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

TLC *top of line corrosion*

TOL *top of line*

PHMSA *Pipeline and Hazardous Material Safety Administration*

O&G *óleo e gás*

BLC *bottom of line corrosion*

MEG *monoetilenoglicol*

LPR *resistência a polarização linear*

ER *resistência elétrica*

TOFA *Tall Oil Fatty Acid*

DETA *Diethylene Triamine*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVO .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS .....</b>	<b>16</b>
2.1 MERCADO PARA INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA .....	16
2.2 ESCOAMENTO MULTIFÁSICO .....	18
2.3 CORROSÃO INTERNA EM DUTOS COM TRANSPORTE MULTIFÁSICO.....	21
2.3.1 Eletroquímica do ferro.....	21
2.3.2 Corrosão em topo de linha (TLC).....	24
2.3.3 Corrosão em fundo de linha (BLC) .....	25
2.3.4 Corrosão doce – contaminação com CO <sub>2</sub> .....	26
2.3.5 Corrosão azeda – contaminação por H <sub>2</sub> S.....	27
2.3.6 Corrosão mista – doce e azeda.....	27
2.4 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	28
2.5 ELABORAÇÃO DE EXPERIMENTOS .....	29
<b>3 METODOLOGIA CIENTÍFICA.....</b>	<b>32</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>36</b>
4.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	37
4.1.1 Parâmetros físico-químicos.....	37
4.1.2 Análises realizadas.....	38
4.2 RESULTADOS PARA CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	38
4.3 AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES.....	42
4.3.1 Meio corrosivo.....	43
4.3.2 Grupamento funcional .....	43
4.3.3 Concentração .....	43
4.3.4 Eficiência .....	43
4.4 RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES .....	44
4.5 NOTÁVEIS INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA COM TRANSPORTE MULTIFÁSICO .....	49
4.5.1 Imidazolina.....	49
4.5.2 Outras aminas .....	50
4.5.3 Tiocompostos.....	51

<b>4.5.4 Quinolona .....</b>	<b>51</b>
<b>4.5.5 Inibidores de formação de hidrato (Etanol e Monoetilenoglicol) .....</b>	<b>52</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Gentil (2011) descreve o conceito de corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Paralelamente, Revie & Uhlig (2008) atribuem ao conceito de corrosão a definição de um ataque químico destrutivo ou reação eletroquímica com o ambiente, exclusivamente em metais. Ambos os autores concordam que a deterioração física ou mecânica pode estar associada a um processo corrosivo, mas não é unicamente a sua causa.

Quando nos referimos ao escoamento em dutos, o material usual de sua constituição é o aço carbono, embora existam também tubos de materiais poliméricos e de novas ligas metálicas que seguem sendo desenvolvidas visando justamente minimizar os efeitos da corrosão. Outros fatores que influenciam na proteção de metais contra a corrosão podem ser listados, sendo os de maior importância os parâmetros eletroquímicos, químicos, hidrodinâmicos e metalúrgicos, e é de responsabilidade do engenheiro realizar uma análise sobre qual a abordagem mais adequada, analisando alguns fatores de risco, tais como (NEŠIĆ, 2007):

- Escolha de material adequado
- Controle da corrosão eletroquímica (reações catódicas e anódicas)
- Controle químico dos fluidos
  - pH
  - Produtos dissolvidos
  - Pressão parcial de gases
- Controle da temperatura
- Controle do escoamento
  - Laminar x turbulento (número de Reynolds)
  - Monofásico x multifásico
- **Emprego de inibidores de corrosão**
- Interação com outros inibidores
  - Inibidores de formação de hidratos (ex: glicol e metanol)
  - Inibidores de incrustação
  - Biocidas
- Condensação de vapores nas paredes internas da tubulação

A crescente demanda de energia motivou as empresas de óleo e gás a partir para a recente exploração de reservatórios em águas profundas e ultra profundas (como o pré-sal), e como consequência disso, a necessidade de eficientes inibidores de corrosão para escoamento multifásico é cada vez maior. Além desses, há outros tipos de inibidores, como de formação de hidrato, ceras, asfaltenos, incrustações, que não são do foco deste trabalho de conclusão de curso. Kumar (2023) fez uma relevante contribuição na revisão destes problemas com escoamento na produção de óleo e gás.

A motivação do estudo de processos que minimizem a corrosão interna em um escoamento multifásico deve-se ao desafio enfrentado na exploração do petróleo brasileiro, principalmente, em águas ultra profundas (PETROBRAS, 2023). O grande diferencial de pressão do reservatório para a superfície, que pode chegar a 7 mil metros (PETROBRAS, 2023), é responsável pela vaporização de uma parcela significativa do produto extraído. A condensação resultante da troca térmica de vapores em altas temperaturas com o ambiente externo mais frio por meio das paredes de tubos também é causadora da corrosão interna mencionada anteriormente e conhecida como *top of line*, ou “topo de linha” em tradução literal. Diante do desafio de controle do processo desse tipo de corrosão em dutos, a avaliação dos inibidores frequentemente aplicados é de grande relevância.

## 1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso é realizar um levantamento do estado da arte dos inibidores de corrosão interna para: (i) identificar os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão interna (com ênfase na *top of line corrosion*) descritos na literatura, e (ii) avaliar moléculas e funções orgânicas que atendam às necessidades enfrentadas pela indústria e sejam seguras à vida.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS

### 2.1 MERCADO PARA INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA

Compilando e traduzindo os relatórios emitidos pela PHMSA – *Pipeline and Hazardous Material Safety Administration* (UNITED STATES DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, 2023), em tradução livre: Administração de Segurança de Tubulações de Materiais Perigosos, para todos os tipos de tubulações emitidos desde 2010, pode-se identificar que, mais da metade - aproximadamente 54% conforme Figura 1 - do prejuízo financeiro reportado provém de acidentes causados em tubulações, seguido por problemas causados em estações de medições e em soldas. Destaca-se então uma motivação para avaliar os relatórios de acidentes em tubulações e investigar qual o impacto da corrosão interna.

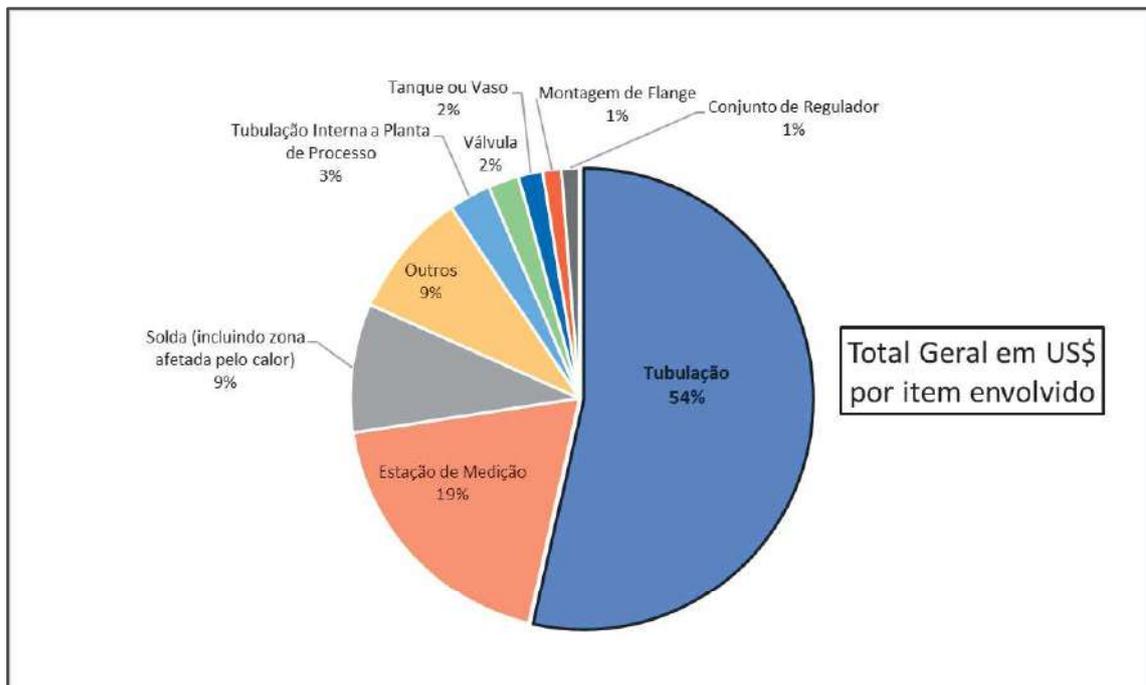


Figura 1 - Custo percentual em US\$ reportado de acidentes por item envolvido no período 2010-2023

A Figura 2 apresenta o dado que falhas por corrosão representam aproximadamente 19% do total de custos com acidentes em tubulações de transporte nos Estados Unidos, dos quais 11% são por corrosão externa e 8% por corrosão interna. Apesar de ser apenas 8% de 54% do total dos prejuízos financeiros reportados ao PHMSA de 2010 a 2023, esta é uma cifra superior a 350 milhões de dólares americanos somado ao impacto negativo na imagem da empresa.

Considerando que estes dados apresentados são valores referentes apenas às tubulações de transporte nos Estados Unidos, ou seja, não consideram as linhas da produção e as fora de

território norte-americano, não faltam então motivações para reduzir a gravidade e a frequência destes acidentes e, conseqüentemente, para o estudo de inibidores de corrosão interna.

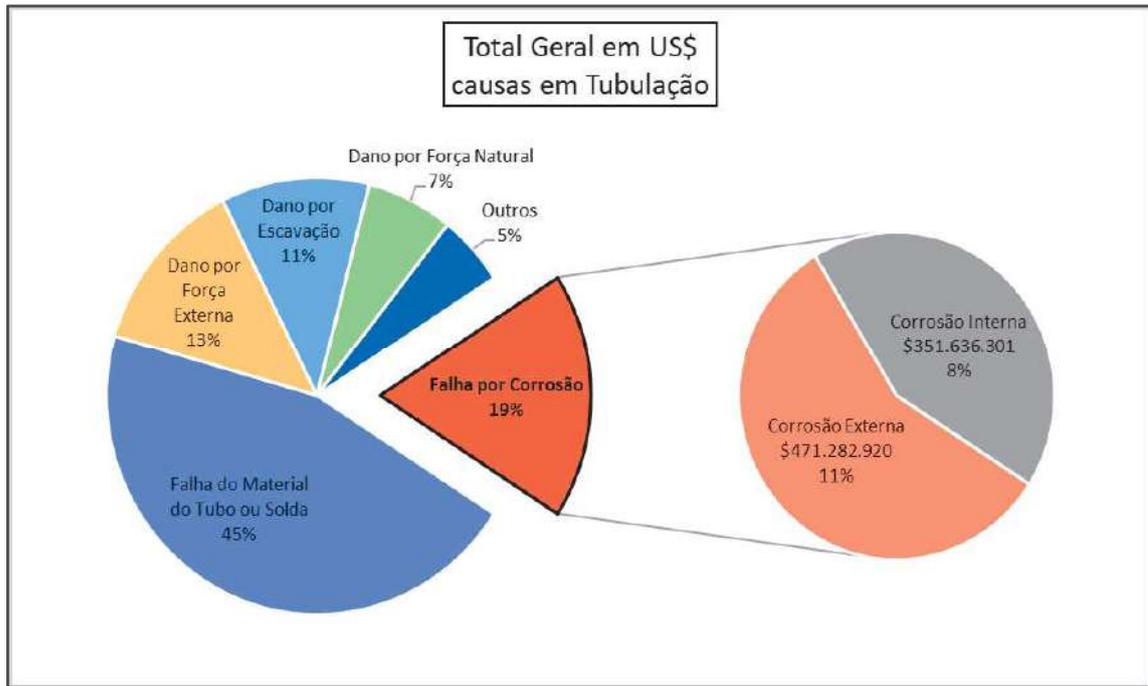


Figura 2 - Custo percentual em US\$ reportado de acidentes em tubulações no período 2010-2023

O mercado de óleo e gás (O&G) é o mais beneficiado pelos estudos de inibidores de corrosão de uma forma geral, devido ao interesse econômico e ambiental associado, e isso pode ser observado quando se verifica na literatura especializada, no caso na plataforma da Elsevier, a produção de conteúdo científico extraída ao buscarmos pelas palavras-chave “*corrosion*”, “*inhibitors*” e “*multiphase*”. Diante das mais de 700 referências correspondentes, os principais financiadores do *top 10* são todas empresas do setor de O&G ou instituições governamentais cujo interesse estratégico em energia é evidente.

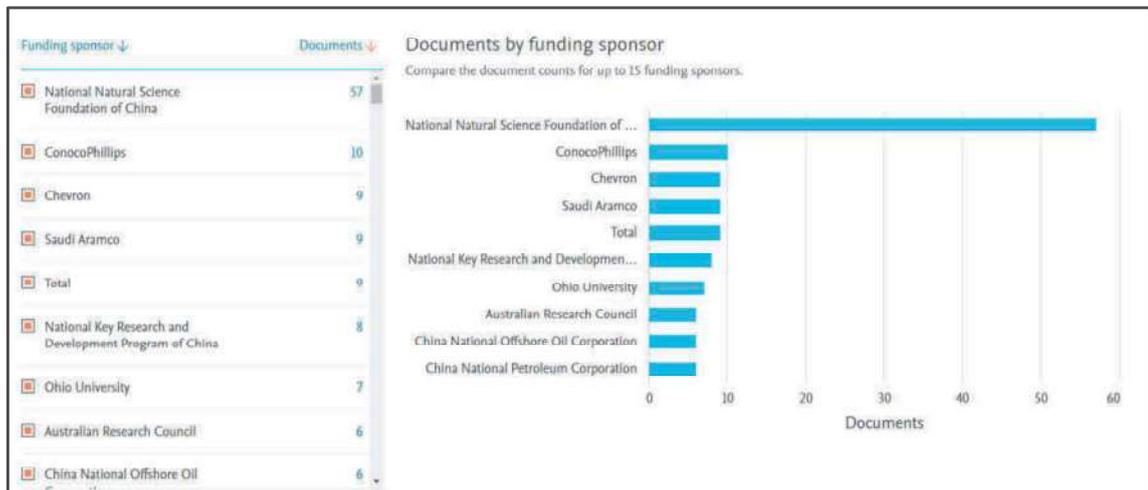


Figura 3 - Produções por financiador com base nos dados obtidos da plataforma da Elsevier

## 2.2 ESCOAMENTO MULTIFÁSICO

Escoamento multifásico é um fenômeno complexo, com desafiadora modelagem e caracterizado pelo transporte de duas ou mais fases simultâneas em um sistema fechado. Regimes de escoamento multifásico tem como principais variáveis envolvidas as condições de operação, propriedades físico-químicas dos fluidos e vazões relativas a cada fase, além da própria geometria e orientação (horizontal, vertical ou inclinada) das tubulações.

A determinação do regime de escoamento em uma tubulação pode ser verificada por meio de instrumentos, como os que analisam flutuações locais de pressão e densidade, ou pela observação visual caso esta seja uma opção viável. A observação visual é mais utilizada em laboratórios devido a questões práticas de custo e preparo dos sistemas, contudo os resultados dependem de clareza e da interpretação pessoal do observador.

O escoamento multifásico pode ser classificado em regimes de acordo com a distribuição dos fluidos envolvidos no espaço e tempo. Esses regimes podem ser classificados em função de efeitos transientes no escoamento, que resultam em modificações nas condições de contorno por (i) alterações no relevo e a consequente adequação da tubulação, que resultam em mudanças no comportamento de gases, (ii) por causas hidrodinâmicas, que resultam em alterações no estado estacionário do fluxo, (iii) pela combinação destes fatores.

Além da classificação dos regimes supracitada, um fluido multifásico gás-líquido também pode ser dividido em mais 3 grupos em função da disposição das diferentes fases durante o escoamento: distribuído, segregado ou intermitente (DAHL et al., 2005):

Tabela 1 - Regimes de escoamento multifásico conforme características e disposição das fases

Escoamento	Característica	Arranjos Multifásicos	Nomenclatura em Inglês	Disposição das Fases
<b>Distribuído</b>	Uma fase uniforme com outra fase dispersa	Bolha	<i>Bubble</i>	Fase principal líquida com presença de bolhas de gás
		Bolhas finamente dispersas	<i>Finely dispersed bubble</i>	Fase principal líquida com alta velocidade e grande presença de pequenas bolhas de gás
		Névoa	<i>Mist</i>	Fase principal gás com presença de névoa líquida
<b>Segregado</b>	Múltiplas fases bem definidas	Anular	<i>Annular</i>	Gás em altíssima velocidade na porção central forçando a fase líquida contra as paredes internas da tubulação. Ocorre em ambas orientações: horizontal e vertical
		Estratificado	<i>Stratified</i>	Sistema de baixa velocidade em tubulação horizontal. Líquidos densos na porção inferior e gases leves na superior
		Ondulado	<i>Wave</i>	Similar ao estratificado, porém com maior velocidade dos fluidos. Resulta em ondas na fase líquida devido a maior energia cinética
<b>Intermitente</b>	Não continuidade na manutenção da disposição das fases ao longo do tempo	Caótico	<i>Churn</i>	Alta velocidade de gás e líquido, mas sem energia suficiente para formar um sistema anular. Gás e líquido em mistura desordenada e sem interface gás-líquido bem definida
		Golfada	<i>Slug</i>	Similar ao pistonado com o agravante da presença de bolhas de gás no corpo líquido existente entre as bolsas de gás
		Pistonado	<i>Plug</i>	Fase gasosa dispersa em grandes bolsas que preenchem quase a totalidade da seção transversal do tubo

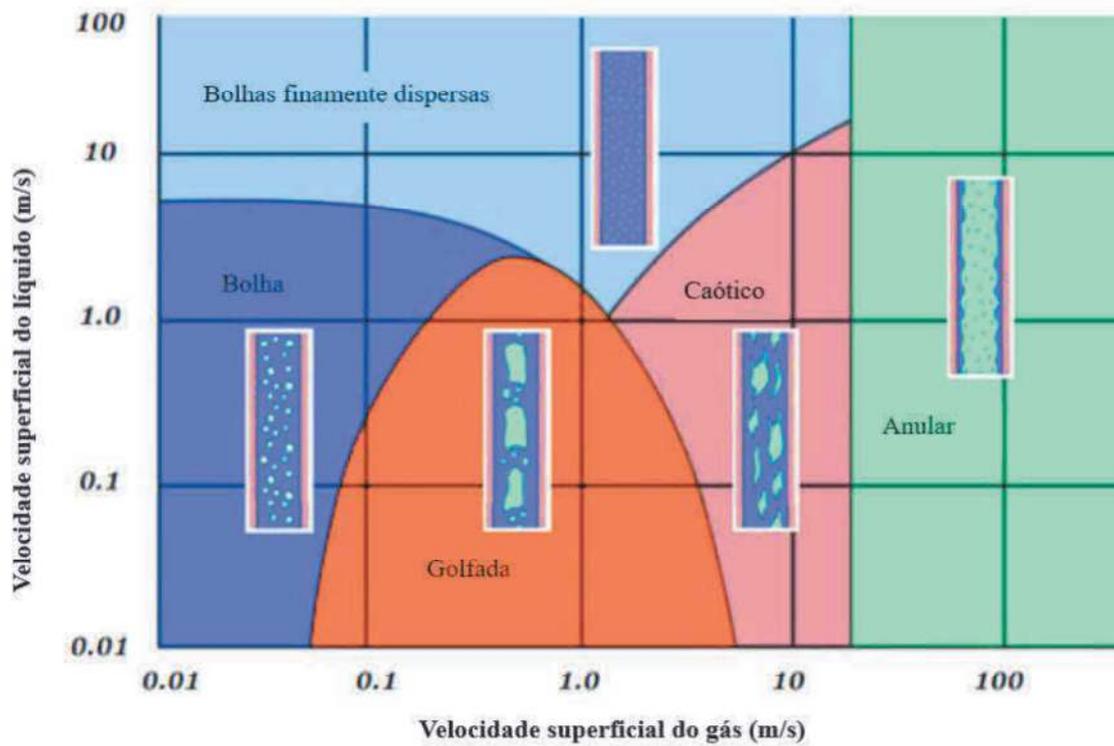


Figura 4 - Regimes de escoamento multifásico para tubulação vertical em função da velocidade do gás x velocidade do líquido. Adaptado de (DAHL et al., 2005)

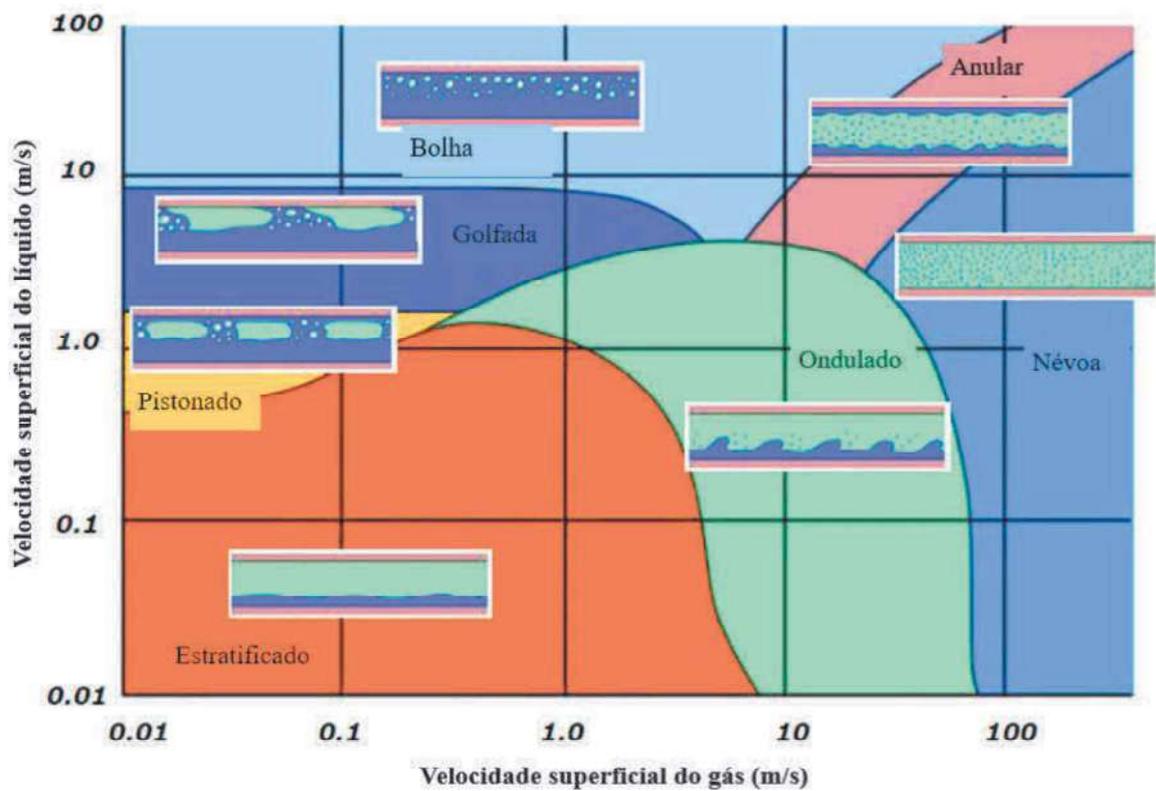


Figura 5 - Regimes de escoamento multifásico para tubulação horizontal em função da velocidade do gás x velocidade do líquido. Adaptado de (DAHL et al., 2005)

Normalmente associado a interações gás-líquido, o escoamento multifásico também pode ser caracterizado pela interação líquido-líquido, como na mistura de água e óleo. Esse tipo é menos crítico, uma vez que apresenta apenas um único estado físico presente e pode-se considerar o regime como distribuído e, quando em três fases – gás, água e óleo -, pode ser aproximado para um sistema bifásico gás-líquido. As propriedades da mistura, incluindo a distribuição, dependem das razões volumétricas dos líquidos em questão e da emulsão formada (WANG; ZHANG, 2016).

Outro tipo de escoamento multifásico existente é relativo as interações sólido-líquido, como no transporte de polpa em minerodutos, contudo este tipo de interação está fora do escopo de pesquisa deste trabalho.

## 2.3 CORROSÃO INTERNA EM DUTOS COM TRANSPORTE MULTIFÁSICO

A corrosão interna, e conseqüente deterioração do material do interior de tubulações, ocorre devido à ação química ou eletroquímica entre o material metálico do tubo e o fluido sendo transportado. No caso de fluidos multifásicos, devem ser consideradas as fases gasosa e líquida nas interações envolvidas.

Reações eletroquímicas envolvem transferência de cargas através de um eletrólito, geralmente solubilizados em água, onde este é o principal mecanismo que ocorre na corrosão interna com escoamento multifásico, podendo ser benéfico, quando o produto formado é um óxido passivo e estável, ou maléfico caso seja solúvel no meio (GENTIL, 2011).

### 2.3.1 Eletroquímica do ferro

Segundo Gentil (2011), na corrosão eletroquímica, os elétrons são transferidos de determinada região metálica para outra, gerando uma pilha de corrosão. Seguindo essa definição, ocorre um processo anódico (oxidação) e um processo catódico (redução) com deslocamento de elétrons sempre respeitando a lei de Faraday e não havendo acúmulo de eletricidade.

As reações de óxido-redução para o ferro são amplamente estudadas desde o século passado, sendo bem descritas nos diagramas de Pourbaix, que são gráficos que relacionam potencial e pH, visando à previsão do produto de corrosão mais estável seguindo teoria termodinâmica.

Nos últimos anos, estudos vêm sendo realizados de forma a expandir a abrangência dos diagramas de Pourbaix para sistemas multifásicos. Como exemplo, tem-se os trabalhos de

Tanupabrungsun et al. (2012) sobre o sistema Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, ilustrado na Figura 6, e de Ning et al. (2015) sobre o sistema Fe-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, ilustrado na Figura 7, ambos abordando diferentes faixas de temperaturas, uma vez que os princípios termodinâmicos são amplamente sensíveis à temperatura. Os diagramas resultantes foram testados em procedimento experimental e validados com avaliação da superfície por meio de microscopia eletrônica de varredura (em inglês chamada por *Scanning electron microscopy* e abreviada por *SEM*) e por difração de raios-x (em inglês chamada por *X-ray diffraction* e abreviada por *XRD*).

Entretanto, os diagramas de Pourbaix retratam apenas os critérios termodinâmicos, enquanto na formação do óxido também estão presentes fatores cinéticos de extrema relevância. Contar com a passivação teórica de um metal pode não ser um indicativo tecnicamente seguro em projetos de alto investimento e com consequência severa em caso de falha, portanto a aplicação de inibidores de corrosão aliada as evidências apontadas nos diagramas de Pourbaix é de grande importância.

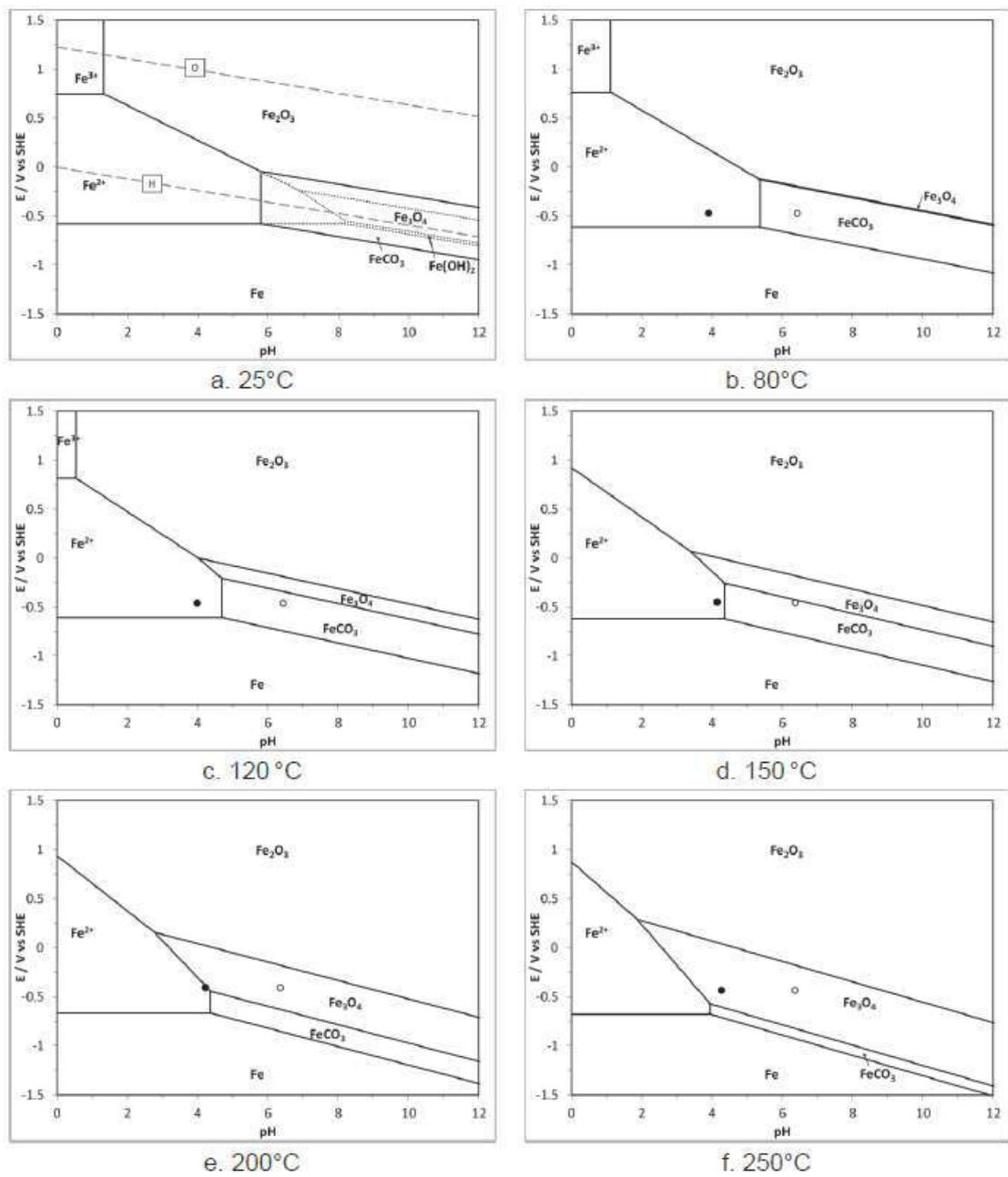


Figura 6 - Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O em função da temperatura. Fonte: (TANUPABRUNGSUN et al., 2012)

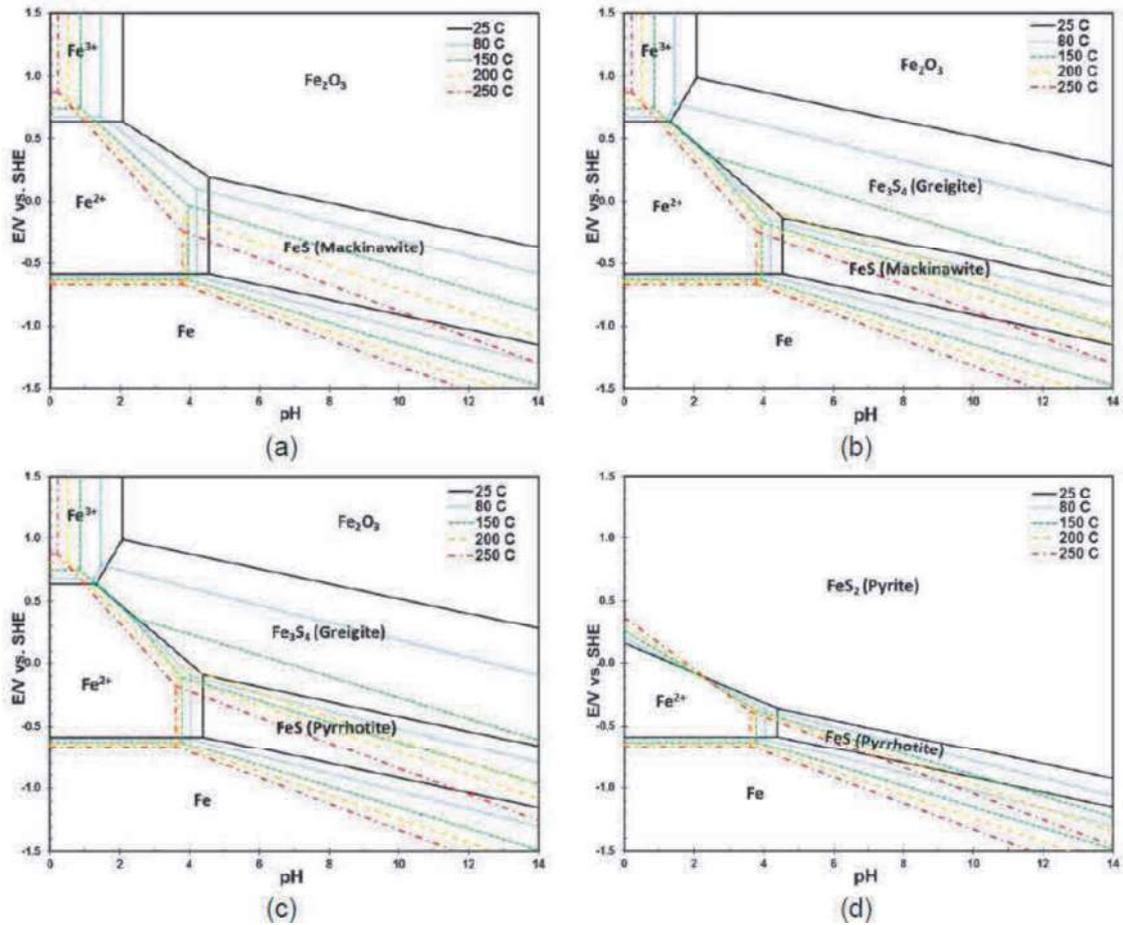


Figura 7 - Diagramas de Pourbaix do sistema Fe-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O conforme mudança de temperatura. Fonte: (NING et al., 2015)

### 2.3.2 Corrosão em topo de linha (TLC)

A corrosão na geratriz superior do duto (corrosão em topo de linha), em inglês *top of line corrosion* e abreviada por *TLC*, ocorre na porção superior do tubo compreendida entre as posições de 10 horas às 2 horas se consideramos a seção transversal como um relógio de ponteiro, conforme Figura 8. As condições necessárias para sua ocorrência são a de um escoamento em regime multifásico segregado, principalmente o estratificado, em velocidades baixas e diferencial de temperatura interna quanto ao ambiente externo, resultando na condensação de vapores na região definida (AJAYI, 2015).

Os principais fatores para a TLC são (CARVALHO, 2019; HINKSON et al., 2010):

- Gradiente de temperatura (gás vs parede do tubo)
- Taxa de condensação
- Regime de escoamento e velocidade do gás
- Propriedades físico-químicas, das quais destacam-se:

- Pressão parcial de gases, principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S
- Concentração de ácidos orgânicos voláteis, principalmente o ácido acético
- pH
- Presença de inibidores de corrosão
- Outros inibidores aplicados
  - Inibidor de formação de hidrato; com ênfase para o monoetilenoglicol (MEG)

Tubulações de gases úmidos não isoladas e expostas a relevantes diferenciais de temperatura (dutos parcialmente enterrados, submersos, em climas extremos, etc) são as mais suscetíveis à TLC devido à condição favorável de condensação. Sendo assim, o desenvolvimento de inibidores de corrosão representa um grande desafio devido ao fato de o produto necessitar estar presente na fase vapor ou tenha meios de aderir ao topo da linha para, apenas assim, promover uma eficiente proteção (AJAYI, 2015; CARVALHO, 2019).

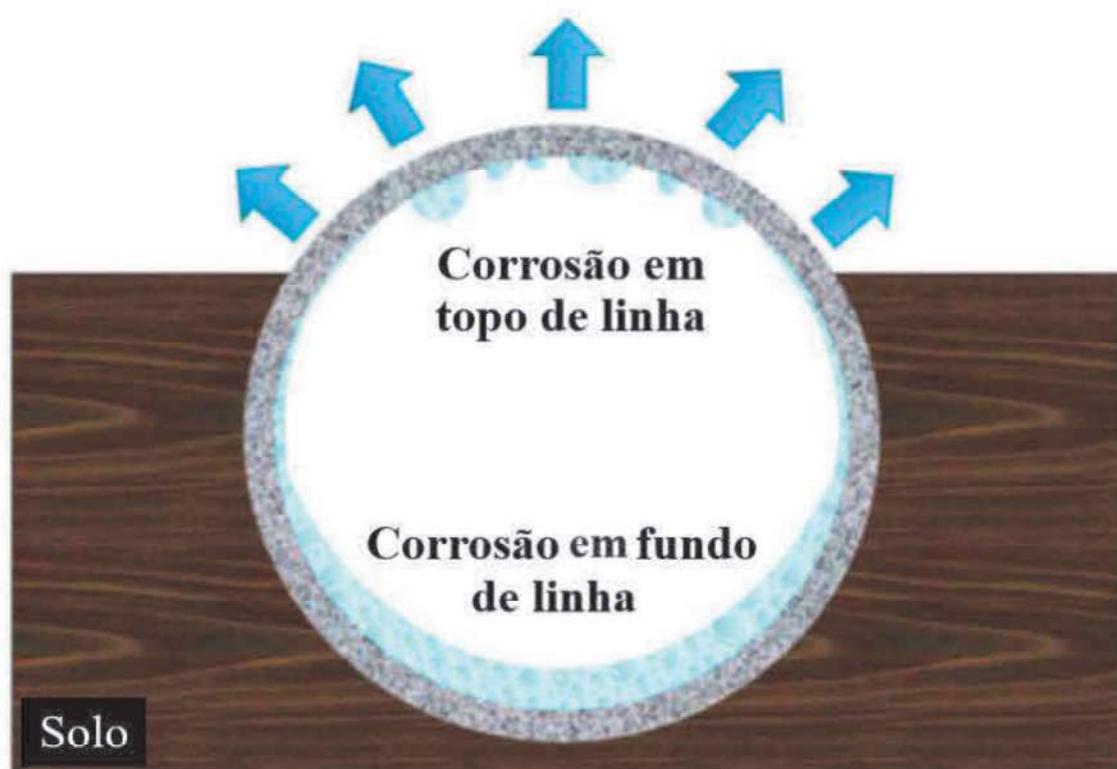


Figura 8 - Esquemático para corrosão em topo de linha e corrosão em fundo de linha. Adaptado de (AJAYI, 2015)

### 2.3.3 Corrosão em fundo de linha (BLC)

A corrosão na geratriz inferior do duto, em inglês *bottom of line corrosion* e abreviada por *BLC*, está compreendida entre as posições de 4 horas às 8 horas se for considerada a seção

transversal como um relógio de ponteiro, bastante similar à corrosão na geratriz superior no quesito de visualização. Quanto à forma de atuação, esta é de fato mais simples e direta, uma vez que as fases líquidas de maiores densidade mantêm-se no fundo do tubo em um regime estratificado, possibilitando um meio propício para reações de óxido-redução entre as espécies difusas e o metal.

A BLC tem sua taxa de corrosão estimada em quase três vezes maior em comparação com a TLC, sendo assim um problema mais severo quando não mitigada com o uso de inibidores de corrosão e, com aplicação adequada de inibidores, pode não apresentar nenhum risco à integridade do material. O desenvolvimento de inibidores para a corrosão em fundo de linha é uma tarefa mais simples do que os para topo de linha, tendo em vista que a fase líquida é constante e a volatilidade do produto desperta pouco interesse. Existem estudos para prevenção da corrosão na geratriz inferior do duto, contudo são casos antigos e o foco das pesquisas atuais é nitidamente nos inibidores e formas de aplicação para TLC ou que atuem na totalidade da superfície interna dos tubos (AJAYI, 2015).

### 2.3.4 Corrosão doce – contaminação com CO<sub>2</sub>

A corrosão doce é resultante da ação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e ocorre em linhas onde há a combinação deste gás com água livre. A natureza de equilíbrio destes dois compostos químicos resulta na formação do ácido carbônico seguindo a reação global descrita da Equação 01:



O ácido carbônico por sua vez, é responsável pela acidificação do meio aquoso e consequente promoção de reações catódicas, com o desprendimento de íons H<sup>+</sup> no meio e oxidação do ferro. Por outro lado, também existe uma reação de precipitação identificada onde o composto FeCO<sub>3</sub> formado reduz a taxa de corrosão (TANUPABRUNGSUN et al., 2012).

A passivação natural de uma tubulação industrial geralmente não é considerada como uma estratégia efetiva e segura de proteção a corrosão, uma vez que sua cobertura e velocidade de formação são dificilmente controláveis no campo e em linhas com vários quilômetros de extensão. Neste caso, o uso de inibidores de corrosão por adsorção e formadores de filme protetor são mais indicados por restringirem o contato dos íons presentes no meio corrosivo com a superfície da parede.

A corrosão doce tem se tornado uma questão cada vez mais recorrente em função dos campos de pré-sal, uma vez que a camada de sal impermeabiliza o escape de CO<sub>2</sub>. O gás carbônico nestes poços de petróleo é encontrado na fase líquida supercrítica, com vaporização resultante da acentuada queda de pressão, elevação da temperatura, separação dos hidrocarbonetos leves de processos de engenharia (como a separação com membranas), e na acumulação resultante da reinjeção do CO<sub>2</sub> extraído na planta de processos para controle da pressão do poço, aumento de produtividade e redução de impactos ambientais (PINTO et al., 2014). Alguns poços no pré-sal brasileiro podem chegar em situações reais de operação a conter percentuais molares de CO<sub>2</sub> de até 50% da fração total de gás explorado em transporte altamente pressurizado de acordo com a pressão do reservatório que, retomando da introdução, pode estar a até 7000 metros de profundidade. A expectativa é de até 2029 a produção de gás natural tratado alcance números de até 253 milhões de m<sup>3</sup>/dia com 80% desta produção originária das bacias do pré-sal (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020).

### 2.3.5 Corrosão azeda – contaminação por H<sub>2</sub>S

A corrosão azeda é resultante da ação de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e ocorre em linhas onde há a dissociação deste gás em água e posterior reação com a superfície metálica, conforme reação global descrita na Equação 02 (AJAYI, 2015):



Diferentemente do CO<sub>2</sub>, com o H<sub>2</sub>S há possibilidade de formação de diferentes sulfetos ferrosos, cada um com cinética, estabilidade, solubilidade, sistema cristalino e porosidade diferentes, impactando diretamente na capacidade de passivar corretamente a tubulação. As formas mais comumente encontradas são mackinawita (FeS), pirita (FeS<sub>2</sub>) e pirrotita (Fe<sub>(1-x)</sub>S). (NING et al., 2015).

A presença do H<sub>2</sub>S, além de fator de risco associado à corrosão, também é um risco de vida (a exposição de trabalhadores não é mais permitida sem o uso de respiradores auxiliares qualificados), uma vez que em concentrações acima de 100 ppm é causador de tonteira, em 150 ppm causa perda de olfato e em concentrações superiores a 500 ppm pode causar morte (OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA), [s.d.]).

### 2.3.6 Corrosão mista – doce e azeda

Usualmente, tanto CO<sub>2</sub> quanto H<sub>2</sub>S são espécies presentes em uma reserva de gás natural não purificada e a mistura entre eles também é abordada na literatura.

Singer et al. (2013) identificaram que, em sistemas estacionários com escoamento estratificado, a corrosão azeda (originária pela oxidação promovida pelo H<sub>2</sub>S em moléculas de FeS) é predominante com pressões parciais dos gases e a razão CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S não sendo relevantes, assim como a taxa de condensação, que é um fator crucial apenas na corrosão doce. Por outro lado, a morfologia do produto corrosivo formado é essencial para compreender a taxa de corrosão. Seus resultados, apesar de indicarem a cinética de corrosão por H<sub>2</sub>S superior à de corrosão por CO<sub>2</sub>, ainda são inconclusivos.

Santos et al. (2021) identificaram a preferência à precipitação de carbonatos ferrosos FeCO<sub>3</sub> em pH 4,5 com a adição de bicarbonato de sódio para controle do pH no procedimento experimental. Em pH 3,3, a preferência foi a precipitação de sulfitos com baixa adesão em temperaturas inferiores a 120°C e rápida formação de produtos densos e compactos para temperaturas superiores a 120°C.

## 2.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são substâncias químicas, podendo ser aplicadas puras ou como misturas, capazes de proteger o sistema de um meio agressivo quando aplicados em baixa concentração. Inibidores de corrosão interna são utilizados visando prevenir ou minimizar os danos causados pela corrosão na porção interna de dutos (DARIVA; GALIO, 2014).

Inibidores de corrosão podem ser classificados em três diferentes tipos dependendo de seu mecanismo de atuação, são eles:

- Inibidor Anódico
- Inibidor Catódico
- Inibidor de Adsorção (ou mistos)

Inibidores anódicos são conhecidos pela capacidade de passivar a superfície do metal. Sua principal característica eletroquímica é a preferência na reação com os íons metálicos produzidos nas regiões anódicas (Fe<sup>2+</sup> por exemplo) e consequente formação de hidróxido estável depositado na superfície do metal, fisicamente impedindo a continuidade da reação de corrosão. A concentração de inibidor anódico introduzida no meio é chave para o sucesso da operação, uma vez que é necessário ter produto suficiente para reagir com a totalidade da superfície exposta, caso contrário partes não protegidas estão suscetíveis à corrosão localizada (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

Inibidores catódicos são conhecidos pela capacidade de reagir com o produto corrosivo antes do metal, resultando em compostos insolúveis que, por sua vez, são depositados em sítios catódicos na superfície do metal. Desta forma, o transporte de elétrons na superfície do metal fica prejudicada e, conseqüentemente, as reações de oxirredução. É considerado mais eficiente quando comparado com inibidores anódicos, uma vez que apenas os sítios catódicos necessitam ser bloqueados. Contudo, devido à natureza metálica e normalmente tóxica destes inibidores, maiores cuidados devem ser tomados quanto às questões ambientais e de segurança (DARIVA; GALIO, 2014).

Inibidores de adsorção são conhecidos pela capacidade de serem retidos na superfície do metal, formando um filme estável e sem reação de oxirredução envolvida. Inibidores de adsorção são moléculas geralmente orgânicas com boa solubilidade e grupamentos funcionais polares – principalmente centradas em átomos de S, N ou O -, heteroátomos, ligações pi e/ou aromaticidade (DARIVA; GALIO, 2014). A procura por produtos atóxicos, originários de fontes renováveis (como folhas, sementes, cascas de fruta, etc) e com alta eficiência de inibição é um dos desafios atuais da indústria (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

De forma geral, os inibidores de corrosão podem ser identificados conforme Figura 9.

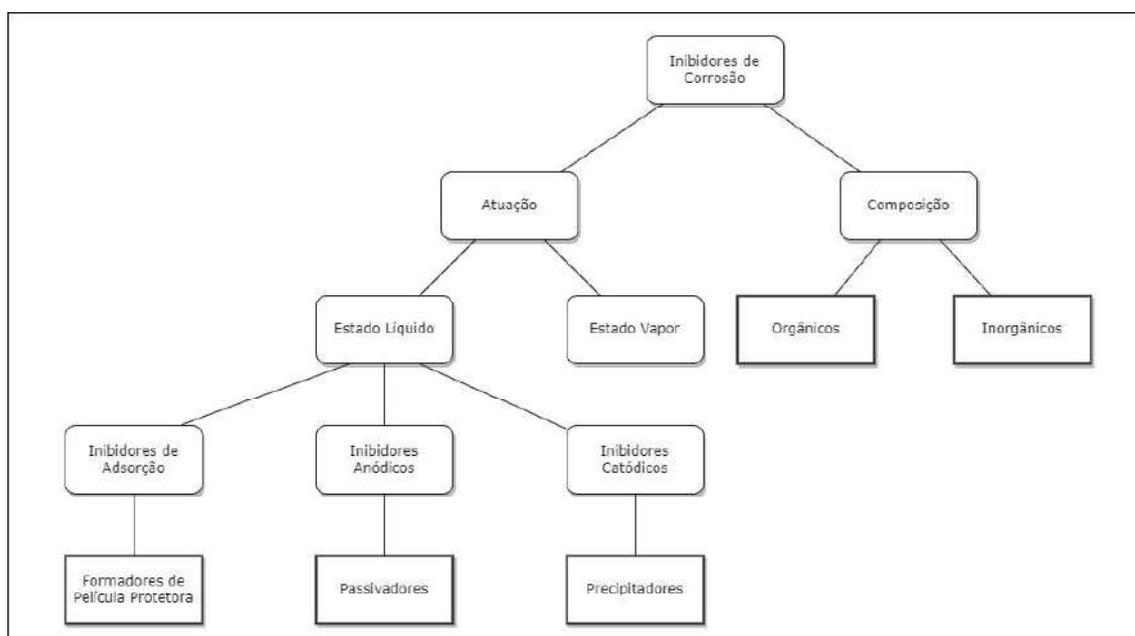


Figura 9 - Classificação dos inibidores de corrosão

## 2.5 ELABORAÇÃO DE EXPERIMENTOS

A escolha do metal apropriado para um experimento em corrosão deve ser avaliada conforme alguma tendência da indústria ou interesse específico do financiador. A base de dados

da PHMSA (UNITED STATES DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, 2023) indica um percentual entre 62 e 95% para tubulações produzidas de aço, enquanto o relatório emitido pela *Alberta Energy Regulator* em agosto de 2013 para tubulações na província de Alberta, Canadá (ALBERTA ENERGY REGULATOR, 2013), aponta um total de 85.4% das linhas produzidas em aço no transporte de fluidos multifásicos.

Uma vez que a grande maioria das tubulações é constituída de aço carbono, é esperado que o maior esforço seja no estudo de técnicas de controle dos processos corrosivos deste metal como, por exemplo, o uso de inibidores de corrosão.

Estudos mais específicos abordam produtos com eficácia e sustentabilidade bastante satisfatória em outros metais como alumínio (XU et al., 2022a) e cobre (XU et al., 2022b). No caso de dutos usados na indústria do petróleo e gás, existe o uso extensivo de aço carbono, promovendo maior número de estudos dos inibidores de corrosão que atuem diretamente sobre os processos de oxidação do ferro.

Para realizar tais experimentos, diversos aparatos foram desenvolvidos para que testes envolvendo o cálculo da taxa de corrosão possam ser realizados e consequente cálculo da eficiência de inibidores, todos com suas vantagens e desvantagens. A Tabela 2 apresenta a comparação entre alguns aparatos utilizados em sistemas com alto cisalhamento (RAMACHANDRAN, 2017):

*Tabela 2 – Aparatos com alto cisalhamento para determinar a taxa de corrosão*

<b>Aparato</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
<b>Sistema de fluxo mono/multifásico</b>	Alta performance em altas velocidades, permite variedade de misturas e regimes com fornecimento de medições eletroquímicas em tempo real.	Custo operacional relevante, montagem e limpeza não triviais.
<b>Eletrodo de cilindro rotacional</b>	Aparato de fácil montagem e baixo custo, pode fornecer medições eletroquímicas em tempo real.	Sua performance em altas rotações nem sempre apresenta resultados compatíveis com outros aparatos.
<b>Gaiola de rotação</b>	Fácil limpeza e baixo custo operacional. Ambientes agressivos podem ser reproduzidos.	Limitado a testes por perda de massa.
<b>Jato impingimento</b>	Reproduz fielmente ambientes e condições de teste agressivas (alta pressão e temperatura).	Aparato de difícil operação e ineficaz para misturas com elevada concentração de óleo.

A eficiência de um inibidor é calculada seguindo equação comparativa da taxa de corrosão do metal com e sem inibidor nas mesmas condições de processo, conforme descrito na Equação 03 (DARIVA; GALIO, 2014):

$$E_f = \frac{R_0 - R_i}{R_0} * 100 \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde,  $E_f$  significa a eficiência percentual do inibidor,  $R_i$  a taxa de corrosão do metal sob ação do inibidor e  $R_0$  a taxa de corrosão livre sem qualquer inibidor. As formas mais efetivas de encontrar a taxa de corrosão são ensaios de perda de massa e medições eletroquímicas, como a resistência a polarização linear e espectroscopia por impedância eletroquímica (CARVALHO, 2019).

Ainda segundo Carvalho (2019), existe uma limitação comum aos aparatos e sistemas descritos na literatura para medição de taxa de corrosão e avaliação da eficiência de inibidores quanto a metodologia aplicada, e esta é a informação da taxa de corrosão instantânea e de maneira contínua em uma aplicação *in situ*.

### 3 METODOLOGIA CIENTÍFICA

Para a revisão bibliográfica e consequente avaliação do estado da arte sobre inibidores de corrosão para escoamento multifásico, foi utilizado o banco de dados de publicações internacional Scopus pertencente à empresa editorial neerlandesa Elsevier mediante acesso institucional fornecido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por intermédio da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Por tratar-se de uma base de dados internacional, toda a metodologia científica (tanto pesquisa quanto análise das publicações) foi feita em inglês e traduzido para a língua portuguesa no âmbito deste trabalho de conclusão de curso realizado em território brasileiro.

A primeira pesquisa foi realizada utilizando as palavras chave “corrosão”, “inibidor” e “multifásico” para correspondência nos campos de “título”, “resumo” ou “palavras chave” das publicações. O intervalo de busca foi definido para os últimos 15 anos (2010-2024) e a lógica de busca pode ser expressa na Equação 04. O retorno foi de 118 resultados, sendo 59% destes artigos de congresso, conforme apresentado na Figura 10:

( TITLE-ABS-KEY ( corrosion ) AND TITLE-ABS-KEY ( inhibitor ) AND TITLE-ABS-KEY ( multiphase ) ) AND PUBYEAR > 2009 AND PUBYEAR < 2025 (Eq. 04)

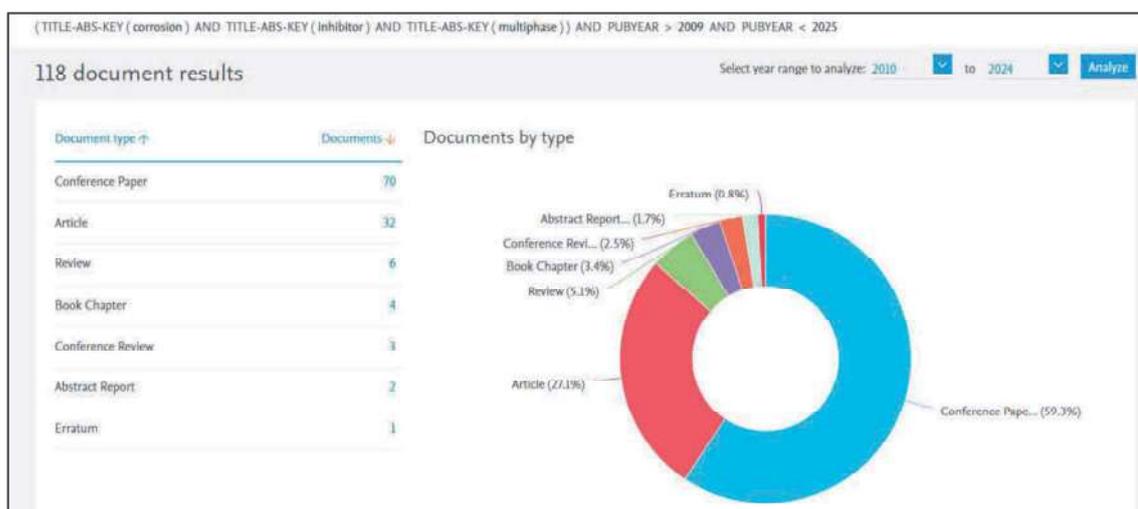


Figura 10 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão multifásicos

Todavia a busca não foi assertiva para escoamentos gás-líquido, uma vez que estavam presentes nesta pesquisa diversas publicações em sistemas multifásicos líquido-líquido e sólido-líquido.

A segunda pesquisa parte das lições aprendidas com a ambiguidade de “multifásico” identificada anteriormente e teve como palavras chave os termos “corrosão”, “inibidor” e “corrosão por CO<sub>2</sub>”. Novamente a pesquisa não foi bem-sucedida, desta vez pelo grande número de 1045 publicações identificadas, conforme exibido na Figura 11:

( TITLE-ABS-KEY ( corrosion ) AND TITLE-ABS-KEY ( inhibitor ) AND TITLE-ABS-KEY ( CO<sub>2</sub> corrosion ) ) AND PUBYEAR > 2009 AND PUBYEAR < 2025 (Eq. 05)

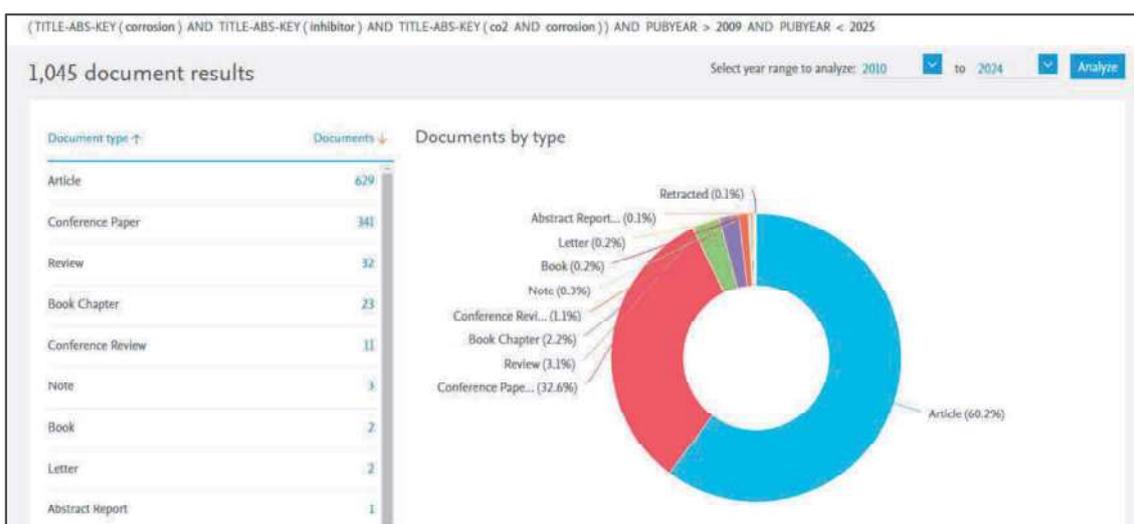


Figura 11 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão com CO<sub>2</sub>

Assumi-se então a pesquisa orientada para TLC, cuja ênfase é descrita nos objetivos, e o resultado obtido foi satisfatório. Com 51 publicações na última década (2014-2024), conforme apresentado na Figura 12, sendo todas elas relevantes ao tema, formou-se uma base de dados consistente para que resultados pudessem ser avaliados:

( TITLE-ABS-KEY ( corrosion ) AND TITLE-ABS-KEY ( inhibitor ) AND TITLE-ABS-KEY ( top AND of AND line ) ) AND PUBYEAR > 2013 AND PUBYEAR < 2025 (Eq. 06)

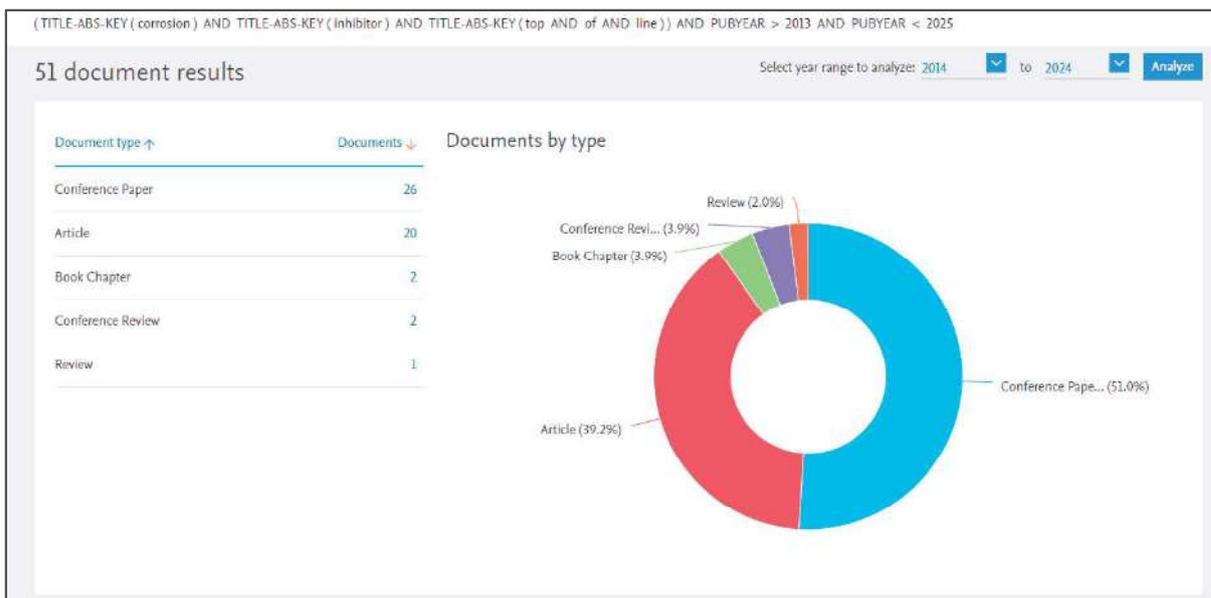


Figura 12 - Documentos por tipo de publicação para pesquisa de inibidores de corrosão TLC

A evolução da metodologia científica deu-se pelo seguinte critério apresentado na Tabela 3, mantendo fixas as pesquisas pelas palavras chave “corrosion” (traduzido para corrosão) e “inhibitor” (traduzido para inibidor).

Tabela 3 - Matriz de desenvolvimento da pesquisa

#	Palavra chave	Tradução da palavra chave	Documentos encontrados	Questionamento encontrado
1	<i>Multiphase</i>	Multifásico	118	Diversos artigos retornados estavam fora do escopo proposto
2	<i>CO2 corrosion</i>	Corrosão por CO <sub>2</sub>	1045	Resultado incompatível com a pesquisa
3	<i>Top of line</i>	Topo de linha	51	Resultado satisfatório considerando a especificidade da pesquisa proposta

Infelizmente, o acesso fornecido pela CAFE não abrange os artigos de conferência submetidos por empresas privadas, permitindo acesso apenas os de autoria de outras universidades filiadas à rede. Com isso, do total de 51 documentos encontrados, apenas 25 puderam ser acessados e foram considerados neste trabalho.

Para compreender o estado da arte dos inibidores de corrosão interna em escoamento multifásico e atender aos objetivos deste trabalho, alguns elementos foram identificados na literatura selecionada conforme categorias definidas previamente:

1. Condições operacionais do ensaio
  - a. Temperatura do meio
  - b. Pressão da fase gasosa
  - c. Metal utilizado no estudo
  - d. Dinâmica dos fluidos (estático ou dinâmico, estacionário ou turbulento)
  - e. Análises realizadas
  
2. Avaliação dos inibidores
  - a. Inibidor
  - b. Meio corrosivo
  - c. Grupamento funcional responsável pela ação inibidora
  - d. Mecanismo de atuação do inibidor
  - e. Concentração
  - f. Eficiência

Destaca-se a quantidade de publicações do tipo “*Conference Paper*”, ou artigos apresentados em congresso, superior a 50% do total nas pesquisas de multifásico e de topo de linha, onde as mais recorrentes fontes são os congressos da *NACE International*, atual AMPP, e a *Offshore Technology Conference (OTC)*, a maior feira de *offshore* do mundo com eventos ao redor do globo e edição bianual na cidade do Rio de Janeiro, indicando assim que este é um tema recentemente reconhecido com grande relevância no mundo.

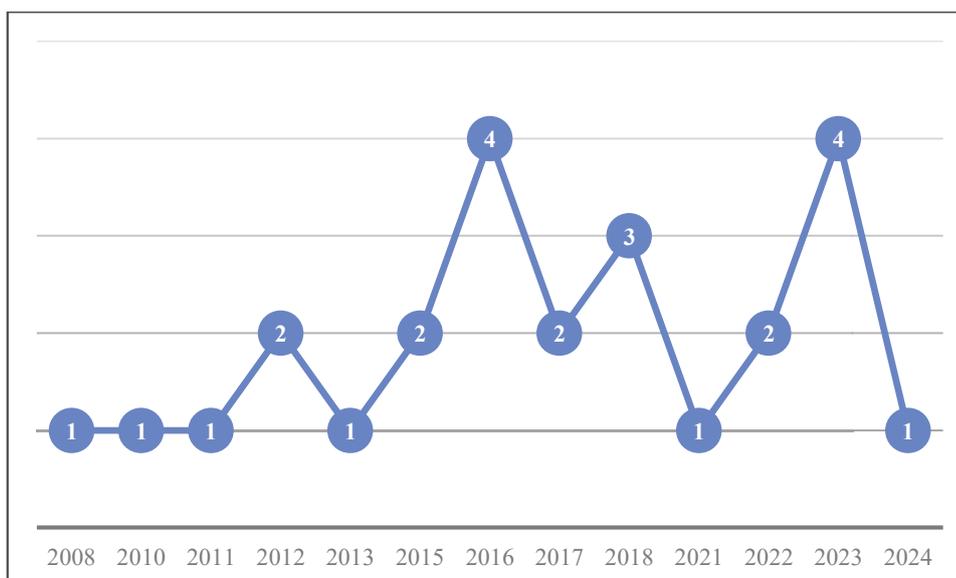
## 4 RESULTADOS

A pesquisa descrita no capítulo anterior forneceu uma base de dados constituída de artigos científicos e de congresso, onde diversas análises puderam ser realizadas. No total, foram classificadas um total de 72 condições distintas de inibidores com 28 aparatos distintos em todos os 25 documentos avaliados.

Inicialmente, pode-se creditar a autoria das publicações em sua maioria aos Estados Unidos, contudo países emergentes e produtores de petróleo como Brasil, Irã e Tailândia também tem feito contribuições ao estudo da corrosão interna com fluidos multifásicos.

*Tabela 4 - Número de publicações por país*

País	# Publicações
Estados Unidos	10
Irã	3
China	2
Rússia	2
Tailândia	2
Brasil	1
Escócia	1
França	1
Inglaterra	1
Malásia	1
Sérvia	1



*Figura 13 - Número de publicações sobre TLC por ano*

Visando a compreensão completa do estado da arte, duas tabelas foram construídas. A primeira (Tabela 5) com informações sobre as condições experimentais dos ensaios, enquanto a segunda (Tabela 6) aborda a avaliação dos inibidores de corrosão.

#### 4.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Considerando-se as condições experimentais, as variáveis avaliadas foram os parâmetros físico-químicos com influência direta no processo corrosivo.

##### 4.1.1 Parâmetros físico-químicos

A temperatura é o primeiro parâmetro a ser avaliado, uma vez que o gradiente entre o meio experimental e o corpo de prova – seja esta a própria tubulação, um cupom de corrosão ou um eletrodo - influenciam diretamente na taxa de condensação. Conforme visto na seção 2.2.2, a TLC depende de condensação na geratriz superior do tubo para promover o contato das espécies oxidantes com o metal, e alterar a velocidade deste processo pode impactar na corrosão.

Por definição, pressão é uma grandeza de força aplicada em uma área, e o aumento desta grandeza influencia no comportamento das fases. Quando se aumenta a pressão de um gás em uma dada temperatura, aumenta-se também a quantidade de moléculas presentes no mesmo volume definido. Com uma disponibilidade mais abundante de contaminantes, é esperada que a taxa de corrosão também seja influenciada.

A escolha do metal é essencial para compreender a corrosão do mesmo. Sua composição e metalurgia afetam sua interação com outras moléculas, podendo ser mais facilmente corroídos ou extremamente resistentes. A constituição de ligas ultra resistentes é um campo de estudo da engenharia de materiais e neste trabalho tem caráter meramente estatístico.

A dinâmica dos fluidos pode ser classificada em estática ou em fluxo. Quando não existe movimento e a velocidade das fases líquido e gasosa é nula, tem-se um experimento estático, como, por exemplo, nas células eletroquímicas. Sua vantagem é poder avaliar seu mecanismo de atuação sem interferências mecânicas. Sua desvantagem é que casos reais de aplicação são praticamente todos em fluxo.

Experimentos dinâmicos podem ser em fluxo laminar ou turbulento (dependendo da velocidade imposta e do número de Reynolds), contudo apresentam maior escala e começam a se aproximar de casos reais. Conforme visto na seção 2.1, o escoamento multifásico pode ser classificado em diferentes regimes. Regimes estratificados com duas fases bem definidas

avaliam bem se um inibidor tem condições de ser transportado para a fase vapor e consequente condensação, enquanto regimes turbulentos promovem o molhamento constante de toda a tubulação, porém com maior tensão cisalhante aplicada.

#### 4.1.2 Análises realizadas

A forma como a taxa de corrosão é medida pode apresentar restrições para diferentes aparatos e variações em sua margem de erro. As análises mais comuns são as eletrônicas provenientes da resposta a sinais elétricos aplicados a um corpo de prova metálico como a resistência a polarização linear (abreviada em inglês para *LPR*), a resistência elétrica (abreviada em inglês para *ER*), a espectroscopia por impedância eletroquímica (abreviada em inglês para *EIS*), a polarização potenciodinâmica (abreviada em inglês para *PDP*), e a análise gravimétrica por perda de massa em corpo de prova (abreviada em inglês para *WL*).

Outras análises relevantes são as análises de morfologia do produto de corrosão, que não foram abordadas neste trabalho. Nessas é possível identificar a composição química do produto e como ocorre a corrosão. De forma geral, a corrosão do aço carbono identificada neste trabalho é a corrosão uniforme, contudo, ataques localizados em *pit* também foram identificados, o produto da corrosão em presença de  $\text{CO}_2$  é o  $\text{FeCO}_3$  e as técnicas mais citadas foram a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia fotoeletrônica com raio-x.

#### 4.2 RESULTADOS PARA CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

O resultado para as condições experimentais foi organizado na Tabela 5, e pode-se destacar de imediato a totalidade de aplicações em aço carbono. Todos os estudos para TLC avaliados foram feitos com ligas de aço carbono. Isso reflete a condição de que longas linhas de transporte de gás tem de ser feitas de aço carbono para serem economicamente viáveis. Contudo, forma-se uma lacuna para aplicações em tubulações metálicas que também convivem com a questão da corrosão interna em escoamento multifásico e podem ser constituídas de ligas mais nobres baseadas no ferro, como as de aço inoxidável AISI 304/304L ou AISI 316/316L.

Tabela 5 - Condições experimentais dos artigos avaliados

Ref.	Temperatura	Pressão	Metal	Aparato	Análises Realizadas para taxa de corrosão
[25]	25°C	100 kPa	Aço C1018	Eletrodo de Cilindro Rotativo	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)
[26]	25°C	não especificado	Aço Carbono 13HFA	Teste in loco	Perda de massa (WL)
[27]	42-46°C	6000 kPa	Aço 09G2S	Autoclave rotacionada	Perda de massa (WL)
[28]	60-86°C	248-351 kPa	Aço X65	Autoclave	Resistência a Polarização Linear (LPR), Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS), Polarização Potenciodinâmica (PDP) e Perda de massa (WL)
[29]	50°C	1050 kPa	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico	Resistência Elétrica (ER) e Perda de massa (WL)
	50°C	1400 kPa	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico	Resistência Elétrica (ER) e Perda de massa (WL)
[30]	70-72°C	2850 kPa	Aço Carbono C1018	Sistema de fluxo multifásico	Perda de massa (WL)
[31]	52-68°C	11600-13200 kPa	Aço X65	Teste in loco	Resistência a Polarização Linear (LPR), Perda de massa (WL), Contagem de ferro na água condensada, Medição de espessura com ultrassom
[32]	70°C	300 kPa	Aço X65	Autoclave rotacionada	Perda de massa (WL)
	25°C	não especificado	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Perda de massa (WL)
[33]	177°C	4140 kPa	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico e Eletrodo de Cilindro Rotacional	Perda de massa (WL)
[34]	25°C	não especificado	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Perda de massa (WL)
[35]	70°C	100-700 kPa	Aço X65	Célula eletroquímica e Sistema de fluxo multifásico	Resistência Elétrica (ER) e Perda de massa (WL)
[36]	60°C	não especificado	Aço Carbono	Célula eletroquímica	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)
[37]	70°C	100-800 kPa	Aço X65	Autoclave	Perda de massa (WL)
[38]	70°C	não especificado	Aço X65	Célula eletroquímica	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Perda de massa (WL)
[39]	50-80°C	não especificado	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Resistência a Polarização Linear (LPR) e Perda de massa (WL)

[40]	40°C	100 kPa	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Perda de massa (WL)
[41]	65°C	100 kPa	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Perda de massa (WL)
[42]	30-50°C	não especificado	Aço X80	Célula eletroquímica	Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS), Polarização Potenciodinâmica (PDP) e Técnica de Scan de Vibração de Elétrons (SVET)
[43]	70°C	atmosférica	Aço C1018	Célula eletroquímica	Resistência a Polarização Linear (LPR)
	80°C	500 kPa	Aço C1018	Autoclave	Resistência a Polarização Linear (LPR)
[44]	42-67°C	100-300 kPa	Aço X65	Sistema de fluxo multifásico	Perda de massa (WL)
[45]	65°C	100 kPa	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Perda de massa (WL)
[46]	60°C	110 kPa	Aço Carbono (UNS K03005)	Sistema de fluxo multifásico	Resistência Elétrica (ER)
[47]	75°C	não especificado	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Resistência a Polarização Linear (LPR), Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS), Scanner de Polarização Potenciodinâmica (PDP) e Perda de massa (WL)
[48]	70°C	100 kPa	Aço X65	Célula eletroquímica	Resistência Elétrica (ER)
[49]	70°C	100 kPa	Aço 5L X65	Célula eletroquímica	Resistência Elétrica (ER)

Referente às condições de temperatura na fase gás reportadas nos artigos, a faixa predominante de experimentos foi de 60°C a 80°C, conforme evidenciado na Figura 14. A temperatura ligeiramente elevada comparada à temperatura ambiente, porém abaixo do ponto de ebulição da água, promove o gradiente de temperatura necessário a condensação no corpo de prova. Neste cenário, a vaporização das espécies químicas é referente às suas pressões de vapor e não alcançam a mudança de fase do meio por intermédio do processo de ebulição. Para os inibidores onde sua vaporização não é favorável, o emprego de espumas vem sendo investigado como suporte no transporte das moléculas para toda a área interna de tubulação, seja em aparatos estáticos ou em fluxo (Jevremovic et al., 2012; 2015).

As condições de pressão seguem uma proximidade maior à lógica de construção do aparato, onde existe uma barreira técnica na elaboração de experimentos em laboratório com condições de muitas atmosferas. Células eletroquímicas são produzidas em vidro e não suportariam condições extremas, enquanto autoclaves adaptadas, podendo ter agitação ou não, são capazes de atingir maiores pressões e são um escalonamento para as análises, principalmente quando temos em vista que a única pesquisa em gasoduto operante (Mansoori

et al., 2017) é um ponto fora da curva de tendência da Figura 14, que apresenta média de valores abaixo de 1000 kPa, com valor de 13200 kPa (132 atmosferas).

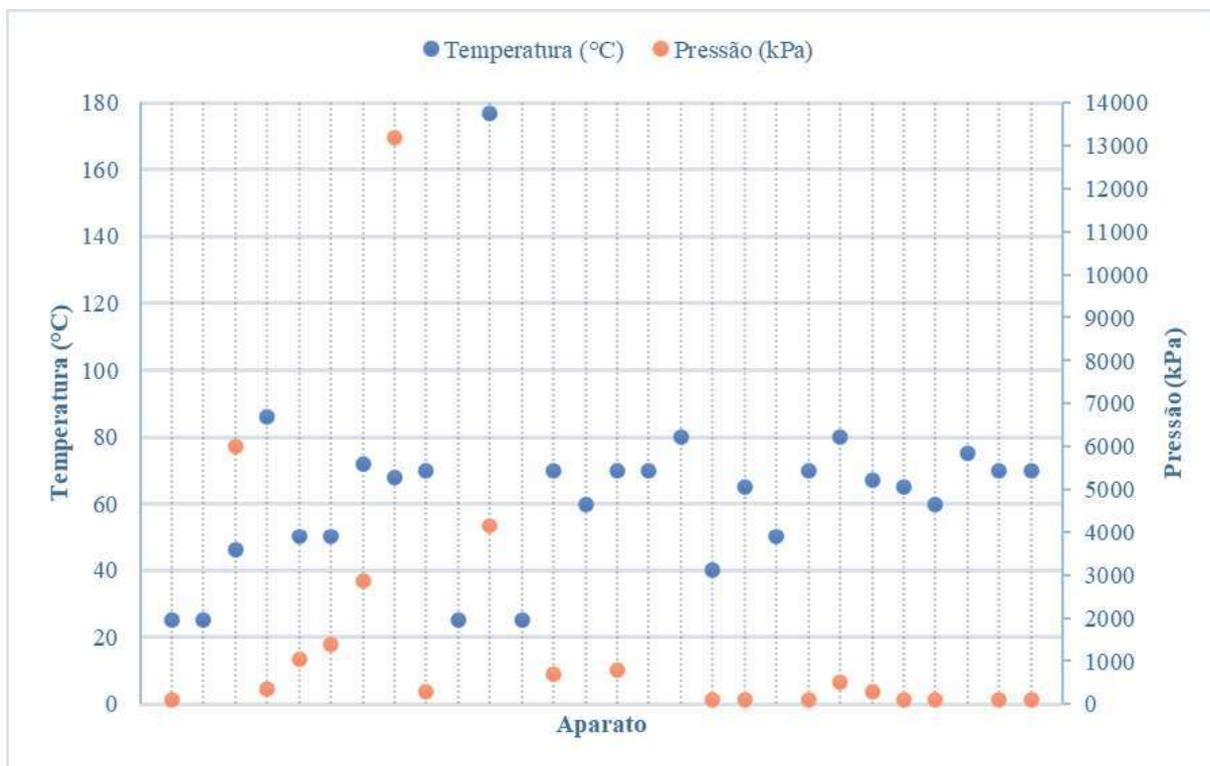


Figura 14 - Condições experimentais de temperatura e pressão em cada aparato

A Figura 15 avalia as análises realizadas para determinação da taxa de corrosão e os aparatos que foram montados de forma a realizar o experimento, destacam-se as células eletroquímicas e os sistemas de fluxo multifásico com *loop*. Células eletroquímicas representam avaliações em estado inicial, onde se averigua se a molécula ou método em questão apresentam mecanismos eficientes como inibidor de corrosão e suas aplicações são potencialmente viáveis. Sistemas de fluxo multifásico apresentam um *loop* onde a solução é recirculada na duração de intervalo de tempo pré-definidos e o transporte do inibidor é melhor avaliado em condições de fluxo.

A técnica gravimétrica, com cálculo da perda de massa revela-se como principal aliada no cálculo da taxa de corrosão por diversos motivos, mas principalmente pelas técnicas bem difundidas de preparo do corpo de prova e forma direta que pode ser reproduzida em laboratórios sem grande investimento necessário. Contudo, apenas a medição física da massa não é plenamente confiável e outro teste é desejado de forma a confirmar o resultado obtido, são essas as técnicas de resistência a corrente elétrica, principalmente a LPR e a ER.

Embora similares e partindo de uma corrente elétrica externa aplicada a um eletrodo imerso em meio corrosivo, as técnicas de LPR e ER apresentam diferenças na forma em que calculam a taxa de corrosão. A LPR utiliza a variação na corrente medida no eletrodo imerso e no de referência a partir de pequenas variações de potencial, enquanto a ER aborda o conceito de resistência elétrica (2ª Lei de Ohm, Equação 07) para determinar a perda na área de contato do eletrodo com objetivo de montar um gráfico de perda de massa vs tempo, onde a derivada é a própria taxa de corrosão.

$$R = \rho * \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. 07})$$

Onde, R é a resistência elétrica,  $\rho$  é a resistividade (constante para um mesmo metal), L é o comprimento do eletrodo e A é a sua área transversal.

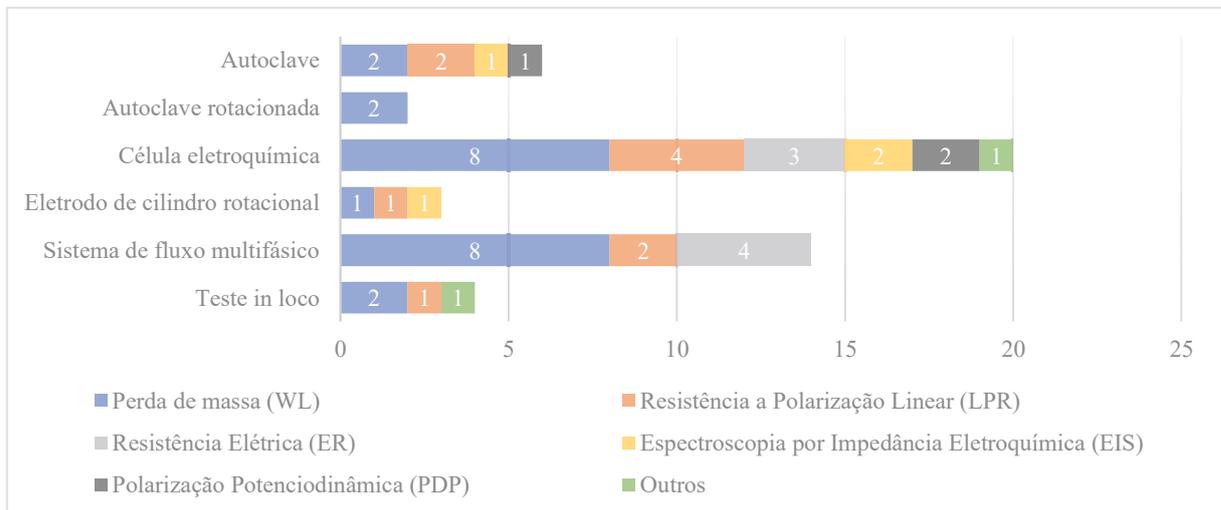


Figura 15 - Análises realizadas para determinação da taxa de corrosão por artigo e aparato utilizado

### 4.3 AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES

Para avaliação dos inibidores, as condições experimentais abordadas anteriormente são significativas, entretanto o meio corrosivo, a natureza do mecanismo de atuação e o grupamento funcional responsável pela ação desejada, assim como a concentração são propriedades tão importantes quanto na verificação da eficiência da proteção contra a corrosão.

### 4.3.1 Meio corrosivo

Corrosão doce promovida por  $\text{CO}_2$  apresenta uma cinética mais lenta quando comparada com a corrosão azeda promovida por  $\text{H}_2\text{S}$ , conforme visto na seção 2.2.6, e o diferente produto corrosivo formado pode alterar a forma como o inibidor age sobre o metal.

Presença de ácidos orgânicos leves e voláteis aumentam a concentração de íons  $\text{H}^+$  no condensado formando, reduzindo o pH e deslocando o equilíbrio da reação de formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e favorecendo as reações eletroquímicas com o ferro, também alterando a atuação do inibidor sobre o metal. Contudo, a eficiência de um inibidor em função variação de pH do meio não foi identificada na literatura.

Os meios experimentais simulados em laboratório são soluções preparadas a base de NaCl, desoxigenadas e estéreis, ou até mesmo constituídos de água deionizada. Com a adição de uma fase líquida apolar de hidrocarboneto, a solubilidade do inibidor de corrosão pode ser alterada.

### 4.3.2 Grupamento funcional

O mecanismo de atuação depende de quais grupamentos funcionais estão disponíveis na molécula de inibidor e em como estes grupamentos interagem com o metal e os outros agentes no meio. No capítulo 2.3 foi abordada as características de inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

As interações dão-se pela densidade das nuvens eletrônicas, ligações químicas estabelecidas, efeitos estéricos, polaridade e mudanças de cargas na superfície do metal (JEVREMOVIĆ et al., 2015).

### 4.3.3 Concentração

A concentração do inibidor de corrosão é o ponto chave quando sua eficiência é comprovada e o objetivo final de todos os projetos é encontrar seu ponto ideal.

Em concentrações excessivas, o custo de operação pode inviabilizar sua aplicação. Em concentrações baixas, mesmo que o inibidor seja eficiente, ele não será capaz de fornecer uma proteção adequada em toda a superfície do metal.

### 4.3.4 Eficiência

Tem-se como objetivo encontrar inibidores de corrosão não tóxicos para pessoas e ao ambiente e com eficiência tal que a taxa de corrosão seja menor do que 0,1 mm/ano (Shevlyakov

& Latypov, 2023), ou com elevada eficiência frente ao teste branco sem adição de inibidor e expressa em porcentagem. Inibidores com eficiência acima de 90% podem ser considerados como eficientes, pois se aproximam do limite máximo de corrosão de 0,1 mm ao ano desejado.

#### 4.4 RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES

O resultado da pesquisa sobre os resultados dos experimentos com inibidores de corrosão interna em transporte multifásico encontra-se na Tabela 6 e destaca-se a presença de CO<sub>2</sub> em todos os casos avaliados, podendo ou não ter a presença de outros contaminantes. A constância da salmoura também é notória, esta, presente no preparo de solução da fase líquida, e não necessariamente reproduz condições agressivas de atmosferas marinhas.

*Tabela 6 - Resultados e eficiências dos inibidores de corrosão avaliados*

Ref.	Meio corrosivo	Inibidor	Grupamento Funcional	Mecanismo de atuação	Concentração	Eficiência	
[25]	CO <sub>2</sub> / salmoura / óleo	THP-C14	Pirimidina	Adsorção	20 ppm	Eficiente	
[26]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Alquilimidazolin a modificada	Imidazolina	Adsorção	Variável	Taxa de corrosão <0,1mm/ano	
[27]	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	Soncor 9020	Patente	Adsorção	100 mg/l	73%	
[28]	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc	MRP-09	Composto à base de amina	Adsorção	100 mg/l	57%	
[29]	CO <sub>2</sub> / salmoura / óleo	Inibidor A	Imidazolina	Adsorção	30 ppm (P = 1050 kPa)	60%	
					75 ppm (P = 1050 kPa)	84%	
					30 ppm (P = 1400 kPa)	42%	
					75 ppm (P = 1400 kPa)	80%	
		Inibidor B			Imidazolina + mercaptoetanol + polietoxiamina	30 ppm (P = 1050 kPa)	63%
						75 ppm (P = 1050 kPa)	100%
						30 ppm (P = 1400 kPa)	58%
						75 ppm (P = 1400 kPa)	100%
[30]	CO <sub>2</sub> / salmoura SF <sub>6</sub>	TOFA/DETA imidazolina	TOFA/DETA imidazolina	Adsorção	300 ppm	97%	
[31]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Derivado de imidazolina	Imidazolina	Adsorção	25 ppm	28%	
					35 ppm	74%	
					50 ppm	85%	
[32]		HYH-151B	Patente	Não especificado	100 ppm	6%	

					(tempo de experimento: 30 dias)	
	CO <sub>2</sub> / salmoura				100 ppm (tempo de experimento: 7 dias)	80%
		C	Patente	Não especificado	100 ppm (tempo de experimento: 30 dias)	13%
					100 ppm (tempo de experimento: 7 dias)	58%
[33]	CO <sub>2</sub> / salmoura / H <sub>2</sub> S / HAc	Formula A	Patente	Adsorção	50 ppm	70%
[34]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Patente não revelada	Sal de amônio quaternário	Adsorção	20 ppm	40%
					50 ppm	85%
		Cloreto de alquilbenzildimetilamônio	Sal de amônio quaternário	Adsorção	20 ppm	63%
					50 ppm	80%
[35]	CO <sub>2</sub> / HAc	PX 4856R (PX 4803R + bottom of line inhibitor)	Composto à base de amina	Catódico	2000 ppm	90%
[36]	CO <sub>2</sub> / salmoura	2-fenil-2-imidazolina (2-PI)	Imidazolina	Não é inibidor de corrosão	3 milimol	Ineficiente
	CO <sub>2</sub> / salmoura	2-mercaptobenzimidazol (2-MBI)	Imidazol + benzil + tiol	Adsorção	3 milimol	94%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				3 milimol	98%
	CO <sub>2</sub> / salmoura	2-amino-5-etil-1,3,4-tiodiazol (2-AETD)	Tiodiazol	Anódico	3 milimol	61%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				3 milimol	84%
[37]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Etanol	Hidroxila	Catódico	40% <sub>v/v</sub>	93%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				40% <sub>v/v</sub>	89%
	CO <sub>2</sub> / salmoura	Monoetilenoglicol (MEG)	Hidroxila	Não é inibidor de corrosão	72% <sub>v/v</sub>	50%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				72% <sub>v/v</sub>	Ineficiente
[38]	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S	Inibidor comercial de base imidazolina	Imidazolina	Adsorção	500 ppm	90%
[39]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Metildietanolamina (MDEA)	Amina secundária + hidroxila	Não é inibidor de corrosão	1000 ppm	Ineficiente
[40]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Decanotiol	Tiol + longa cadeia apolar	Adsorção	400 ppm	87%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / MEG					90%

	CO <sub>2</sub> / salmoura / H <sub>2</sub> S					50%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / óleo					Ineficiente
[41]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Hexanotiol	Tiol + longa cadeia apolar	Adsorção	100 ppm	90%
					400 ppm	90%
		Decanotiol	Tiol + longa cadeia apolar	Adsorção	100 ppm	97%
					400 ppm	97%
		ácido 11- mercaptoundecan óico (MUA)	Tiol + carboxila + longa cadeia apolar	Adsorção	100 ppm	97%
[42]	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc	2-(1-metil- nonil)-quinolina (C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N)	Quinolona + longa cadeia apolar	Adsorção	0,0141 mol/L	23%
					0,0212 mol/L	85%
					0,0282 mol/L	97%
[43]	CO <sub>2</sub> / salmoura	TOL-C11	Amina quaternária	Adsorção	500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	50%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	Ineficiente
	CO <sub>2</sub> / salmoura				500 ppm <sub>v</sub> (T=80°C P=5 atm)	33%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				500 ppm <sub>v</sub> (T=80°C P=5 atm)	Ineficiente
	CO <sub>2</sub> / salmoura	TOL-C13	Amina quaternária	Adsorção	500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	98%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	99%
	CO <sub>2</sub> / salmoura				500 ppm <sub>v</sub> (T=80°C P=5 atm)	83%
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				500 ppm <sub>v</sub> (T=80°C P=5 atm)	Ineficiente
	CO <sub>2</sub> / salmoura	Amina volátil	Composto à base de amina	Adsorção	500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	Ineficiente
	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc				500 ppm <sub>v</sub> (T=70°C P=1 atm)	Ineficiente
[44]	CO <sub>2</sub>	Monoetilenoglic ol (MEG)	Hidroxila	Não é inibidor de corrosão	50% <sub>o/m/m</sub>	Ineficiente
					70% <sub>o/m/m</sub>	Ineficiente
					90% <sub>o/m/m</sub>	Eficiente
[45]	CO <sub>2</sub> / salmoura	Dietilamina	Composto à base de amina	Adsorção	400 ppm	33%
		Morfolina	Morfolina	Adsorção	400 ppm	44%
[46]	CO <sub>2</sub> / HAc	TOFA/DETA imidazolina + agente espumante	TOFA/DETA imidazolina	Adsorção	20000 ppm <sub>v</sub> (estático)	97%
					10000 ppm <sub>v</sub> (contínuo)	90%

[47]	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc	TOFA/DETA Imidazolina 2-(8- Heptadeceno)-2- imidazolina-1- etanoamina	TOFA/DETA imidazolina	Adsorção	50 ppm	5%
					100 ppm	13%
					300 ppm	90%
[48]	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc	Diciclohexilamin a + oleilamina (1:1)	Amina secundária + Amina primária de longa cadeia	Adsorção	1000 ppm	Ineficiente
		Diciclohexilamin a + oleilamina (1:1) + força capaz de provocar espuma			1000 ppm	95%
[49]	CO <sub>2</sub> / salmoura / HAc	TOFA/DETA imidazolina + agente espumante	TOFA/DETA imidazolina	Adsorção	1000 ppm	90%

A Figura 16 exibe as diversas combinações de meios corrosivos identificadas na pesquisa, todas com presença de CO<sub>2</sub> e a maioria com salmoura, o que revela um interesse da comunidade científica em avaliar diversas condições experimentais, por outro lado, existem poucas referências para casos específicos.

Paralelamente à constância de experimentos com CO<sub>2</sub>, a presença de H<sub>2</sub>S foi avaliada em apenas 3 experimentos. A adição de ácido acético, que tem como função reduzir o pH do meio e do condensado formado, é vista com frequência. Apesar do óleo de forma isolada não ser um agente corrosivo, este proporciona uma nova fase no sistema multifásico, uma fase líquida apolar, e também é visto em uma quantidade considerável de artigos.

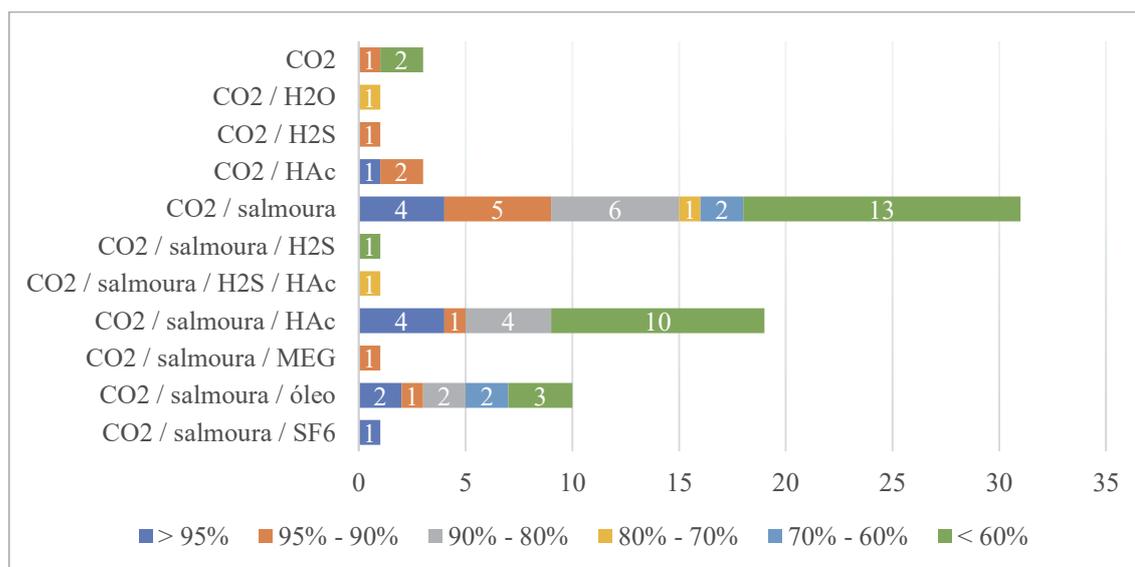


Figura 16 - Eficiência dos inibidores por meio corrosivo

Não é correto avaliar a eficiência média de um inibidor ou afirmar de forma categórica se ele promove proteção desejada ou não, uma vez que cada experimento é único. Alterações em temperatura, meio corrosivo e principalmente na concentração resultam em eficiências diferentes.

Assim como a concentração e eficiência estão diretamente relacionadas, o fator tempo também está associado a eficiência. Apenas o trabalho de Peng & Zeng (2015) utiliza de experimentos envolvendo as mesmas condições experimentais durante períodos diferentes, e pode-se perceber há a desadorção do inibidor em algum momento, uma vez que as eficiências relativas para 100 ppm nas mesmas condições variaram de 80% em 7 dias para 6% em 30 dias de teste.

Quanto ao grupamento funcional, existe uma supremacia de compostos aminados e heterocíclicos com ligações duplas, sendo as imidazolininas as mais utilizadas em experimentos, conforme indicado na Tabela 7. Os átomos de nitrogênio encontram-se em equilíbrio entre suas formas protonadas e não protonadas nas moléculas de imidazolina e sua adsorção na superfície do metal é muito favorecida pelo caráter acceptor e doador de elétrons, por meio da interação entre ligações  $\pi$  e par de elétrons disponível da molécula junto aos orbitais d vagos dos átomos de ferro. Quando estão em sua forma protonada, a adsorção ocorre por intermédio de uma ponte facilitada por ânions do meio, como o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{HS}^-$  (YOTAPAN et al., 2024).

Estes compostos aminados e heterocíclicos, dos quais as imidazolininas fazem parte, apresentam o mecanismo de atuação de adsorção conforme comentado na seção 2.3 e seu número percentual de aparições neste trabalho encontra-se na Figura 17.

*Tabela 7 - Quantidade de experimentos e grupamentos funcionais identificados*

Grupamento funcional	Contagem de experimentos
Imidazolina (total)	21
Imidazolininas não identificadas	10
TOFA/DETA imidazolina	7
Imidazolina + mercaptoetanol + polietoxiamina	4
Amina quaternária	8
Tiol + longa cadeia apolar	8
Hidroxila	7
Patente (não revelada)	6
Composto à base de amina	5
Sal de amônio quaternário	4
Quinolona + longa cadeia apolar	3
Amina secundária + Amina primária de longa cadeia	2

Imidazol + benziol + tiol	2
Tiodazol	2
Amina secundária + hidroxila	1
Morfolina	1
Pirimidina	1
Tiol + carboxila + longa cadeia apolar	1
<b>Total</b>	<b>72</b>

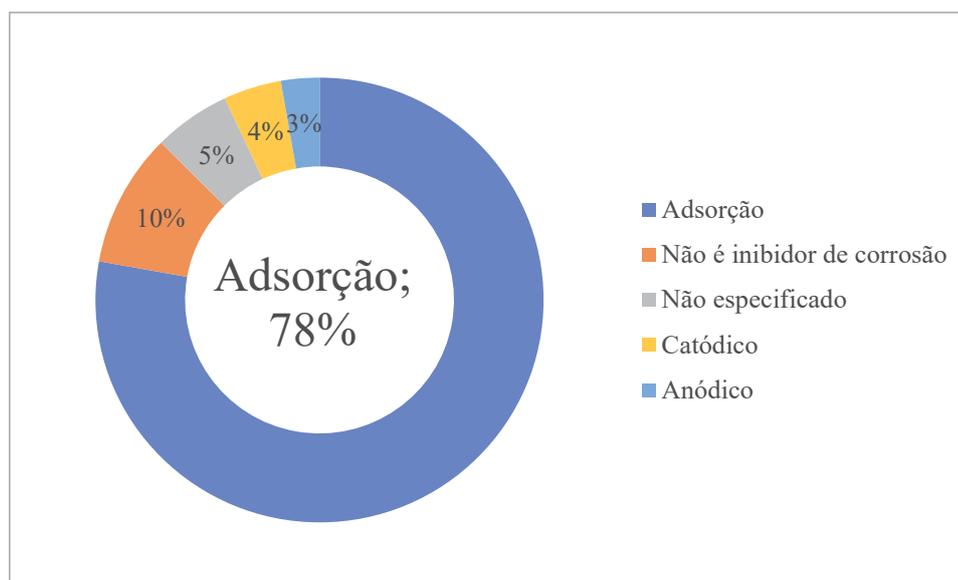


Figura 17 - Percentual de mecanismos de atuação identificados

## 4.5 NOTÁVEIS INIBIDORES DE CORROSÃO INTERNA COM TRANSPORTE MULTIFÁSICO

### 4.5.1 Imidazolina

Imidazolinas são os inibidores de corrosão interna para fluidos multifásicos em maior destaque na literatura devido a sua alta eficiência em concentrações menores do que outros inibidores nitrogenados.

Seu mecanismo de atuação ocorre por meio da adsorção e encontra-se explicado na seção 4.4 conforme o trabalho de Yotapan et al.

A imidazolina é sintetizada a partir da amidação e ciclização de um ácido carboxílico e uma triamina e o radical do ácido carboxílico tem um papel fundamental. Uma longa cadeia carbônica é desejada para que exista uma ramificação apolar formando uma barreira repelindo física e eletronicamente a aproximação de espécies oxidantes da superfície do metal. Assim, a forma que apresenta melhores resultados é a TOFA/DETA imidazolina, onde TOFA significa

*Tall Oil Fatty Acid*, ou ácido graxo de cadeia longa, e DETA significa *Diethylene Triamine*, ou dietilenotriamina.

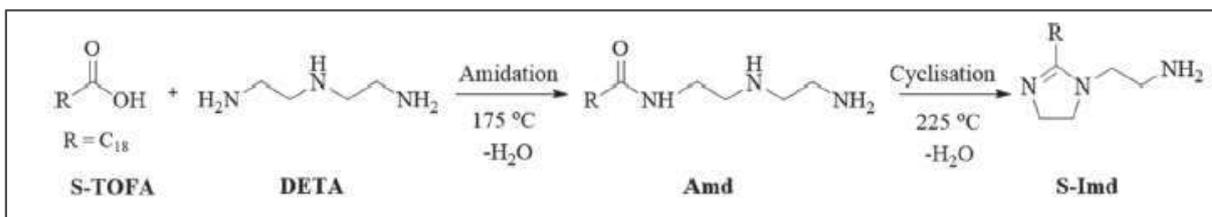


Figura 18 - Rota de síntese da TOFA/DETA imidazolina. Fonte: (YOTAPAN et al., 2024)

Um experimento com imidazolina sem ramificação apolar utilizando 2-fenil-2-imidazolina (2-PI) obteve o resultado de que a mesma era ineficiente como inibidor de corrosão, enquanto o imidazol 2-mercaptobenzimidazol (2-MBI) obteve ótimos resultados e o tiadazol 2-amino-5-etil-1,3,4-tiodiazol (2-AETD) resultados moderados em aço carbono (AJAYI; LYON, 2023).

Em concentrações inferiores a 50 ppm, todos os experimentos apresentaram resultados com eficiência menor do que 70% em todos os meios corrosivos e variedades de imidazolina testadas. Apenas em concentrações a partir de 75 ppm que resultados positivos puderam ser encontrados. Yotapan (YOTAPAN et al., 2024) escalonou a concentração de TOFA/DETA imidazolina (2-(8-Heptadeceno)-2-imidazolina-1-etanoamina) de 50 a 500 ppm e concluiu que a concentração ideal é de 300 ppm.

#### 4.5.2 Outras aminas

Aminas tem suas formulações em geral como segredo de patentes, o que dificulta a identificação de tendências, contudo, sua eficiência na presença de ácidos orgânicos foi abaixo de 50% quando aplicada sem algum fator de suporte. Algumas inclusive não se mostraram eficientes para BLC, que é uma forma de corrosão ainda mais severa do que a *top of line*, e necessitam que outro agente inibidor tradicional em fase líquida seja adicionado (GUNALTUN et al., 2010).

Aminas com radicais de longa cadeia carbônica conseguiram eficiências aceitáveis em seguintes condições:

- Cloreto de alquilbenzildimetilamonio: um sal de amônio quaternário obteve 80% de eficiência com 50 ppm e 63% com 20 ppm. Possivelmente seria ainda mais eficiente em concentrações mais elevadas (CANTO et. al, 2011).

- Eficiências acima de 95% para uma fórmula não especificada de amina quaternária foram encontradas para concentrações de 500 ppm<sub>v</sub> (THOMSON et al., 2016).
- Diciclohexilamina + oleilamina (1:1) em concentração de 1000 ppm foram consideradas ineficientes, contudo, com adição de força externa capaz de promover a formação de espuma, sua eficiência foi de 95% (JEVREMOVIĆ et al., 2012).

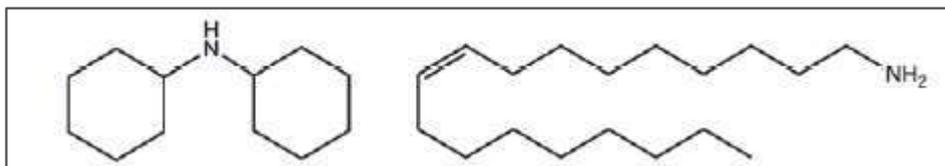


Figura 19 - Estruturas moleculares da diciclohexilamina e oleilamina. Fonte: (THOMSON et al., 2016)

### 4.5.3 Tiocompostos

Tiocompostos são moléculas com heteroátomo de enxofre. Seu mecanismo baseia-se na elevada polaridade deste heteroátomo e facilidade de adsorção junto à superfície do aço carbono sem formação de ligações químicas Fe-S (BELARBI et al., 2017).

A eficiência dos tiocompostos é elevada, atingindo percentuais superiores a 90% em concentrações de 100 até 400 ppm, salvo em dois cenários (BELARBI et al., 2018):

- Tiocompostos competem com íons HS<sup>-</sup> pela superfície do metal, os inibidores com sua adsorção e os íons como agentes oxidantes na formação de sulfitos ferrosos (que também são inibidores anódicos), logo, em meios contendo H<sub>2</sub>S sua eficiência é muito prejudicada, podendo chegar a 50% de proteção quando comparada ao teste branco e com corrosão por *pit* acelerada.
- Decanotiol revelou-se com alta solubilidade na fase óleo (apolar) constituída de heptano e é ineficiente na presença do mesmo. A taxa de corrosão não teve alteração nos ensaios branco e com meio corrosivo contendo heptano, e, em teste com adição de heptano após 48 horas, a taxa de corrosão tornou a aumentar, indicando uma possível dessorção do filme estabelecido.

### 4.5.4 Quinolona

Quinolonas apresentam a mesma heterociclicidade com ligações duplas das imidazolininas, com a condição de ainda apresentarem um benzil ligado à molécula, aumentando ainda mais a intensidade de sua nuvem eletrônica.

Apesar de apenas um artigo abordar o uso de quinolona, a mesma apresentou eficiência de 97% em meio de CO<sub>2</sub> com salmoura e ácido acético em concentrações de 0,0282 mol/L (GUAN et al., 2016). Mais estudos sobre o uso desta função orgânica seriam de grande valor científico.

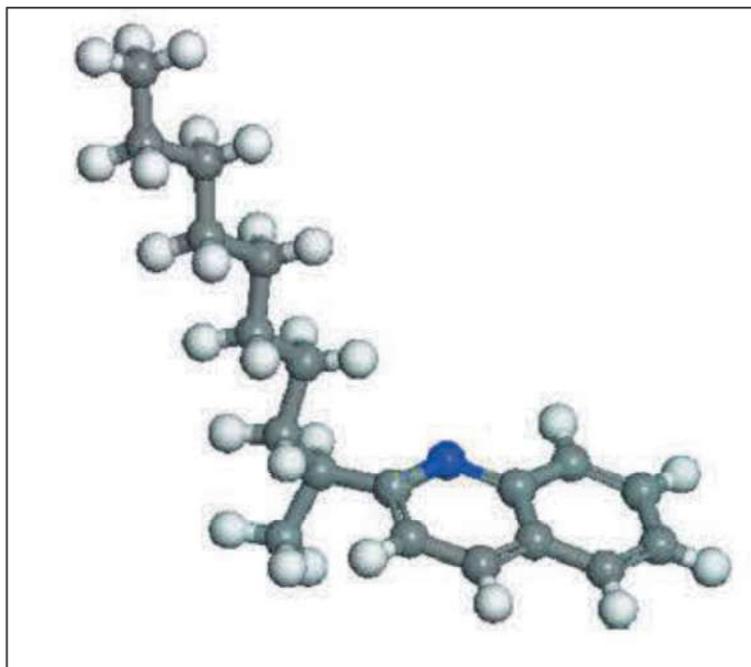


Figura 20 - Estrutura molecular da 2-(1-metil-nonil)-quinolona (C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N). Fonte: (GUAN et al., 2016)

#### 4.5.5 Inibidores de formação de hidrato (Etanol e Monoetilenoglicol)

O uso de inibidores de formação de hidrato é utilizado em abundância em plataformas e refinarias com objetivo de evitar o entupimento de linhas, podendo ocorrer em tubulações de óleo ou de gás. De forma a evitar perdas de carga ou até mesmo o *plug*, etanol ou MEG são adicionados à corrente onde atuam evitando que o filme de hidrato formado se propague. Adição de etanol e MEG tem influência na TLC não como inibidores de corrosão, mas em como eles alteram as propriedades do meio.

Monoetilenoglicol é adicionado em grandes quantidades, sendo o mínimo recomendado entre 40-50%<sub>m/m</sub>, e nessas condições ele se mostra ineficiente para a TLC, apesar de reduzir consideravelmente a taxa de condensação, conforme indicado na Figura 21, onde de Freitas et al. (2021) utilizaram uma concentração de 72%<sub>m/m</sub>. Guo et al. (2016) avaliaram que em quantidades de 90%<sub>m/m</sub> o MEG mostrou-se eficiente como inibidor de corrosão interna, onde, além de reduzir a quantidade de condensado, a concentração de MEG no produto formado é de

até 53%<sub>m/m</sub>, mas em quantidades de 70%<sub>m/m</sub> na fase líquida a ação inibidora ainda era ineficiente.

Etanol possui uma pressão de vapor superior a água e apresenta maior volatilidade, portanto ele tende a evaporar primeiro. De Freitas et al. (2021) avaliaram o condensado formado em experimento com 40%<sub>v/v</sub> em etanol e encontraram que sua composição era de aproximadamente 70%<sub>m/m</sub> do álcool. Devido a menor concentração de água no produto formado, a reação de conversão do CO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fica prejudicada, resultando em um meio menos corrosivo do que o teste branco.

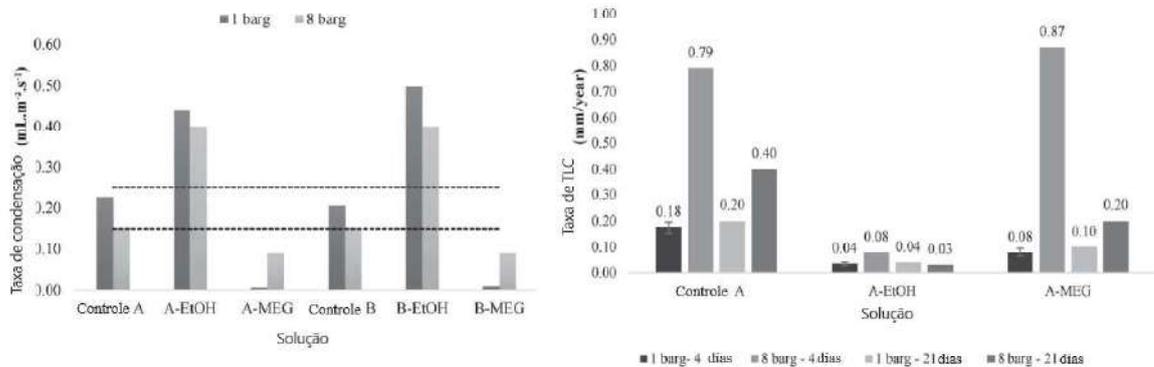


Figura 21 - Taxas de condensação e de TLC. Adaptado de (DE FREITAS et al., 2021)

## 5 CONCLUSÕES

A TLC é um tema reconhecido há pouco tempo e a produção científica começou a estabelecer um sutil embalo apenas na última década. Há bastante conteúdo sobre o mecanismo em que a corrosão *top of line* ocorre, a influência do CO<sub>2</sub> e dos ácidos orgânicos voláteis, mas alguns pontos ainda estão abertos, podendo resultar em temas para trabalhos futuros, como:

- A utilização do aço carbono como corpo de prova na totalidade das publicações avaliadas permite que novos estudos sejam realizados com outras ligas conviventes com a corrosão interna em escoamento multifásico, como as de aço inoxidável AISI 304/304L e AISI 316/316L.
- Apesar da adição de ácido acético ter sido abordada em 22 dos 72 experimentos identificados na literatura, a eficiência do inibidor em função do pH não foi avaliada em nenhum dos trabalhos. Trabalhos futuros identificando eventuais protonações das moléculas orgânicas e perda de eficiência de inibidores em pH mais alcalino são objetivos de interesse.
- Uma carência existente no estudo dos inibidores é a interação com H<sub>2</sub>S. Plataformas de petróleo e refinarias tem cada vez mais sido projetadas para trabalho com gases com alto teor de enxofre, e os resultados visualizados neste trabalho não mostraram acompanhamento desta tendência. Apesar das dificuldades operacionais envolvendo experimentos com H<sub>2</sub>S, experimentos futuros podem utilizar deste meio corrosivo para identificar se a adsorção das moléculas de inibidor acontece antes da oxidação do ferro pelos íons HS<sup>-</sup>.
- Os inibidores de adsorção são os mais utilizados e foram vistos em 78% dos experimentos avaliados. O uso de inibidores anódicos pode ser avaliado com maior ênfase em trabalhos futuros.
- Longos períodos de aplicação é um ponto que foi abordado apenas no trabalho de Peng & Zeng (2015) onde bateladas de 7 e 30 dias de uma mesma patente de inibidor, nas mesmas condições físicas e concentração, apresentaram eficiências de 80% e 6% respectivamente. Pesquisas sobre a perda das propriedades inibitórias em longo prazo e rotina de reaplicação recomendada são sugestões de temas para trabalhos futuros.

Outro ponto de interesse quanto a TLC é sobre corrosão localizada. A TLC é predominantemente uniforme, contudo, *pites* foram relatados em diversos artigos. Sendo assim, apesar de existirem inibidores com elevada eficiência, o processo corrosivo em *pites* é passivo

de ocorrer. Verificações internas periódicas das linhas, através de técnicas não intrusivas, são necessárias e não devem ser abolidas apenas porque há o emprego de inibidor de corrosão.

No que diz respeito aos inibidores de corrosão, os principais resultados encontrados foram:

- A TOFA/DETA imidazolina revelou-se como um produto de pesquisa recorrente e com resultados muito satisfatórios. Seu mecanismo de atuação onde um sítio com densidade eletrônica tem facilidade na adsorção junto ao metal, enquanto outro sítio repele a aproximação de agentes oxidantes pode ser replicado para outras moléculas similares, como no caso da quinolona. Contudo, sua interação com contaminantes óleos e H<sub>2</sub>S ainda não está bem descrita na literatura.
- Inibidores a base de amina, mas sem uma ramificação apolar mostraram-se pouco eficazes, mesmo para uma imidazolina com forte poder de adsorção como a 2-fenil-2-imidazolina.
- Inibidores tiocompostos apresentaram elevada eficiência em presença de gás doce, mas com queda drástica de eficiência em meios contendo gases azedos ou com fase líquida apolar.
- Inibidores de formação de hidrato não são inibidores de corrosão interna. Embora a adição de etanol tenha apresentado redução significativa na taxa de corrosão do aço carbono, sua viabilidade em tubulações de forma geral não aparenta ser alcançável, uma vez que é necessária uma concentração maior de 40% em volume na fase líquida.

Por fim, há de se notar que não houve nenhuma menção a inibidores verdes na literatura especializada em TLC, indo na contramão de pesquisas mais recentes (inclusive em outras áreas relacionadas a inibidores de corrosão) e aos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da ONU para 2030. Sendo assim, a pesquisa de inibidores verdes para a TLC pode ser considerada como uma prioridade para trabalhos futuros.

## 6 REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, G. N. e B. (ANP), Ministério de Minas e Energia (MME), Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Pré-Sal Petróleo SA (PPSA), & Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). (2020). Study on the Use of Pre-Salt Natural Gas.

Ajayi, F. O. (2015). MITIGATING CORROSION RISKS IN OIL AND GAS EQUIPMENT BY ELECTROCHEMICAL PROTECTION: TOP OF THE LINE CORROSION

Ajayi, F. O., & Lyon, S. (2023). Mitigation of top- and bottom-of-the-line CO<sub>2</sub> corrosion in the presence of acetic acid (II): Inhibition using azole derivatives. *Materials and Corrosion*, 74(8), 1208–1216. <https://doi.org/10.1002/maco.202313773>. Ref [36]

Alberta Energy Regulator. (2013). Report 2013-B: Pipeline Performance in Alberta 1990-2012.

Askari, M. (2022). Development of a novel setup for in-situ electrochemical assessment of top of the line corrosion (TLC) and its smart inhibition under simulated conditions. *Process Safety and Environmental Protection*, 160, 887–899. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.037>. Ref [28]

Belarbi, Z., Farelas, F., Singer, M., & Nešić, S. (2016). Role of amines in the mitigation of CO<sub>2</sub> top of the line corrosion. *Corrosion*, 72(10), 1300–1310. <https://doi.org/10.5006/2121>. Ref [45]

Belarbi, Z., Farelas, F., Young, D., Singer, M., & Nestic, S. (2018). *Effect of Operating Parameters on the Inhibition Efficacy of Decanethiol*. Ref [40]

Belarbi, Z., Vu, T. N., Farelas, F., Young, D., Singer, M., & Nešić, S. (2017). Thiols as volatile corrosion inhibitors for top-of-the-line corrosion. *Corrosion*, 73(7), 892–899. <https://doi.org/10.5006/2385>. Ref [41]

Canto, C., Brown, B., & Nešić, S. (2011). *Integrity of Corrosion Inhibitor Films in Multiphase Flow*. Ref [34]

Carvalho, S. S. de. (2019). CORROSÃO NA GERATRIZ SUPERIOR DO DUTO (“TOP OF LINE CORROSION-TLC”) UMA NOVA ABORDAGEM SOBRE PRINCIPAIS MECANISMOS.

Dahl, E., Corneliussen, S., Couput, J.-P., Dykesteen, E., Frøysa, K.-E., Malde, E., Moestue, H., Moksnes, P. O., Scheers, L., & Tunheim, H. (2005). HANDBOOK OF MULTIPHASE FLOW METERING (Revision 2). Norwegian Society for Oil and Gas Measurement (NFOGM). [www.nfogn.no](http://www.nfogn.no).

Dariva, C., & Galio, A. (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In *Developments in Corrosion Protection*. InTech. <https://doi.org/10.5772/57255>

de Freitas, D. S., Gonçalves, I. L. M., & Vaz, G. L. (2021). The effect of ethanol added to the natural gas stream on the top of line corrosion: An approach on vapor phase condensation and carbonic acid generation yield. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 96. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104297>. Ref [37]

Gentil, V. (2011). *Corrosão* (LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Ed.; 6.ed.)  
Guan, X., Zhang, D., Zhang, J., Wang, J., Jin, Y., & Zhang, J. (2016). Electrochemical and Molecular Dynamics Evaluation on Inhibition Performance of 2-(1-Methyl-Nonyl)-Quinoline. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(8), 1140–1151. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1083868>. Ref [42]

Gunaltun, Y., Pou, T. E., Singer, M., Duret, C., & Espitalier, S. (2010). *LABORATORY TESTING OF VOLATILE CORROSION INHIBITORS*. Ref [35]

Guo, S., Farelas, F., & Singer, M. (2016). *Effect of Monoethylene Glycol on Sweet Top-of-Line Corrosion*. Ref [44]

He, Y., Wang, X., Young, D., Mohamed-Said, M., Ren, S., & Singer, M. (2023). Electrochemical Study of Corrosion Inhibition of Carbon Steel During Oil/Water Intermittent Wetting. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(11), 111502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad09f6>. Ref [25]

Hinkson, D., Zhang, Z., Singer, M., & Nešić, S. (2010). Chemical Composition and Corrosiveness of the Condensate in Top-of-the-Line Corrosion. *Corrosion*, 66.

Jauseau, N., Farelas, F., Singer, M., & Nešić, S. (2018). Investigation of the role of droplet transport in mitigating top of the line corrosion. *Corrosion*, 74(8), 873–885. <https://doi.org/10.5006/2764>. Ref [30]

Jevremović, I., Debeljković, A., Singer, M., Achour, M., Nešić, S., & Miskovic-Stankovic, V. (2012). A mixture of dicyclohexylamine and oleylamine as a corrosion inhibitor for mild steel in NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub> under both continual immersion and top of the line corrosion. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(8), 1047–1061. <https://doi.org/10.2298/JSC120222058J>. Ref [48]

Jevremovic, I., Miskovic-Stankovic, V. B., Achour, M., Blumer, D., Baugh, T., Singer, M., & Nestic, S. (2012). *A Novel Method to Mitigate the Top of the Line Corrosion in Wet Gas Pipelines by Corrosion Inhibitor within a Foam Matrix*. Ref [49]

Jevremović, I., Singer, M., Achour, M., Miskovic-Stankovic, V., & Nešić, S. (2015). Evaluation of a novel top-of-the-line corrosion (TLC) mitigation method in a large-scale flow loop. *Corrosion*, 71(3), 389–397. <https://doi.org/10.5006/1317>. Ref [46]

Kumar, A. (2023). Perspectives of Flow Assurance Problems in Oil and Gas Production: A Mini-review. In *Energy and Fuels* (Vol. 37, Issue 12, pp. 8142–8159). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00843>

Mansoori, H., Mirzaee, R., Esmaeilzadeh, F., Vojood, A., & Dowrani, A. S. (2017). Pitting corrosion failure analysis of a wet gas pipeline. *Engineering Failure Analysis*, 82, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.08.012>. Ref [31]

Miksic, B. A., Shen, M., Furman, A., Kharshan, R., & Whited, T. (2013). Vapor Corrosion Inhibitors for Top-of-the-Line Corrosion. In *NACE International* (Vol. 52, Issue 8). Ref [33]

Neshati, J., Saremi, M., & Mashhadi, G. (2023). A new approach in top-of-line corrosion studies in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S environment. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 58(8), 723–733. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2250156>. Ref [38]

Nešić, S. (2007). Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. In *Corrosion Science* (Vol. 49, Issue 12, pp. 4308–4338). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>

Ning, J., Zheng, Y., Brown, B., Young, D., & Nestic, S. (2015). Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. Nace International Conference & Expo.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). (n.d.). Hydrogen Sulfide Hazards. Retrieved April 2, 2024, from <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide/hazards>

Peng, S., Zeng, Z. (2015). An experimental study on the internal corrosion of a subsea multiphase pipeline. *Petroleum*, 1(1), 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.04.003>. Ref [32]

PETROBRAS. (2023). Pre-Sal, 2023. Disponível em [petrobras.com.br/pre-sal](http://petrobras.com.br/pre-sal). Acesso em: 05 out. 2023.

Pinto, A. C. C., Vaz, C. E. M., Branco, C. C. M., & Ribeiro, J. (2014). An evaluation of large capacity processing units for ultra deep water and high GOR oil fields. Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference, 3, 2052–2057. <https://doi.org/10.4043/25274-ms>

Ramachandran, S. (2017). Corrosion inhibitors - advancements in testing. In Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission (pp. 455–469). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00019-X>

Ramachandran, S. (2017). Corrosion inhibitors-advancements in testing. In Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission (pp. 455–469). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00019-X>

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *CORROSION AND CORROSION CONTROL An Introduction to Corrosion Science and Engineering FOURTH EDITION* (4th ed.)

Rozi, F., Mohebbi, H., Ismail, M. C., Kakooei, S., Ahmadi, M., Aghasadeghi, A., & Aghasadeghi, A. (2018). Laboratory investigation on the condensation and corrosion rates of top of line corrosion in carbon steel: a case study from pipeline transporting wet gas in elevated temperature. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 53(6), 444–448. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1499169>. Ref [39]

Santos, B. A. F., Serenario, M. E. D., Souza, R. C., Oliveira, J. R., Vaz, G. L., Gomes, J. A. C. P., & Bueno, A. H. S. (2021). The electrolyte renewal effect on the corrosion mechanisms of API X65 carbon steel under sweet and sour environments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108347>

Shaposhnikov, N., Golubev, I., Khorobrov, S. v., Kolotiy, A. I., Ioffe, A. v., & Revyakin, V. A. (2022). Autoclave modeling of corrosion processes occurring in a gas pipeline during transportation of an unprepared multiphase medium containing CO<sub>2</sub>. *Journal of Mining Institute*, 258, 915–923. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.92>. Ref [27]

Shevlyakov, F. B., & Latypov, O. R. (2023). The stability constant of the protective film of corrosion inhibitors. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 12(3), 825–841. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-2>. Ref [26]

Singer, M., Al-Khamis, J., & Nesic, S. (2013). Experimental study of sour top-of-the-line corrosion using a novel experimental setup. *Corrosion*, 69(6), 624–638. <https://doi.org/10.5006/0738E>

Sintoorahat, P., Wairatpanich, A., Chimam, S., Mongkholkhajornsilp, D., & Kang, C. (2008). *PERFORMANCE OF CORROSION INHIBITORS AT HIGH CO<sub>2</sub> PRESSURES*. <http://www.asme.org/ab> Ref [29]

Tanupabrungsun, T., Young, D., Brown, B., & Nešić, S. (2012). Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel Valid up to 250°C. Nace International Conference & Expo.

Thomson, H., Mccall, M., Stephens, A., Simpson, C. M. E., Ray, J., Frigo, D. M., & Graham, G. M. (2016). *Development of New Laboratory Test Methods for Measuring Top of the Line Corrosion and Assessing Corrosion Inhibitor Performance*. Ref [43]

United States Department of Transportation. PHMSA – Pipeline and Hazardous Material Safety Administration, 2004 - 2023. Disponível em [phmsa.dot.gov](http://phmsa.dot.gov). Acesso em: 05 out. 2023.

Wang, Z. M., & Zhang, J. (2016). Corrosion of multiphase flow pipelines: The impact of crude oil. In *Corrosion Reviews* (Vol. 34, Issues 1–2, pp. 17–40). Walter de Gruyter GmbH. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0053>

Xu, X. T., Xu, H. W., Cui, Y. F., Li, W., Wang, Y., & Zhang, X. Y. (2022). Molecular dynamics study of three amino acids as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution. *Journal of Molecular Modeling*, 28(3). <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05038-6>

Xu, X. T., Xu, H. W., Li, W., Wang, Y., & Zhang, X. Y. (2022). A combined quantum chemical, molecular dynamics and Monto Carlo study of three amino acids as corroison inhibitors for aluminum in NaCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 345. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117010>

Yotapan, N., Sriplai, N., Ruengsangtongkul, S., & Sombatmankhong, K. (2024). Imidazoline As a Volatile Corrosion Inhibitor for Mitigation of Top- and Bottom-of-the-Line CO<sub>2</sub> Corrosion in Carbon Steel Pipelines. *Langmuir*, 40(23), 11888–11902. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03827>. Ref [47]