

ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM MEIOS ÁCIDOS – FORMULAÇÃO
PARA MISTURAS DE ÁCIDOS ACÉTICO, FÓRMICO E FLUORÍDRICO

Anderson da Silva Coelho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Dr. Denise Souza de Freitas, Ph.D.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2005

COELHO, ANDERSON DA SILVA

Estudo de Inibidores de Corrosão em Meios Ácidos – Formulação para Misturas de Ácidos Acético, Fórmico e Fluorídrico [Rio de Janeiro] 2005

VIII, 87p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Inibidores de Corrosão
2. Acidificação de Poço de Petróleo
3. Álcool Propargílico
4. 1,3 – dibutiltiouréia

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Meus Pais

Almir e Odilea

A minha Avó

Maria Lélia

Aos meus irmãos

Almir, Cristóvão, Manoel e Maria Helena

AGRADECIMENTOS

Aos Professores José Antônio Ponciano Gomes e Lúcio Sathler pela orientação precisa, sugestões e discussões que muito contribuíram para a realização desta tese.

A Poland Química, empresa que proporcionou a realização deste trabalho em parceria com a universidade, contribuindo através de suporte técnico e também me proporcionado obtenção de valioso conhecimento tecnológico que muito influenciou no direcionamento deste trabalho.

Ao Engenheiro Flávio Dias de Moraes e ao Químico Alexandre Pereira, ambos da Petrobrás, pelas informações fornecidas que muito contribuíram para o direcionamento deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Corrosão Alecir e Flávio pela colaboração prestada.

Aos coordenadores do Centro de Tecnologia Aplicada da Poland Química Roberta, André, Marcelo Hilário e Simone pela amizade e colaboração prestada.

A todos os amigos do Laboratório de Corrosão e da Poland Química pela ajuda e incentivo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM MEIOS ÁCIDOS – FORMULAÇÃO
PARA MISTURAS DE ÁCIDOS ACÉTICO, FÓRMICO E FLUORÍDRICO

Anderson da Silva Coelho

Abril/2005

Orientador: José Antônio Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Substâncias como álcool propargílico, 1,3 - dibutiltiouréia e dibenzilsulfóxido foram testados, separadamente na concentração de 2% e misturados com formaldeído (2% da substância + 0,6% de formaldeído), por meio de ensaio de perda de massa, realizados a 80°C, a fim de avaliar as respectivas atuações como inibidores de corrosão dos aços 13%Cr, 22%Cr e P110 em mistura de ácidos acético (5% p/v), fórmico (7% p/v) e fluorídrico (1% p/v), utilizada em processos de acidificação de poços de petróleo. Os resultados obtidos mostraram que a dibutiltiouréia e a mistura de dibutiltiouréia com formaldeído foram os únicos sistemas que reduziram as taxas de corrosão dos três materiais estudados para valores abaixo de 200mpy (5mm/ano). Os sistemas dibutiltiouréia e mistura de dibutiltiouréia e formaldeído foram avaliados também por meio de ensaios eletroquímicos de polarização e impedância eletroquímica. Os resultados confirmaram as eficiências dos sistemas testados e permitiram avaliar alguns aspectos básicos do processo corrosivo.

Abstract of Thesis to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF CORROSION INHIBITORS IN ACID MEDIA – COMPOSITION FOR
ACETIC, FORMIC AND HYDROFLUORIC ACIDIC MIXTURES

Anderson da Silva Coelho

April/2005

Advisor: José Antônio Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Substances like propargyl alcohol, 1.3-dibutyl-thiourea and dibenzyl sulfoxide were tested alone, at the concentration equal to 2%, and mixed with formaldehyde (2% of the substance + 0,6% of formaldehyde) by means of mass loss tests, at 80°C. The objective was to evaluate the potential of the substances to inhibit the corrosion of API P110 carbon-steel, martensitic 13%Cr stainless steel and 22%Cr duplex stainless steel in 5% wt of acetic acid, 5% wt of formic acid and 1% wt of hydrofluoric acid, used in oil well acidizing operations. The results showed that the 1.3-dibutyl-thiourea and the mixture of 1.3-dibutyl-thiourea and formaldehyde were able to reduce the corrosion rate of the three studied materials to values below 200mpy (5mm/year). The systems composed of 1.3-dibutyl-thiourea and the mixture of 1.3-dibutyl-thiourea and formaldehyde were also evaluated by means of electrochemical tests. The results of polarization and electrochemical impedance confirm the efficiencies of the tested systems and allowed investigate some basic aspects of the corrosion process.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	Página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1- Estimulação Ácida	3
II.2- Acidificação de Matriz	4
II.3- Poços Petrolíferos	7
II.3.1- Poços Horizontais	7
II.3.2- Poços Injetores e Poços Produtores	9
II.4- Materiais Metálicos	11
II.4.1- Aços-carbono	11
II.4.2- Aços-liga	13
II.4.3- Aços Inoxidáveis	14
II.4.3.1- Aços Martensíticos	15
II.4.3.2- Aços Ferríticos	15
II.4.3.3- Aços Austeníticos	16
II.4.3.4- Aços Austeno-Ferríticos ou Duplex	16
II.4.4- Aço API P110	17
II.5- Inibidores de Corrosão	17
II.5.1- Classificação dos Inibidores	18
II.5.2- Inibidores em Meios Ácidos	19
II.5.3- Inibidores de Corrosão para Misturas de Ácidos Acético, Fórmico e Fluorídrico	19
II.6- Revisão sobre métodos experimentais	27
II.6.1- Curvas de Polarização	27

II.6.2- Impedância Eletroquímica	30
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E METODOLOGIA	33
III.1- Materiais Metálicos	33
III.2- Reagentes Químicos	36
III.3- Métodos Experimentais	38
III.3.1- Ensaio de Perda de Massa	38
III.3.2- Ensaio de Polarização	41
III.3.3- Ensaio de Impedância Eletroquímica	42
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS	44
IV.1- Ensaio de Perda de Massa	44
IV.2- Ensaio de Polarização	51
IV.2.1- Ensaio de Polarização sem Inibidores, a 25, 50 e 80°C	52
IV.2.2- Ensaio de Polarização com Inibidores a 80°C	59
IV.2.2- Ensaio de Impedância Eletroquímica, a 80°C	66
CAPÍTULO V	
DISCUSSÃO	72
CAPÍTULO VI	
CONCLUSÕES	83
CAPÍTULO VII	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os problemas de corrosão são freqüentes nas mais variadas atividades como, por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos históricos [1].

Uma das alternativas para controlar a corrosão é o emprego de substâncias chamadas de inibidores de corrosão. Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão [1].

A indústria petrolífera é um dos setores que mais utiliza inibidores de corrosão [2]. Um bom exemplo é o processo de produção de óleo cru, no qual inibidores são usados para proteger os materiais metálicos dos circuitos de injeção e das colunas de produção. No processo de produção de óleo cru, soluções ácidas, corrosivas, são empregadas nas operações de acidificação com o objetivo de estimular e recuperar a produção através do aumento da permeabilidade da formação rochosa produtora.

Dentre os fluidos de acidificação, aqueles contendo ácido clorídrico são os mais utilizados. Contudo, também merecem destaque as misturas de ácido clorídrico e ácido fluorídrico, os ácidos orgânicos e as misturas de ácidos orgânicos e ácido fluorídrico.

Um significativo número de trabalhos, envolvendo inibidores de corrosão para ácido clorídrico como meio de acidificação já foram realizados. Contudo, para os demais fluidos de acidificação, já citados, essa quantidade de trabalhos é bem inferior. Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento de algumas substâncias como potenciais inibidores de corrosão dos aços 13%Cr, 22%Cr e P110 em presença de uma mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico. As misturas aqui avaliadas já foram testadas em trabalhos anteriores em presença de ácido clorídrico e misturas de ácido clorídrico e fluorídrico, para inibição do processo corrosivo dos mesmos materiais.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- ESTIMULAÇÃO ÁCIDA

As formações geológicas portadoras de hidrocarbonetos geralmente perdem sua capacidade de produção devido a uma redução na porosidade e permeabilidade da formação rochosa. Isto ocorre devido ao crescimento de depósitos nos poros e canais da rocha produtora, restringindo o livre fluxo de gás ou óleo [2].

As companhias de exploração de petróleo têm investido enormemente no aumento do índice de produtividade e a técnica de estimulação tem sido normalmente empregada com a finalidade de recuperar os níveis originais de produção.

Denomina-se estimulação de uma rocha reservatório a qualquer operação ou intervenção realizada em uma jazida portadora de hidrocarbonetos, de forma a aumentar a sua permeabilidade, facilitando o escoamento do fluido da rocha para o poço [3].

As operações de estimulação podem ser classificadas em três categorias: fraturamento hidráulico, fraturamento ácido e acidificação de matriz.

II.2- ACIDIFICAÇÃO DE MATRIZ

A acidificação de matriz é uma técnica relativamente simples, sendo um dos métodos de custo mais baixo para aumentar a produtividade do poço e melhorar a recuperação de hidrocarbonetos [4].

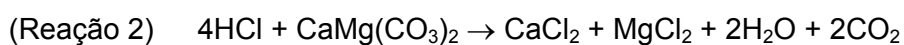
A acidificação de matriz, realizada através da injeção de uma solução ácida dentro da formação, a uma pressão abaixo da pressão de fratura, tem o objetivo de dissolver os depósitos nos poros e canais da rocha produtora e assim, aumentar a permeabilidade ao redor do poço [2, 4].

A técnica é indicada para regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço, pois raios de aplicação muito grandes implicariam na necessidade da utilização de volumes de ácido também muito grandes o que tornaria o processo inviável economicamente.

Muitos sistemas diferentes de acidificação foram desenvolvidos para aplicações específicas. Em geral, os três motivos principais para esses desenvolvimentos tem sido: (1) o desejo de retardar as reações entre ácido e mineral de modo a obter taxas de penetração maiores, (2) o desejo de fazer os ácidos menos agressivos às tubulações, cabeças de poço e telas, e (3) o desejo de evitar a ocorrência de reações indesejadas que poderiam resultar em danos à formação. Algumas aproximações utilizadas para “retardar o ácido” incluem a utilização de soluções tamponadas ou sistemas orgânicos, ácido fluobórico e misturas de ésteres e fluoretos para gerar ácido fluorídrico “in situ” por hidrólise térmica [4].

Em relação à escolha do ácido a ser utilizado, esta dependerá da composição mineralógica da rocha. No caso de formações carbonáticas, pode-se utilizar ácido

clorídrico (ácido mineral), ácido acético e fórmico (ácidos orgânicos), ácido sulfônico e cloroacético (ácidos em pó). O ácido clorídrico é o mais usado, principalmente em rochas com alto teor de carbonato (maior que 20%), na forma de solução com concentração entre 15 e 28% p/v [5]. Nesse caso, a dissolução da rocha se dá pela reação entre o ácido clorídrico e a calcita (reação 1) e a dolomita (reação 2) que gera produtos solúveis em água [2, 4, 5].

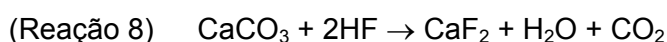
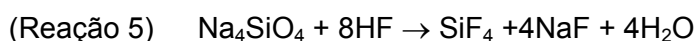
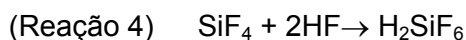
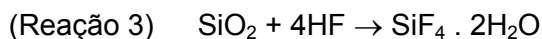


Os ácidos orgânicos podem ser usados para remover substâncias específicas, tendo ainda a vantagem de serem menos corrosivos que o ácido clorídrico, o que os tornam mais indicados para situações onde as perdas por corrosão possuem papel de destaque. Contudo, por serem ácidos mais fracos necessitam de maior tempo de contato com a formação rochosa. Os ácidos em pó, devido ao seu alto custo, têm aplicação limitada [5].

A eficiência da acidificação de matriz com ácido orgânico varia com fatores como a temperatura do poço. Em temperaturas baixas, comuns a poços profundos como os da Bacia de Campos, o desempenho de algumas formulações de ácidos orgânicos não é tão bom quanto o desempenho das mesmas formulações em poços menos profundos de temperaturas maiores. Nos poços de temperaturas mais baixas as formulações orgânicas necessitam de um período de tempo consideravelmente maior para que as reações entre os ácidos e os minerais presentes na rocha ocorram.

Nas formações rochosas com silicatos, a mistura ácido clorídrico – ácido fluorídrico (*mud acid inorgânico*), na concentração de 12%p/v de HCl e 3%p/v de HF é

a mais indicada. Neste caso, pode ocorrer dissolução da sílica (reações 3 e 4), silicatos (reações 5, 6 e 7), calcita (reação 8) e dolomita (reação 9) [2, 5].



As reações ácidas entre o ácido fluorídrico e argilas, feldspatos e dolomitas podem gerar precipitados que podem causar entupimento da formação [6]. Por esse motivo, os projetos de acidificação que utilizam misturas de ácidos clorídrico e fluorídrico são elaborados com o objetivo de prevenir tais reações.

A prática usual é realizar primeiramente uma injeção de ácido clorídrico na formação para dissolver minerais carbonatos associados. O objetivo desta primeira etapa é remover os carbonatos para evitar que reajam com ácido fluorídrico, gerando fluoreto de cálcio que precipitaria com facilidade, podendo causar o entupimento da formação [6].

Em seguida, injeta-se a mistura dos ácidos clorídrico e fluorídrico (*mud acid inorgânico*) e, por último, injeta-se na formação ácido clorídrico fraco, hidrocarboneto ou cloreto de amônio. A injeção de hidrocarboneto ou cloreto de amônio tem o objetivo de deslocar os produtos da reação para longe da região do poço em que a

precipitação poderia ocorrer e, de evitar, assim, que novos problemas sejam acarretados nesta etapa.

Com o objetivo de minimizar os problemas de corrosão que poderiam ser gerados pelo uso do ácido clorídrico, misturas de ácido acético, fórmico e fluorídrico vêm sendo utilizadas para estimulação de rochas contendo silicatos. As misturas de ácidos orgânicos com ácido fluorídrico (*mud acid orgânicos*), podem, assim como as misturas dos ácidos clorídrico e fluorídrico, causar problemas de precipitação e entupimento do poço, necessitando, desse modo, de um procedimento de acidificação mais cuidadoso como aquele descrito anteriormente para mistura de ácidos clorídrico e fluorídrico.

II.3- POÇOS PETROLÍFEROS

II.3.1- POÇOS HORIZONTAIS

Poço é uma perfuração realizada na rocha com o objetivo de extrair óleo e/ou gás contido em uma acumulação sub-superficial. Os poços petrolíferos podem ser divididos, conforme mostrado na figura II.1, em poços verticais, poços direcionais e poços horizontais.

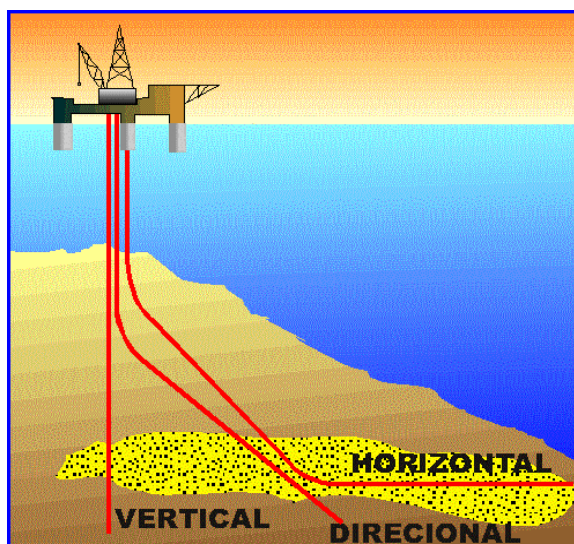


Figura II.1: Esquema de um poço vertical, um poço direcional e um poço horizontal

Atualmente, com o objetivo de aumentar a produtividade, muitos poços petrolíferos a serem perfurados são planejados para serem horizontais [7].

Uma série de razões tem contribuído para o aumento, em todo mundo, do número de poços horizontais perfurados. Tais poços, além de permitir o aumento das vazões de produção e da recuperação total das reservas, podem reduzir o número de plataformas ou poços necessários para desenvolver um dado reservatório e quando aplicados corretamente, evitar a produção indesejada de água ou gás, conservar áreas ambientalmente sensíveis e reduzir os custos de estimulação [8].

O projeto das tubulações de produção dos poços horizontais requer, algumas vezes, a utilização de diferentes ligas de metalurgia nobre a fim de conferir propriedades mecânicas específicas e resistência à corrosão. Na parte horizontal do poço, por exemplo, telas de contenção de areia são fabricadas com aço inoxidável austenítico 316 e a coluna do tubo é feita de aço 13%Cr [7]. As telas de aço 316 previnem a produção de areia e o tubo de aço 13%Cr, devido a sua resistência mecânica, previne o colapso da formação. As partes restantes da linha de produção

freqüentemente apresentam componentes feitos com os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr, uma variação desse mesmo aço denominada super 13Cr e aço inoxidável austeno-ferrítico 22%Cr. Adicionalmente, razões muito específicas podem levar ao uso de aços de baixa liga, como aço N80, na tubulação de produção. Desse modo, num mesmo poço, pode-se ter presente diferentes equipamentos feitos com aços de especificação N80, 13%Cr, super 13Cr, 22%Cr e 316.

II.3.2- POÇOS INJETORES E POÇOS PRODUTORES

Além da classificação em verticais, direcionais e horizontais, os poços petrolíferos também podem ser divididos em poços de injeção e poços de produção.

Os poços de injeção, projetados a partir de estudos minuciosos sobre o reservatório, são aqueles pelos quais fluidos adequados são injetados com o objetivo de auxiliar na produção de petróleo que, por sua vez, escoará do reservatório através do poço produtor.

Na Bacia de Campos, devido à natureza do petróleo existente, que freqüentemente gera gás carbônico, existe a necessidade, em boa parte dos casos, de que os componentes das tubulações de poços injetores e produtores sejam feitos de ligas metálicas de metalurgia nobre.

Assim, ligas como aços inoxidáveis 13%Cr e super 13Cr e 22%Cr são utilizadas nas partes dos poços em que o gás carbônico é gerado, principalmente na parte horizontal de poços produtores, enquanto que ligas como aço N80 e API P110, consideradas menos nobres, são empregadas nas regiões em que o gás não está presente.

Em relação à estimulação ácida, nos poços injetores o meio ácido é apenas injetado, podendo permanecer em seu interior, não sendo necessário o seu retorno. Já no caso de um poço produtor, o ácido injetado permanece em contato com a formação e depois é removido do poço, retornando pelas tubulações. Desse modo, num poço produtor a solução ácida permanece em contato com as tubulações por um período de tempo maior, podendo causar corrosão mais acentuada dos materiais metálicos presentes nas tubulações.

Outro fator a ser considerado, no que diz respeito a corrosão dos poços petrolíferos, reside no fato de que nos poços horizontais, devido às características específicas (normalmente são mais compridos que os poços verticais e direcionais), o tempo de exposição dos metais aos ácidos é muito maior que no caso dos poços verticais [7]. O tempo de exposição sendo maior pode acarretar corrosão mais acentuada das ligas metálicas presentes nas tubulações.

Nos poços produtores, que podem ser projetados para serem horizontais, utilizam-se fluidos a base de ácido orgânico para estimulação, por serem potencialmente menos agressivos no que se refere à corrosão, podendo ser essa corrosão inibida com maior eficiência. A utilização de formulações a base de ácidos orgânicos tem então como objetivo amenizar os problemas gerados pela corrosão, que certamente seriam mais acentuados se formulações de ácidos inorgânicos fossem utilizadas.

Estima-se que num período de 5 a 6 anos 20% dos poços produtores apresentem problemas com relação a danos de formação (entupimentos dos poros e canais da rocha produtora) que levam à diminuição das taxas de produção, sendo necessário, então, empregar técnicas de estimulação ácida, como acidificação de matriz, para recuperação da produtividade. A magnitude deste problema, apesar de

não ser considerada como de maior gravidade, por ser previsto ao longo da vida útil de um poço produtor, tem grande importância econômica para as empresas de exploração e de produção de petróleo, levando-se em consideração os elevados valores associados do produto final.

A fim de dinamizar a produção de poços produtores, em especial poços horizontais, formulações de ácidos orgânicos têm sido testadas com o objetivo de obter fluidos de acidificação cada vez mais eficientes, que possibilitem a desejada recuperação da produtividade, levando, num intervalo de tempo menor, à recuperação de taxas de produção tão elevadas quanto àquelas que seriam obtidas caso a estimulação por ácidos inorgânicos fosse adotada. Entretanto, para que as novas formulações sejam usadas, é necessário avaliar previamente o comportamento dos metais das tubulações quanto à corrosão, quando em contato com as formulações de ácidos orgânicos, e propor inibidores de corrosão mais adequados para proteção das ligas metálicas em questão.

Neste trabalho, objetivou-se estudar o comportamento, em relação à corrosão, de algumas ligas presentes nas tubulações de poços produtores com mistura de ácidos acético (5% p/v), fórmico (7% p/v) e fluorídrico (1% p/v), avaliando-se o comportamento de substâncias ativas a serem empregadas como potenciais inibidores de corrosão para esse meio ácido orgânico.

II.4- MATERIAIS METÁLICOS

II.4.1- AÇOS-CARBONO

Aço-carbono é um aço fabricado sem a adição proposital de elementos de liga. Este aço contém, além do ferro, apenas o carbono e os quatro elementos residuais

(manganês, silício, fósforo e enxofre) sempre encontrados nos aços e que permanecem em sua composição durante o processo de fabricação [9].

Os aços-carbono podem ser classificados conforme sua percentagem de carbono e dureza em aço extradoce, aço doce, aço meio duro, aço duro e aço extraduro.

O aço extradoce, que possui teor de carbono inferior a 0,15%, representa junto com o aço doce, que possui teor de carbono entre 0,15 e 0,30%, os aços estruturais.

Os aços do tipo meio duro possuem teor de carbono entre 0,30 e 0,50%. Esses aços são geralmente temperados e revenidos para peças estruturais de alta sollicitação mecânica.

Os aços do tipo duro e extraduro são aços para ferramentas de corte e outras aplicações. Eles possuem teores de carbono nas faixas de 0,50 a 1,40% (aço duro) e 1,40 a 2,0% (aço extraduro).

Aços-carbono podem ser classificados também somente pelo seu teor de carbono em aços de baixo carbono, aços de médio carbono e aços de alto carbono.

Os aços de baixo carbono, que possuem a percentagem de carbono entre 0,10 e 0,30%, apresentam como características principais, baixa resistência mecânica, baixa dureza, alta tenacidade e alta ductibilidade.

Os aços de médio carbono possuem a percentagem de carbono entre 0,30 e 0,85% e apresentam resistência mecânica e dureza médias e tenacidade e ductibilidade baixas.

Os aços de alto carbono são aqueles que possuem a percentagem de carbono mais alta, entre 0,85 e 1,50%. Esses aços apresentam grande resistência mecânica, grande dureza e pouco ductibilidade.

II.4.2- AÇOS-LIGA

Aço-liga é um aço que contém quantidades suficientes de elementos químicos adicionados a ele para modificar as propriedades de um aço carbono simples. Nestes aços, em que o carbono é o “elemento de liga” (elemento que confere as propriedades mecânicas da liga), outros elementos químicos como cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, manganês, silício e cobre podem ser adicionados em porcentagens elevadas para conferir propriedades específicas como, aumento e melhor distribuição das propriedades mecânicas, melhor resistência da liga à corrosão e à abrasão [9].

Os aços-liga podem ser classificados de acordo da quantidade de elementos de liga presentes nos aços em aços de baixa liga e aços de alta liga.

Os aços de baixa liga são aqueles que possuem menos de 10% de elementos de liga. Eles possuem menor resistência mecânica e tenacidade entre os aços liga.

Aços de alta liga, que apresentam na composição mais de 10% de elementos de liga, são aços especiais com melhores propriedades mecânicas, dureza e resistência à corrosão, como por exemplo, os inoxidáveis, os resistentes ao calor e os resistentes à abrasão.

II.4.3- AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são aqueles que possuem grande resistência à corrosão devida, principalmente, à presença de cromo na composição do aço. O cromo, junto com outros metais, forma, nesses aços, uma camada fina e aderente de óxido insolúvel que inibe o processo de corrosão.

Apesar de concentrações de cromo entre 1 e 11% aumentarem progressivamente a resistência à corrosão, são as concentrações a partir de 13% que tornam os aços resistentes à oxidação em ambientes mais agressivos, como, meio ácidos fortemente oxidantes, meios contendo cloretos e meios contendo fluoretos, que poderiam, facilmente, levar à dissolução do filme protetor caso a concentração de cromo fosse inferior a 13% [5, 10].

Além do cromo, outros elementos como níquel, molibdênio, nióbio, titânio e cobre podem ser adicionados aos aços para atenuar a influência dos fatores nocivos, que induzem a corrosão, ou mesmo melhorar as propriedades mecânicas do aço. Teores de cromo iguais ou maiores que 24% podem ser adicionados para conferir resistência à corrosão em temperaturas elevadas [5, 9, 10].

Dependendo dos teores de cromo, níquel e carbono, os aços inoxidáveis podem adquirir microestruturas diferentes, tornando-se martensíticos, ferríticos, austeníticos ou austeno-ferríticos [5, 9]. Assim como a composição química, a microestrutura do aço tem papel importante no seu comportamento em relação à corrosão.

II.4.3.1- AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Fabricados a partir do resfriamento rápido da austenita, que lhes confere boa resistência mecânica, os aços martensíticos são resistentes à corrosão em meios não atmosféricos, como álcoois, óleos, éteres e outros, podendo perder a camada de passivação em meios alcalinos.

Além disso, os aços inoxidáveis martensíticos, que possuem estrutura tetragonal de corpo centrado, contendo de 11,5 a 18% de cromo e 0,08 a 1,1% de carbono, possuem elevada resistência mecânica, baixo custo e conformabilidade plástica limitada a frio, sendo, portanto, ideais para as aplicações que necessitem de moderada resistência à corrosão e alta dureza [5, 9]. Como exemplo de aço martensítico pode-se citar o aço inoxidável 13%Cr.

II.4.3.2- AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

São aços não endurecidos por tratamento térmico que possuem estrutura ferrítica estabilizada pelo cromo. A ferrita, que pode conter quantidades de cromo entre 15 e 30% e de carbono em torno de 0,12%, apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, sendo magnética [5, 9].

Ainda, os aços ferríticos possuem pouca resistência mecânica, menor ductilidade e tenacidade, em comparação com os austeníticos, e apresentam dificuldades nos processos de soldagem. Eles são, em geral, mais resistentes à corrosão que os aços inoxidáveis martensíticos, altamente resistentes à corrosão líquida, à oxidação em altas temperaturas, à corrosão sob tensão e à formação de pites.

II.4.3.3- AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

São aços não magnéticos que apresentam alta ductilidade, alta dureza, baixa condutividade térmica em comparação com os aços-carbono, e estrutura austenítica.

A austenita, por sua vez, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada estabilizada pela presença de níquel e carbono, podendo conter de 16 a 26% de cromo e de 6 a 22% de níquel [5, 9].

Os aços austeníticos são mais resistentes ao calor, aos meios ácidos inorgânicos, à formação de pites, ao ácido sulfúrico e a ácidos orgânicos a quente. Eles são indicados para meios bem corrosivos e para utilização em altas temperaturas.

II.4.3.4- AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENO-FERRÍTICOS OU DUPLEX

São aços inoxidáveis, com baixo teor de carbono, que possuem estrutura austeno-ferrítica, ou seja, contendo aproximadamente a mesma proporção das fases ferrita e austenita [5, 9].

O aço inoxidável dúplex possui resistência mecânica superior em relação aos aços austeníticos e ferríticos, e, também, melhor soldabilidade e resistência a corrosão, principalmente a corrosão por pites, devido a adições de molibdênio, nitrogênio e ao elevado teor de cromo [5, 9].

Além disso, possuem melhor resistência à corrosão sob tensão e maior limite de escoamento que os austeníticos e maior tenacidade e ductilidade que os ferríticos. Um exemplo de aço inoxidável dúplex é o aço 22%Cr utilizado neste trabalho.

III.4.4- AÇO API P110

O aço API P110 é um aço que apresenta em sua composição química além de carbono, manganês e silício (elementos presentes nos aços-carbono), elementos como cromo, boro e molibdênio. Devido à presença de outros elementos além do carbono, manganês e silício em sua composição, o aço API P110 não é classificado como aço-carbono, podendo ser denominado como aço micro-ligado ou, ainda, como aço ao boro.

O aço API P110 possui estrutura martensítica revenida, teores de carbono em torno de 0,25%, cromo entre 0,32 e 0,33%, boro em torno de 0,0025%, manganês em torno de 1%, molibdênio entre 0,06 e 0,07%, silício em torno de 0,2%, titânio em torno de 0,04%, além quantidades residuais de fósforo e enxofre.

O aço API P110 é um aço de propriedades mecânicas altas, apresentando como características principais, resistência à tração mínima de 125.000psi e limite de escoamento de 110.000psi a 140.000psi.

II.5- INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando adicionada em concentrações adequadas ao meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão [1].

II.5.1- CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES

Existem diferentes classificações para inibidores de corrosão, sendo as mais citadas, aquelas baseadas na composição química e aquelas baseadas no comportamento.

Segundo a composição, os inibidores podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos, e quanto ao comportamento, podem ser divididos em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção.

Os inibidores anódicos são aqueles que atuam suprimindo as reações anódicas. Eles, geralmente, reagem com produtos de corrosão inicialmente formados gerando um filme aderente e insolúvel, na superfície do metal, que eleva o potencial de corrosão para valores mais nobres.

Inibidores catódicos são substâncias que atuam sobre as reações catódicas, reduzindo o fluxo de elétrons nessas regiões e levando o potencial do metal para valores mais negativos.

Os inibidores catódicos podem atuar em soluções ácidas, retardando a difusão de íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio, e em soluções neutras, proporcionando a formação de um filme insolúvel sobre a região catódica.

Inibidores mistos são aqueles formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, que possuem um efeito sinérgico com a formação de um filme protetor tanto nas regiões anódicas quanto nas catódicas.

Inibidores de adsorção são inibidores que formam películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas da superfície do metal.

Os inibidores de adsorção são, geralmente, compostos orgânicos com características polares, contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Como exemplo, pode-se citar as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos [2, 5].

II.5.2- INIBIDORES EM MEIOS ÁCIDOS

Para meios contendo eletrólitos ácidos, recomenda-se a utilização de inibidores de adsorção.

A eficiência dos inibidores de adsorção em meio ácido está diretamente relacionada com a sua capacidade de formar e manter um filme sobre a superfície metálica, sendo determinada por fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e a composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, que podem afetar o número de moléculas adsorvidas na superfície metálica [5, 10].

II.5.3- INIBIDORES DE CORROSÃO PARA MISTURAS DE ÁCIDO ACÉTICO, FÓRMICO E FLUORÍDRICO

Os ácidos acético, fórmico e fluorídrico podem ser considerados ácidos fracos. O ácido fluorídrico é o mais forte e perigoso do grupo, podendo causar além dos problemas de corrosão também graves queimaduras. O ácido fluorídrico requer grande cuidado em relação ao manuseio, sendo por esse motivo substituído no campo petrolífero pelo bifluoreto de amônio que adicionado ao fluido ácido irá produzir HF "in situ".

A quantidade de trabalhos realizados com o objetivo de avaliar substâncias que inibem a corrosão provocada por ácidos orgânicos é bem inferior à quantidade de trabalhos que avaliam inibidores para ácidos inorgânicos. Contudo, segundo SCHMITT [11], o ácido fluorídrico pode ser inibido com os mesmos compostos utilizados para o ácido clorídrico, sendo o sulfóxido de benzila, o di-*o*-toliltiourea e o benzotriazol, entre outros, indicados para as soluções contendo concentrações de ácido fluorídrico entre 0,5 e 10% p/v.

De acordo com TRABANELLI [12], a presença de cromo como elemento de liga exerce uma influência negativa na resistência à corrosão de aços com baixos teores desse elemento em soluções de ácido fluorídrico. Assim, o cromo nos aços com baixos teores de cromo, aumenta a taxa de dissolução das ligas no ácido fluorídrico com mais intensidade do que em outros ácidos não oxidantes.

Ainda segundo TRABANELLI, os melhores inibidores para aço-carbono e aços de baixa liga, em ácido fluorídrico, são compostos orgânicos contendo enxofre com um par de elétrons livres, sendo o dibenzilsulfóxido o mais aconselhado pelo fato de estimular pouco a difusão e a permeabilidade do hidrogênio no metal.

WALKER et al [13] avaliaram o efeito de inibidores contendo álcoois acetilênicos e compostos de antimônio em ácido clorídrico 15%p/v e mistura de ácido clorídrico e fluorídrico, contendo respectivamente 15 e 3% p/v de HCl e HF. O estudo realizado em altas temperaturas mostrou que, com concentrações adequadas do inibidor e do composto de antimônio, a inibição da corrosão de aços 13%Cr e 22%Cr pode ser obtida com êxito.

DOMINGOS [2] estudou o comportamento de 38 substâncias, de diferentes funções químicas, como potenciais inibidores de corrosão para aço AISI 1006 em solução de ácido clorídrico 15% p/v contendo 20% v/v de etanol, a 65°C. Os resultados

dos ensaios de perda de massa realizados com concentrações de inibidor de 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} M e duração de 4 horas mostraram que o álcool propargílico, a dibutiltiouréia e a amina terciária acarretaram consideráveis reduções da perda de massa do aço-carbono, sendo o álcool propargílico a substância mais eficiente.

DOMINGOS [2] avaliou também a influência que o etanol, adicionado à solução de HCl 15%, exercia sobre eficiência de inibição do álcool propargílico, da dibutiltiouréia e da amina terciária. Foi observado que quantidades crescentes de etanol reduzem a eficiência de proteção dos três inibidores. A autora sugeriu que a diminuição na eficiência de inibidores de adsorção catiônicos como o álcool propargílico poderia estar relacionada à redução da quantidade de cloreto disponível em solução causada pela diminuição da dissociação do ácido clorídrico que ocorre à medida que a água é substituída pelo etanol. O resultados obtidos pela autora podem ser resumidos na tabela II.1 a seguir.

Tabela II.1- Resultados dos ensaios de perda de massa do aço AISI 1006 nas soluções de HCl 15% + Etanol (0 a 40%) + inibidor (10^{-3} a 10^{-1} M), a 65°C. Duração do ensaio: 4 horas [2].

INIBIDOR	CONCENTRAÇÃO (moles/L)	CONCENTRAÇÃO DE ETANOL							
		0%		10%		20%		40%	
		TAXA DE CORROSÃO (mg/cm ²)	EFICIENCIA (%)	TAXA DE CORROSÃO (mg/cm ²)	EFICIENCIA (%)	TAXA DE CORROSÃO (mg/cm ²)	EFICIENCIA (%)	TAXA DE CORROSÃO (mg/cm ²)	EFICIENCIA (%)
-	-	332,8	-	333,8	-	317,2	-	358	-
Amina terciária	$1,0 \times 10^{-1}$	34,3	90	42,4	87	68,5	78	73,2	79
	$1,0 \times 10^{-2}$	43,0	87	61,5	81	81,5	73	102	71
	$1,0 \times 10^{-3}$	60,2	82	80,7	76	94,0	70	354,7	nula
Álcool propargílico	$1,0 \times 10^{-1}$	0,5	99	0,9	99	1,8	99,7	2,0	99,4
	$1,0 \times 10^{-2}$	8,4	97	22,0	93	40,0	87	77,0	79
	$1,0 \times 10^{-3}$	253	nula	283	nula	310	nula	335,0	nula
Dibutiltiouréia	$1,0 \times 10^{-1}$	5,0	98	4,3	98	8,0	97	22,1	93
	$1,0 \times 10^{-2}$	10,4	96	14,8	95	28,0	91	67,4	81
	$1,0 \times 10^{-3}$	124,1	62	297,5	nula	300	nula	337,5	nula

OLIVEIRA [10] estudou, por meio de ensaios de perda de massa, a 80°C, o comportamento do álcool propargílico, dibutiltiouréia e suas respectivas misturas, como potenciais inibidores de corrosão do aço API P110, e dos aços inoxidáveis 13%Cr e 22%Cr, em soluções de ácido clorídrico 15%. Os resultados obtidos, apresentados na tabela II.2, mostraram que o álcool propargílico foi eficiente na inibição da corrosão dos aços P110 e 13%Cr, aços martensíticos, e a dibutiltiouréia foi eficiente para o aço austeno-ferrítico 22%Cr. Entre as misturas testadas, aquela contendo 1,8% de álcool propargílico, 0,2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído apresentou o melhor resultado, ficando as taxas de corrosão dos aços abaixo de 200mpy.

O desempenho da mistura de álcool propargílico, dibutiltiouréia e formaldeído, confirmado pelos ensaios de polarização anódica e catódica e impedância eletroquímica foi avaliado também com a variação da temperatura. A autora observou que a mistura de substâncias tem diminuição do desempenho com o aumento da temperatura.

Ainda segundo OLIVEIRA [10], compostos sulfurados como mercaptanas, tioéteres, sulfóxidos e tiouréia, freqüentemente encontrados em inibidores comerciais para uso em ácido clorídrico, podem ser perigosos devido ao processo de decomposição que gera H_2S . O H_2S pode promover penetração de hidrogênio no aço fragilizando-o. O formaldeído é uma substância que, por reagir com o hidrogênio, formando metanol, é muito recomendada para uso com inibidores de corrosão contendo enxofre para prevenir a fragilização.

Tabela II.2: Valores de taxa de corrosão obtidos por OLIVEIRA [10].

MEIOS	MATERIAIS METÁLICOS								
	22Cr			13Cr			P110		
	Taxa de Corrosão		Eficiência (%)	Taxa de Corrosão		Eficiência (%)	Taxa de Corrosão		Eficiência (%)
	mm/ano	mpy		mm/ano	mpy		mm/ano	mpy	
Branco	943	37158	Nula	1908	75126	Nula	291	11652	Nula
1- Álcool Propargílico 2%	81,1	3195	91,40	3,4	134	99,82	2,4	94	99,19
2- Dibutiltiouréia 2%	2,5	97	99,73	42,8	1685	97,75	22,1	867	92,55
3- Dibenzilsulfóxido 2%	23,1	909	97,55	38,9	1530	97,96	27,8	1095	90,60
4- Álcool Propargílico 1% + Dibutiltiouréia 1%	1,5	59	99,84	20,3	1599	97,87	12,4	978	91,60
5- Álcool Propargílico 1% + Dibutiltiouréia 1% + Formaldeído 0,3%	1,9	73	99,80	18,1	713	99,05	11,9	466	96,00
6- Álcool Propargílico 0,5% + Dibutiltiouréia 1,5% + Formaldeído 0,3%	2,5	98	99,73	17,8	699	99,06	9,8	384	96,70
7- Álcool Propargílico 1,5% + Dibutiltiouréia 0,5% + Formaldeído 0,3%	0,8	32	99,91	10,9	431	99,42	7,2	285	97,55
8- Álcool Propargílico 1,5% + Dibutiltiouréia 0,5% + Formaldeído 0,6%	0,6	26	99,93	9,6	376	99,49	2,3	90	99,22
9- Álcool Propargílico 1,75% + Dibutiltiouréia 0,25% + Formaldeído 0,6%	2,2	86	99,76	10,3	271	99,63	2,4	93	99,20
10- Álcool Propargílico 1,8% + Dibutiltiouréia 0,2% + Formaldeído 0,6%	3,2	125	99,66	4,8	190	99,74	3,2	127	98,91
11- Álcool Propargílico 2% + Formaldeído 0,6%	115	4555	87,74	1,9	78	99,89	2,6	103	99,11
12- Dibutiltiouréia 2% + Formaldeído 0,6%	3,9	157	99,57	20,6	812	98,91	12,4	490	95,79

■ Os dados com marcação são resultados dentro do limite de aceitação estabelecido pela Petrobrás em 200mpy, segundo JOIA et al [7].

MONGENTHALER [14] avaliou a corrosividade de uma mistura gasta de ácidos clorídrico e fluorídrico em relação aos aços 22Cr, super 13Cr e N80 com e sem inibidores de corrosão.

Os resultados obtidos mostraram que a mistura de ácidos clorídrico e fluorídrico formada pela reação de 7,5% de HCl e 1,5% de HF com minerais de sílica e argila foi muito corrosiva para os aços de baixa liga, aços inoxidáveis e aços duplex. Contudo com a utilização de inibidores de corrosão recomendados por companhias de serviço, as taxas de corrosão de todos os aços a 190°F foram reduzidas, sendo que as dos aços N80 e super 13Cr foram reduzidas para níveis aceitáveis, enquanto que a do aço duplex não foi. Entretanto, os pesquisadores não divulgaram no trabalho quais eram as substâncias presentes nos inibidores das companhias de serviço e assim, esse artigo não pôde contribuir para seleção de potenciais inibidores corrosão para misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

MACK [15] realizou um estudo de laboratório para avaliar a inibição da corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos 13Cr, super 13Cr e 15Cr expostos a misturas de 7,5% p/v de HCl e 1,5% p/v de HF (solução mud acid de força média) sob faixas de temperaturas de 210 e 250°F (99 e 121°C).

Dos pacotes de inibidores testados, por meio da adição dos mesmos a misturas de ácidos frescos ou gastos, aqueles que continham um ou mais dos seguintes componentes; álcoois alifáticos, diois, triois e álcoois acetilênicos como o álcool propargílico, sais inorgânicos como iodetos e outros haletos, apresentaram melhores resultados quanto à inibição da corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos quando adicionados em quantidades adequadas.

MACK [15] verificou também que os aços 15Cr e super 13Cr foram mais difíceis de inibir que o 13Cr e explicou tal fato mencionando que os aços 15Cr e super 13Cr se tornam passivos sob larga faixa de pH e assim, no meio estudado, mistura de HCl e HF estão mais propensos a sofrer corrosão localizada.

SANTANA et al. [16] avaliaram um inibidor de corrosão comercial chamado CI 11 em condições ácidas (mistura contendo 10% p/v de ácido acético e 1,5% p/v de HF), faixa de temperatura de 168 e 198°C e aços 13Cr e 22Cr. O inibidor que continha em sua composição sal quaternário de piridinium, tiouréia, isopropanol e fenol aquil oxalato teve sua eficiência avaliada por meio de medidas de perda de massa e por microscopia óptica.

Na temperatura de 188°C e na concentração de 2% o inibidor C11 inibiu a corrosão dos aços testados, sendo que a perda de massa do aço 22Cr foi menor que a do aço 13Cr como pode ser observado nas figuras II.1 e II.2. A diferença nos resultados foi justificada pelos autores com base no fato do aço 22Cr possuir maior teor dos elementos cromo e molibdênio que proporcionam aos aços maior resistência à corrosão.

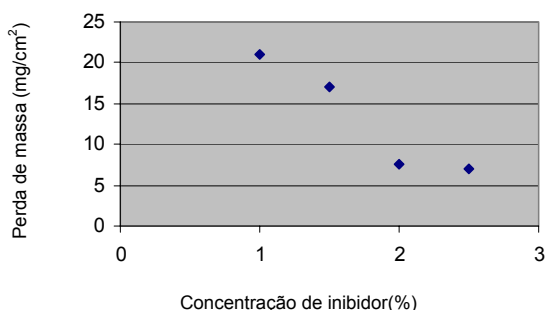


Figura II.2- Perda de massa (mg/cm²) x concentração de inibidor (%) CI-11 em solução de CH₃COOH 10% e HF 1,5% a 188°C para o aço 13Cr [16]

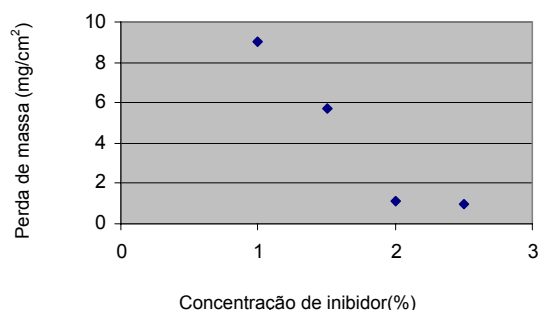


Figura II.3- Perda de massa (mg/cm²) x concentração de inibidor (%) CI-11 em solução de CH₃COOH 10% e HF 1,5% a 188°C para o aço 22Cr [16]

O trabalho de SANTANA et al. foi uma contribuição importante para elaboração desta dissertação uma vez que possibilitou indicar algumas substâncias que poderiam também inibir a corrosão dos aços 13Cr e 22Cr em misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

WALKER et al [13] em sua revisão sobre a inibição ácida de ligas de alta resistência à corrosão como aços 13Cr e 22Cr mencionou dados obtidos na avaliação de inibidores para misturas de ácidos orgânicos.

Em relação à utilização de ácidos orgânicos, WALKER et al. avaliaram o comportamento dos aços 13Cr e 22Cr frente aos ácidos acético (10% p/v) e fórmico (10% p/v) contendo certos inibidores de corrosão, cujos nomes não foram divulgados, destinados à inibição de aços de baixa liga. Os aços testados apresentaram alta resistência à corrosão da mistura ácida contendo inibidores, sendo que o aço 22Cr foi mais resistente que o aço 13Cr e que o ácido fórmico se mostrou mais corrosivo que o ácido acético.

WALKER et al. [13] avaliaram também o efeito da adição do ácido fluorídrico a mistura de ácidos acético e fórmico e verificou que o HF aumentou a corrosividade dos ácidos, porém que os inibidores de corrosão utilizados continuaram reduzindo as taxas de corrosão para níveis aceitáveis.

II.6- REVISÃO SOBRE MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.6.1- CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização permitem avaliar o comportamento que um material assume quando em uma dada solução, sob uma determinada temperatura, é submetido a perturbações, aumento ou diminuição de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada [17].

A representação dos dados obtidos num gráfico de potencial contra logaritmo da densidade de corrente fornece a curva de polarização. As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo dos comportamentos dos materiais frente à corrosão, um exemplo é utilização das curvas na avaliação do desempenho de inibidores de corrosão [17].

Numa curva de polarização é possível observar os comportamentos que um material pode assumir durante polarizações anódicas ou catódicas, realizadas sob diferentes condições.

Os comportamentos mais comuns que um material pode apresentar na polarização anódica são: dissolução ativa, passivação e corrosão por pite.

As curvas de polarização anódicas podem possibilitar também a observação de parâmetros importantes como o potencial de corrosão de um material (E_c), o potencial e a densidade de corrente de passivação (E_{crit} e i_{crit}) e o potencial de pite (E_{pite}). Quanto menor i_{crit} e E_{crit} mais facilmente o metal pode se passivar e quanto mais elevado o E_{pite} , maior o domínio de passivação do metal.

A figura III.3 mostra uma curva potencial x corrente em que o metal apresentaria dissolução ativa, passivação e ataque por pites, em função do potencial do eletrodo.

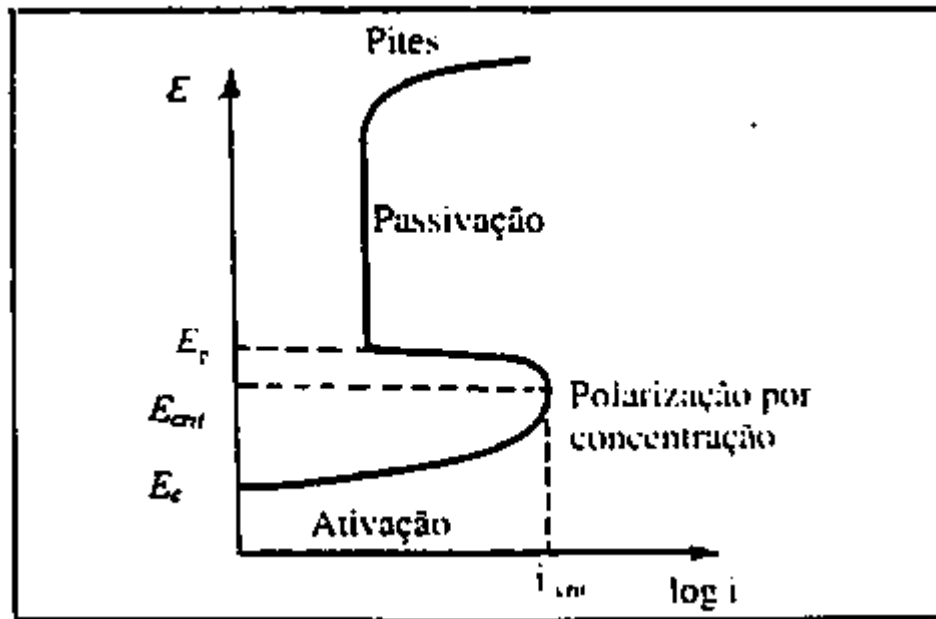


Figura II.4 - Curva de polarização anódica [5]

Em relação ao desempenho de um inibidor, pode-se verificar se uma substância favorece ou não a inibição do processo corrosivo a partir da observação do potencial de corrosão e da comparação dos valores da densidade de corrente obtidas nas polarizações com e sem inibidor.

Na parte catódica, em meios fortemente ácidos como aquele avaliado no presente trabalho, normalmente ocorre reação de redução de H^+ que ocasiona desprendimento de hidrogênio. O hidrogênio sobre a superfície metálica pode penetrar no metal podendo causar fragilização do material e corrosão por fresta.

Para evitar o problema da corrosão devida à penetração de hidrogênio, uma alternativa é a utilização de aditivos como o formaldeído que é indicado principalmente para o caso em que se utiliza inibidores de corrosão a base de enxofre, considerados os principais responsáveis pela corrosão devido ao desprendimento de hidrogênio.

II.6.2- IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A impedância eletroquímica é uma técnica não estacionária que emprega sinais de pequena amplitude para perturbar um determinado potencial ou uma determinada corrente aplicada num sistema eletroquímico. A utilização de sinais de pequena amplitude permite uma análise linear dos resultados que são fornecidos na forma senoidal, podendo diferir do sinal aplicado em fase e amplitude [17]. A impedância pode então ser definida, como a medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE e a resposta em variação de corrente ΔI .

A impedância $Z(\omega)$ da interface eletroquímica é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares quanto em coordenadas cartesianas:

$$Z(\omega) = |Z| e^{i\phi} \quad (\text{representação em coordenadas polares})$$

$$Z(\omega) = \text{Re} + j\text{Im} \quad (\text{representação em coordenadas cartesianas})$$

Onde:

$|Z|$ = módulo da impedância

ϕ = diferença de fase entre a perturbação ΔE e a resposta em ΔI

Re = parte real da impedância

Im = parte imaginária da impedância

A impedância pode ser representada por dois tipos de gráficos, o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist (figura III.4) apresenta o componente imaginário da impedância (Im) contra o componente real da impedância (Re), tendo as frequências (ω) como parâmetros. O diagrama de Bode (figura III.5) apresenta os dados do logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) versus logaritmo

da freqüência ($\log \omega$) e valores da diferença de fase (ϕ) versus o logaritmo das freqüências.

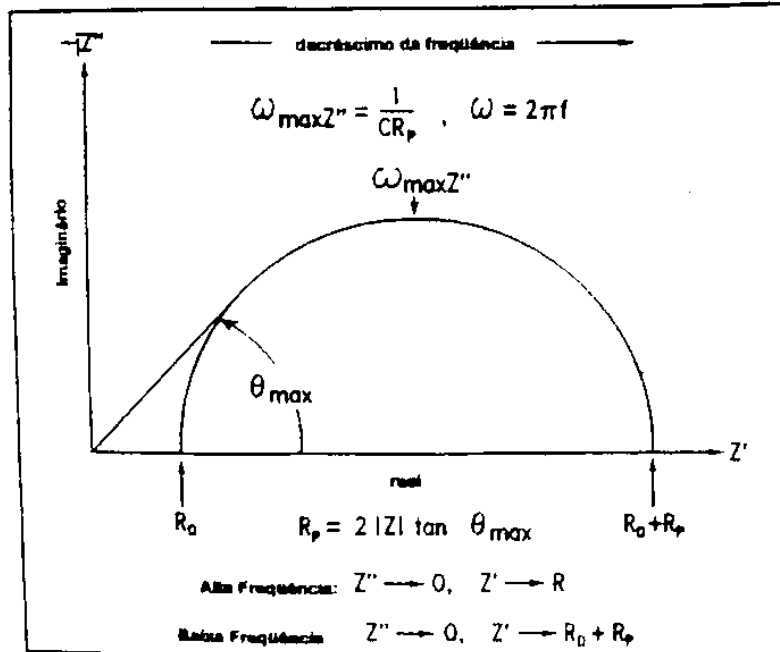


Figura II.5- Diagrama de Nyquist [5]

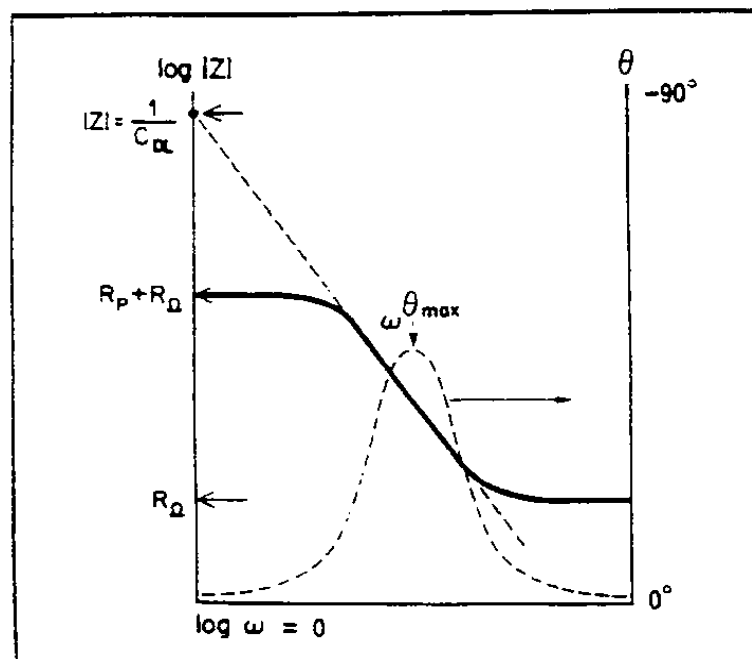


Figura II.6- Diagrama de Bode [5]

Assim como a polarização, a impedância eletroquímica pode ser utilizada no estudo de inibidores de corrosão. O desempenho de uma substância como inibidor num determinado meio, pode ser verificado por meio da construção dos diagramas de Nyquist ou de Bode. Em princípio, assume-se que o mecanismo de corrosão e ou inibição determine o perfil do diagrama de impedância eletroquímica, seja ele, na representação de Nyquist ou de Bode.

Diagramas formados sempre pela mesma seqüência de arcos sugerem a manutenção de um mesmo mecanismo reacional. Nesse caso, embora o módulo de impedância possa variar, o perfil do ângulo de fase em função da freqüência se mantém inalterado. Por outro lado, mudanças de ângulo de fase em função da freqüência sugerem alterações do mecanismo reacional.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais metálicos utilizados e as substâncias avaliadas como inibidores de corrosão para a mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico. Serão descritos, também, os procedimentos experimentais empregados nos ensaios de perda de massa, polarizações anódica e catódica e impedância eletroquímica para avaliação dos inibidores de corrosão.

III.1- MATERIAIS METÁLICOS

Os materiais metálicos utilizados no estudo foram: aço API P110, aço inoxidável 13%Cr e aço inoxidável dúplex 22%Cr. A tabela III.1 apresenta a composição química destes materiais que foi determinada por meio de análise de Espectrometria de Emissão Óptica.

Tabela III.1- Composição química (%p/p) dos aços 22Cr, 13Cr e API P110.

ELEMENTOS	AÇOS		
	P110	13Cr	22Cr
C	0,340	0,228	0,021
Si	0,212	0,309	0,555
P	0,015	0,012	0,021
S	0,008	-	-
Mn	1,07	0,416	0,809
Mo	0,089	0,038	3,24
Ni	0,024	0,22	5,61
Cr	0,366	12,41	22,18
Cu	0,011	0,024	0,166
Ti	0,054	-	0,005
V	0,006	0,049	0,083
Al	0,038	0,005	0,014
Nb	-	-	0,005
Sn	-	-	0,007
Co	-	-	0,042
W	-	0,009	0,027

As amostras do aço foram analisadas por Microscopia Ótica para verificação de suas microestruturas. Para isso as amostras foram lixas com lixas d'água de diferentes granulometrias até a lixa 600 e em seguida foram polidas com alumina 2 μ m. O aço inoxidável 13% Cr foi atacado com ácido pícrico 5%v/v, o aço API P110 com ácido pícrico 3%v/v e o aço inoxidável 22Cr foi atacado com o ácido nítrico 5% v/v, todos os ataques foram realizados à temperatura ambiente. As figuras III.1, III.2 e III.3 mostram as micrografias dos aços utilizados.

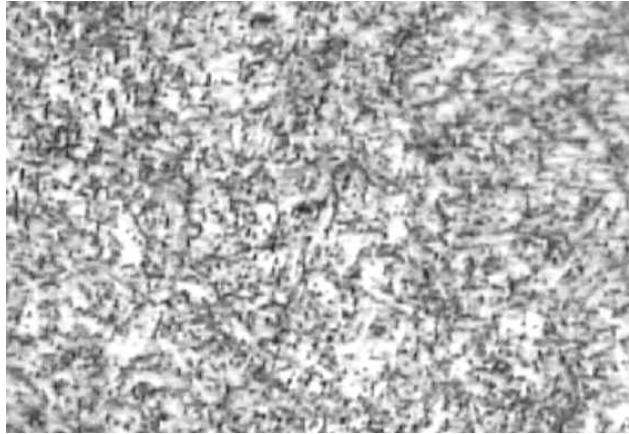


Figura III.1- Micrografia do aço inoxidável 13% Cr. Microestrutura martensítica. Aumento de 500X.

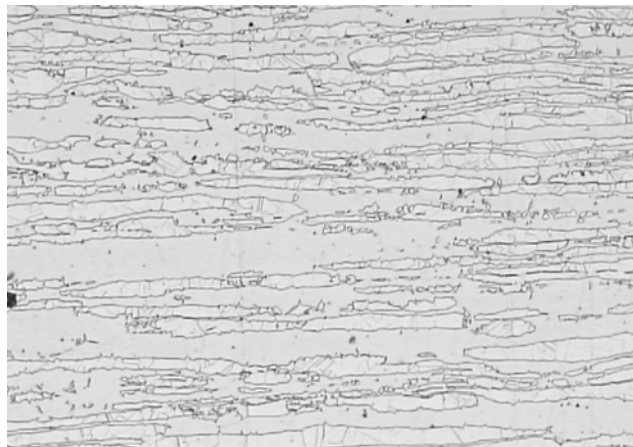


Figura III.2- Micrografia do aço inoxidável dúplex 22%Cr. Microestrutura ferrítica e austenítica. Aumento de 100X.

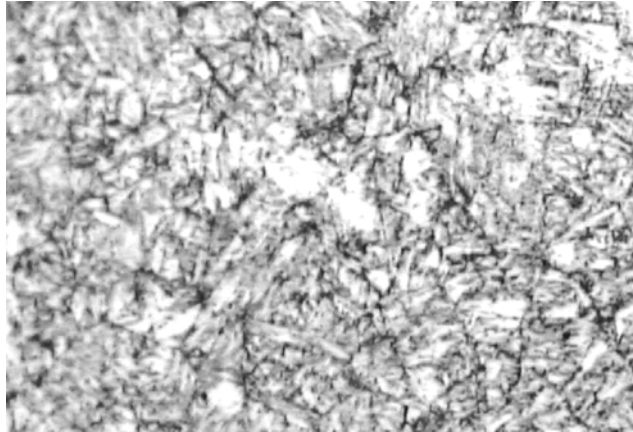


Figura III.3- Micrografia do aço-carbono API P110. Microestrutura martensítica revenida. Aumento de 500X.

III.2- REAGENTES QUÍMICOS

A mistura de ácidos utilizada no trabalho foi preparada com água destilada, ácido acético de pureza analítica (P.A) 99,7% m/m ($d=1,05$ g/mL), ácido fórmico (P.A.) 85% m/m ($d=1,22$ g/mL) e ácido fluorídrico comercial 70% m/m ($d=1,23$ g/mL). As matérias ativas testadas como inibidoras foram as seguintes:

- álcool propargílico (C_3H_4O) P.A.
- 1,3-dibutil-2-tiouréia ($C_9H_{20}N_2S$) P.A.
- dizenzilsulfóxido ($C_{14}H_{14}SO$) P.A.

A concentração total de matéria ativa numa dada composição ácida foi estabelecida em 2% m/v. Esse valor foi definido para inibidores utilizados em processos de acidificação [7].

O formaldeído (CH₂O) P.A. foi utilizado com o objetivo de prevenir a fragilização dos metais que poderia ocorrer devido à utilização de inibidores contendo enxofre, como a dibutiltiouréia e o dizenzilsulfóxido.

A tabela III.2 mostra a relação de matérias ativas e suas respectivas concentrações, adicionadas à solução, formando os diversos meios estudados no ensaios de corrosão.

Tabela III.2- Matérias ativas e concentrações utilizadas na mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

Branco
Meio 1- Álcool Propargílico 2% v/v
Meio 2- Dibutiltiouréia 2% p/v
Meio 3- Sulfóxido de benzila 2% p/v
Meio 4- Álcool Propargílico 2% v/v + Formaldeído 0,6% v/v
Meio 5- Dibutiltiouréia 2% p/v + Formaldeído 0,6% v/v
Meio 6- Sulfóxido de benzila 2% p/v + Formaldeído 0,6% v/v

O pH medido para todos os meios à temperatura de ensaio foi de 0,0.

III.3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.3.1 – ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Para realização dos ensaios de perda de massa foram utilizados corpos-de-prova confeccionados na forma de chapas metálicas com dimensões médias de 25 x 12,5 x 5mm, tendo um furo no centro de 0,30mm de diâmetro.

Os corpos-de-prova foram polidos com lixas d'água de granulação 100, 220, 400 e 600, lavados com água e detergente usando escova de dente, rinsados com água destilada, desengraxados com etanol, secados e pesados ao décimo do miligrama.

Os corpos-de-prova preparados para o teste foram então instalados em autoclaves cilíndricas revestidas de teflon de capacidade de 300mL. Cada material foi ensaiado isoladamente em uma única autoclave. O inibidor, como indicado na tabela III.2, juntamente com a mistura de ácidos, foi adicionado a autoclave, que foi fechada e colocada no interior da estufa previamente aquecida a temperatura de 80°C. Através do sistema de rolos da estufa a agitação do meio nas autoclaves foi mantida continuamente durante o tempo de exposição, que foi de 4 horas.

As figuras a seguir, III.1 (a), (b), (c) mostram respectivamente: (a) a autoclave cilíndrica aberta com seu revestimento e tampa de teflon, (b) a autoclave fechada e (c) a autoclave dentro da estufa de rolos.

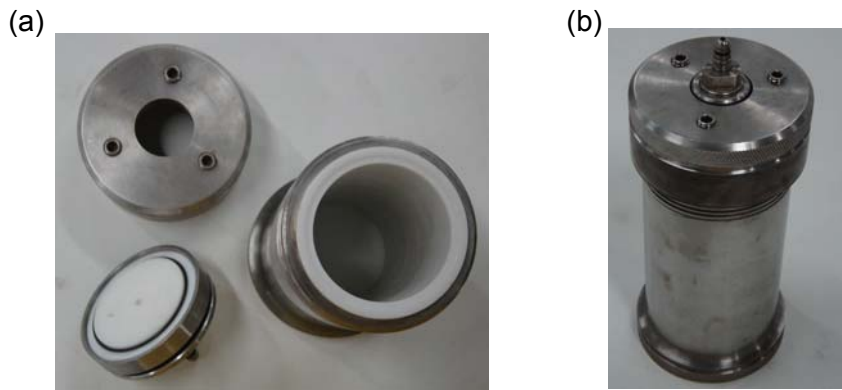


Figura III.1(a)- a autoclave cilíndrica aberta com seu revestimento e tampa de teflon e
Figura III.1(b)- a autoclave fechada.



Figura III.1 (c)- a autoclave dentro da estufa de rolos.

Decorrido o tempo de ensaio, as autoclaves foram abertas após o seu resfriamento em água corrente, sendo os corpos-de-prova lavados, desengraxados, rinsados com água destilada, secados, pesados e inspecionados.

As taxas de corrosão foram calculadas conforme estabelecido na norma ASTM G1-72 [18], ou seja, baseado na área inicial total da superfície do corpo-de-prova e a massa perdida durante o teste, usando a equação (1).

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W) / (A \times t \times d) \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

K = uma constante (para mpy = $3,45 \times 10^6$, para mm/ano = $8,76 \times 10^4$)

W = perda de massa, em g

A = área, em cm^2

t = tempo de exposição, em horas

d = densidade, em g/cm^3

O desempenho de um inibidor de corrosão pode ser medido pela sua eficiência em reduzir a taxa de corrosão, que por sua vez, pode ser calculada utilizando a equação 2:

$$E = \frac{(T_0 - T_i)}{T_0} \times 100\% \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

E = eficiência do inibidor

T_0 = taxa de corrosão sem inibidor

T_i = taxa de corrosão com inibidor

A informação do percentual de proteção pode ter pouco significado, uma vez que mesmo uma eficiência de 99,99% pode ser inaceitável se a taxa de corrosão ultrapassar os valores de aceitação. No presente trabalho adotou-se como limite de aceitação a taxa máxima de 5mm/ano (200 mpy). O valor de 200mpy, segundo JÓIA et al [7], é o limite de aceitação estabelecido pela Petrobrás.

III.3.2- ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

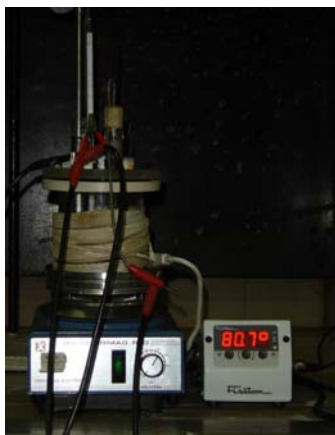
As curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas utilizando um Potenciostato-Galvanostato Omnimetra Modelo PG05, por meio da técnica potenciostática, com variação manual do potencial de 20 em 20 mV. Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro com capacidade de 400mL, contendo a solução de teste termostaticada na temperatura de ensaio por meio de uma fita aquecedora.

Foi utilizado como contra-eletródo um eletródo de platina e como eletródo de referência um eletródo de calomelano saturado. Os corpos-de-prova apresentavam uma área exposta média de $0,9\text{cm}^2$ e as temperaturas de ensaio foram a temperatura ambiente e as de 25, 50 e 80°C . Testes com inibidor foram realizados somente na temperatura de 80°C , pois a dibutiltiouréia não solubilizava na solução ácida em temperaturas mais baixas.

Em relação à preparação dos corpos-de-prova, tais materiais foram, a princípio, submetidos ao mesmo tratamento de preparação realizado para execução dos testes de perda de massa. A seguir, após o polimento com lixas d'água de granulometria 100, 220, 400 e 600, os corpos-de-prova tiveram suas bordas impermeabilizadas com esmalte e, depois de secados, tiveram suas áreas medidas com um paquímetro.

O esquema utilizado para execução dos testes de polarização é apresentado nas figuras III.2 (a) e III.2 (b).

(a)



(b)



Figuras III.2 (a) e (b) – Esquema utilizado para realização dos ensaios de polarização. (a) célula de polarização com fita de aquecimento e eletrodos de teste já adaptados sobre o agitador magnético (vista frontal), (b) sistema descrito anteriormente e a vista frontal do potenciostato.

III.3.3- ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas utilizando um equipamento Solartron modelo SI 1280 e a frequência de trabalho de 100Hz a 10^{-2} Hz, mantendo o eletrodo polarizado no potencial de corrosão. Os ensaios foram realizados na mesma célula de vidro utilizada nos ensaios de polarização, contendo a solução de teste termostaticada na temperatura de ensaio por meio de uma fita aquecedora.

Foi utilizado como contra-eletrodo um eletrodo de platina e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Os corpos-de-prova apresentavam uma área exposta média de $0,9\text{cm}^2$ e a temperatura de ensaio foi a de 80°C .

Em relação à preparação dos corpos-de-prova, tais materiais sofreram a mesma preparação realizada para execução dos ensaios de polarização.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados, primeiramente, os resultados dos ensaios de perda de massa realizados na temperatura de 80°C, que foram utilizados para definição das melhores formulações de inibidores que seriam também avaliadas por meio de ensaios de polarização anódica, catódica e impedância eletroquímica.

Em seguida, serão mostrados os resultados das polarizações anódicas e catódicas e impedância eletroquímica nos meios contendo os inibidores selecionados.

IV.1 – ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa permitiram avaliar quais eram os inibidores que melhor protegiam os materiais contra corrosão e verificar se algum deles possuía a capacidade de inibição para os três aços utilizados, reduzindo as taxas de corrosão para valores aceitáveis, segundo JOIA et al [7], menores que 5mm/ano.

Em relação aos inibidores testados, a princípio se pensou em realizar duas seqüências de testes. Na primeira seqüência se utilizaria como inibidor apenas cada uma das substâncias propostas na concentração de 2% e também uma mistura contendo cada uma das substâncias, também na concentração de 2%, e uma pequena quantidade de formaldeído (0,6%). Nesta primeira etapa seriam realizados 6 ensaios com inibidores para cada um dos aços e também o ensaio em branco dos mesmos materiais. Caso os resultados não fossem satisfatórios, mais ensaios seriam realizados, utilizando misturas de inibidores e formaldeído, a fim de se obter um bom

resultado. Como foram conseguidos bons resultados na primeira seqüência de testes, a segunda seqüência foi considerada desnecessária não sendo assim realizada.

O formaldeído é um aditivo muito indicado para prevenir a fragilização dos metais, que poderia ocorrer devido à utilização de inibidores de corrosão que contêm compostos sulfurados, como a dibutiltiouréia e o sulfóxido de benzila. Compostos sulfurados como mercaptanas, tioéteres, sulfóxidos e tiouréia podem sofrer decomposição formando H_2S , promovendo a penetração de hidrogênio e fragilizando assim o metal. Embora não houvesse necessidade, foi adicionado formaldeído também ao álcool propargílico a fim de se avaliar o comportamento dessa mistura.

As taxas de corrosão, em mm/ano e mpy, bem como a eficiência de proteção dos inibidores, estão indicados na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Resultados de perda de massa nos ensaios a 80°C, de 4 horas de duração.

MEIOS	MATERIAIS METÁLICOS								
	22Cr			13Cr			P110		
	Taxa de Corrosão		Eficiência	Taxa de Corrosão		Eficiência	Taxa de Corrosão		Eficiência
	mm/ano	mpy	%	mm/ano	mpy	%	mm/ano	mpy	%
Branco	6,89	271,27	-	460,95	18147,45	-	492,90	19405,59	-
1- Álcool Propargílico 2%	1,77	69,93	74,21	28,91	1138,16	93,73	38,29	1507,52	92,23
2- Dibutiltiouréia 2%	2,32	91,22	66,37	3,04	119,75	99,34	3,33	131,14	99,32
3- Sulfóxido de benzila 2%	4,17	164,04	39,52	7,58	298,45	98,35	6,28	247,21	98,72
4- Álcool Propargílico 2% + Formaldeído 0,6%	1,55	60,95	77,53	42,44	1670,97	90,79	41,73	1642,92	91,53
5- Dibutiltiouréia 2% + Formaldeído 0,6%	2,32	91,33	66,37	3,02	118,91	99,34	3,01	118,40	99,38
6- Sulfóxido de benzila 2% + Formaldeído 0,6%	3,85	151,61	44,11	12,14	477,98	97,36	6,32	248,71	98,72

■ Taxas de corrosão inferiores a 200mpy (5mm/ano).

Os valores apresentados na tabela IV.1 equivalem à média dos resultados de 3 corpos-de-prova, sendo a variação entre os resultados inferior a 10% da média, conforme recomendado na norma ASTM G31 [19].

As figuras IV.1 e IV.2 representam, em gráfico de barras, as perdas de massa indicadas na tabela anterior.

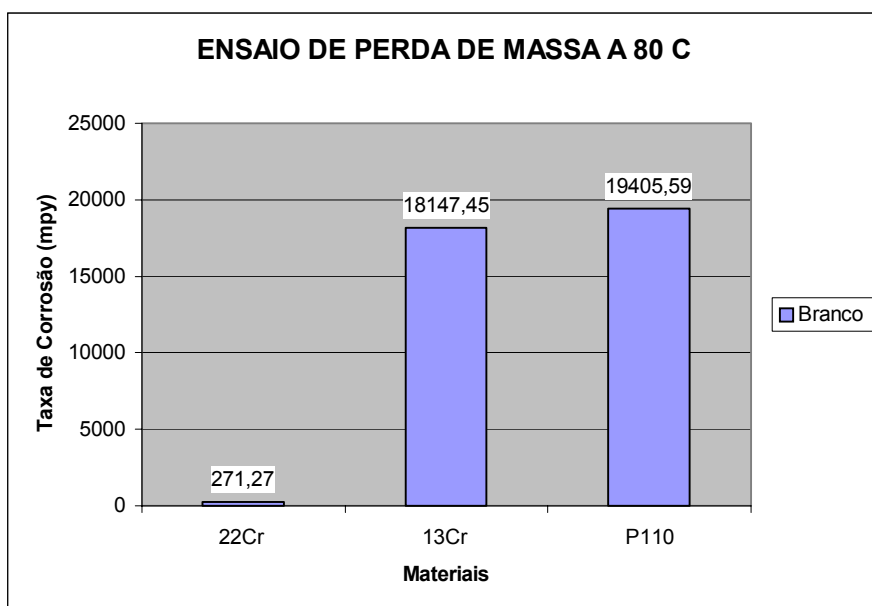


Figura IV.1 – Representação gráfica da perda de massa em mistura de ácidos acético (5% m/v) , fórmico (7% m/v) e fluorídrico (1% m/v) não inibida para os aços API P110, inoxidável 13%Cr e inoxidável dúplex 22%Cr, a 80°C em ensaio de 4 horas.

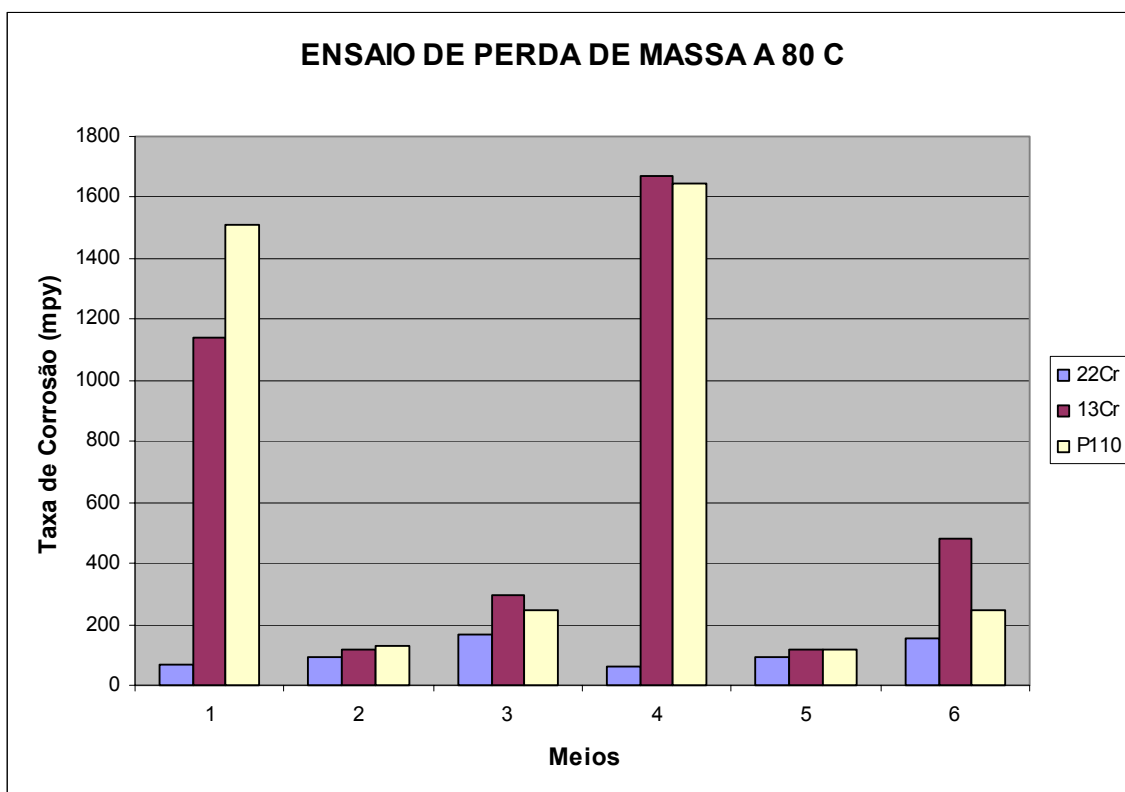


Figura IV.2- Taxas de corrosão obtidas em ensaios com duração de 4 horas, temperatura de 80°C e misturas inibidas dos ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

- 1- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Álcool Propargílico 2%,
- 2- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Dibutiltiouréia 2%,
- 3- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Dibenzilsulfóxido 2%,
- 4- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Álcool Propargílico 2% + Formaldeído 0,6%,
- 5- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Dibutiltiouréia 2% + Formaldeído 0,6%,
- 6- $C_2H_4O_2$ 5% + CH_2O_2 7% + HF 1% + Dibenzilsulfóxido 2% + Formaldeído 0,6%.

De acordo com os resultados mostrados na tabela IV.1 e nas figuras IV.1 e IV.2, pode-se observar que os aços 13Cr e P110 apresentaram altas taxas de corrosão (18147mpy e 19405mpy respectivamente) quando testados com a mistura de ácidos sem a presença de inibidor.

Em relação ao comportamento do aço 22Cr, foi verificado que este aço apresenta, mesmo no meio sem inibidores, uma taxa de corrosão muito baixa (272,27mpy) se comparada com aquelas apresentadas pelos outros materiais testados nas mesmas condições. Entretanto, a taxa apresentada não está abaixo do valor máximo aceitável de taxa de corrosão, 200mpy, e assim, torna-se necessário a utilização de um inibidor para reduzir as taxas de corrosão para valores dentro do limite de aceitação.

A adição de álcool propargílico na concentração de 2% (meio 1) diminuiu as taxas de corrosão dos três materiais. Entretanto, as taxas de corrosão dos aços 13Cr e P110 não foram reduzidos para dentro do limite de aceitação. Apesar das eficiências de inibição do inibidor terem sido altas com os aços 13Cr e P110, respectivamente 93,7 e 92,2%, as taxas de corrosão para os dois materiais permaneceram acima de 200mpy. Com o aço 22Cr a eficiência de inibição foi mais baixa, ficando em 69,9%, contudo, a taxa de corrosão foi reduzida para um valor consideravelmente abaixo de 200mpy.

A adição de dibenzilsulfóxido na concentração de 2% (meio 3) proporcionou uma significativa diminuição dos valores das taxas de corrosão, principalmente para os aços 13Cr e P110. Contudo, apesar das eficiências de inibição para os dois aços terem sido bem altas, 98% para cada um deles, os valores de taxa de corrosão permaneceram um pouco acima de 200mpy. Mais uma vez a taxa de corrosão do aço 22Cr foi reduzida para um valor abaixo de 200mpy, porém, desta vez de forma menos eficiente que no caso do álcool propargílico. Além de não reduzir a taxa de corrosão dos três materiais o dibenzilsulfóxido apresentou o inconveniente de causar formação de cristais e precipitados na solução de teste.

A adição de dibutiltiouréia na concentração de 2%, meio 2, acarretou diminuição da corrosão dos três materiais, e nesse caso as taxas de corrosão dos aços 13Cr e P110 também foram reduzidas para valores abaixo de 200mpy. Com o aço 22Cr, a dibutiltiouréia também proporcionou redução da taxa de corrosão para abaixo do limite aceitável, porém, a eficiência de inibição foi inferior àquela apresentada pelo álcool propargílico.

No meio de ensaio 4, que pode ser considerado o meio 1 modificado pela adição de 0,6% de formaldeído, houve um aumento das taxas de corrosão dos aços 13Cr e P110 em relação ao meio 1. O aumento da taxa de corrosão do aço 13Cr (de 1138,1 para 1670,9mpy) foi maior que a do P110 (de 1507,5 para 1642,9mpy), de modo que as taxas dos dois aços assumiram valores mais próximos. Também com relação ao meio 1, foi verificado que o aço 22Cr sofreu apenas uma redução pouco expressiva no valor de sua taxa de corrosão (de 69,9 para 60,9mpy).

No meio 6, que na verdade é o meio 3 modificado pela adição de 0,6% de formaldeído, houve, em relação ao meio 3, um aumento da taxa de corrosão do aço 13Cr (de 298,4 para 477,9mpy), um aumento muito pequeno da taxa de corrosão do aço P110 (de 247,2 para 248,7) e uma pequena diminuição da taxa de corrosão do aço 22Cr (de 164,0 para 151,6mpy). Como no meio 3, o sulfóxido de benzila levou à formação de cristais e precipitados na solução de teste.

No meio 5, modificação do meio 2 pela adição de 0,6% de formaldeído, houve em relação ao meio 2, pequena diminuição das taxas de corrosão dos aços 13Cr (de 119,7 para 118,9mpy) e P110 (de 131,1 para 118,4mpy) e manutenção do valor da taxa de corrosão do aço 22Cr (variação de 91,2 para 91,3mpy).

Avaliando os resultados obtidos, foi possível observar que entre as substâncias estudadas como inibidores, a dibutiltiouréia foi a única que conseguiu inibir a corrosão dos três materiais testados, reduzindo simultaneamente as taxas de corrosão para valores abaixo de 200mpy (5mm/ano). A adição de 0,6% formaldeído, ao meio 2 não provocou alterações significativas nos valores das taxas de corrosão.

Com base nos dados obtidos nos ensaios de perda de massa os meios 2 e 5 foram selecionados para serem usados nos ensaios eletroquímicos com o objetivo de aprofundar o estudo proposto.

A caracterização morfológica da superfície dos corpos-de-prova ensaiados indicou a ocorrência de dissolução ativa e ausência de corrosão em fresta.

IV.2 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização foram realizados para os três materiais estudados utilizando os meios sem e com inibidores de corrosão. Ensaios sem inibidores (brancos) foram conduzidos nas temperaturas de 25, 50 e 80°C. Os ensaios contendo inibidores, meios 2 e 5, foram realizados apenas na temperatura de 80°C, uma vez que a dibutiltiouréia não foi solubilizada na mistura de ácidos em temperaturas mais baixas.

IV.2.1 - ENSAIOS POLARIZAÇÃO SEM INIBIDORES A 25, 50 E 80°C

As figuras IV.3 e IV.4 mostram respectivamente as curvas de polarização anódica e as curvas polarização catódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e temperaturas de 25, 50 e 80°C.

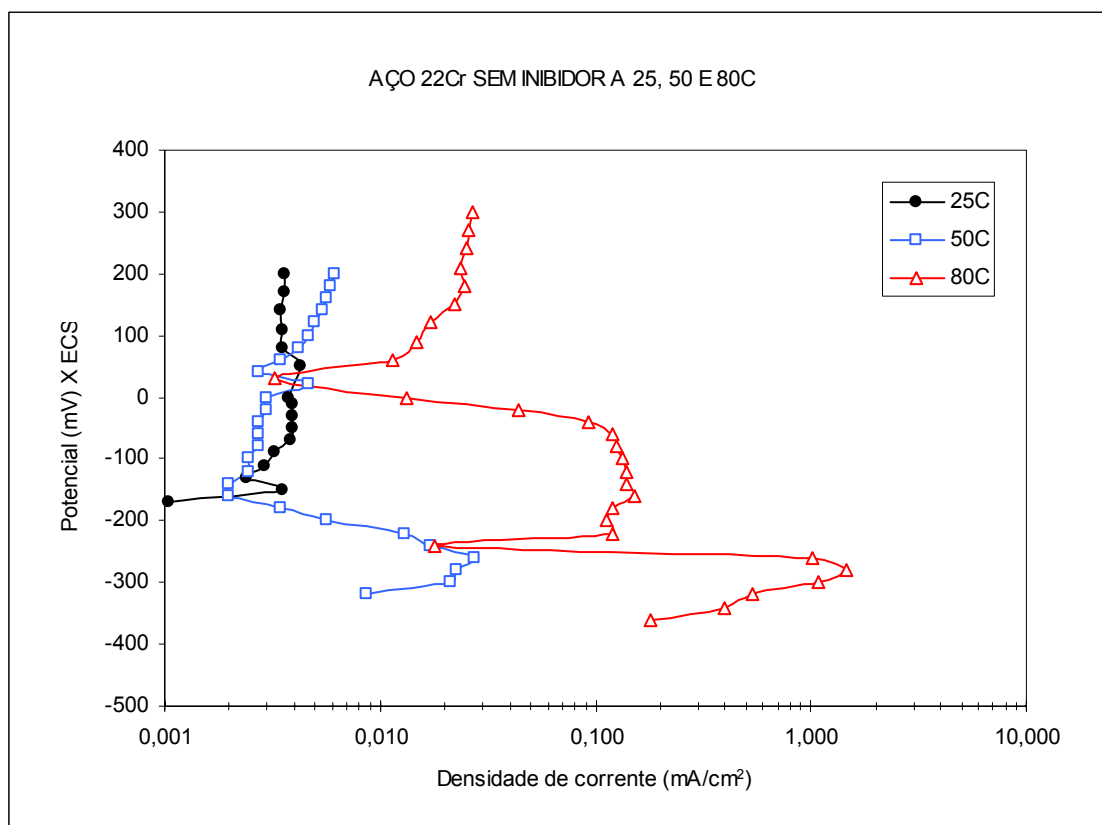


Figura IV.3 - Curvas de polarização anódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

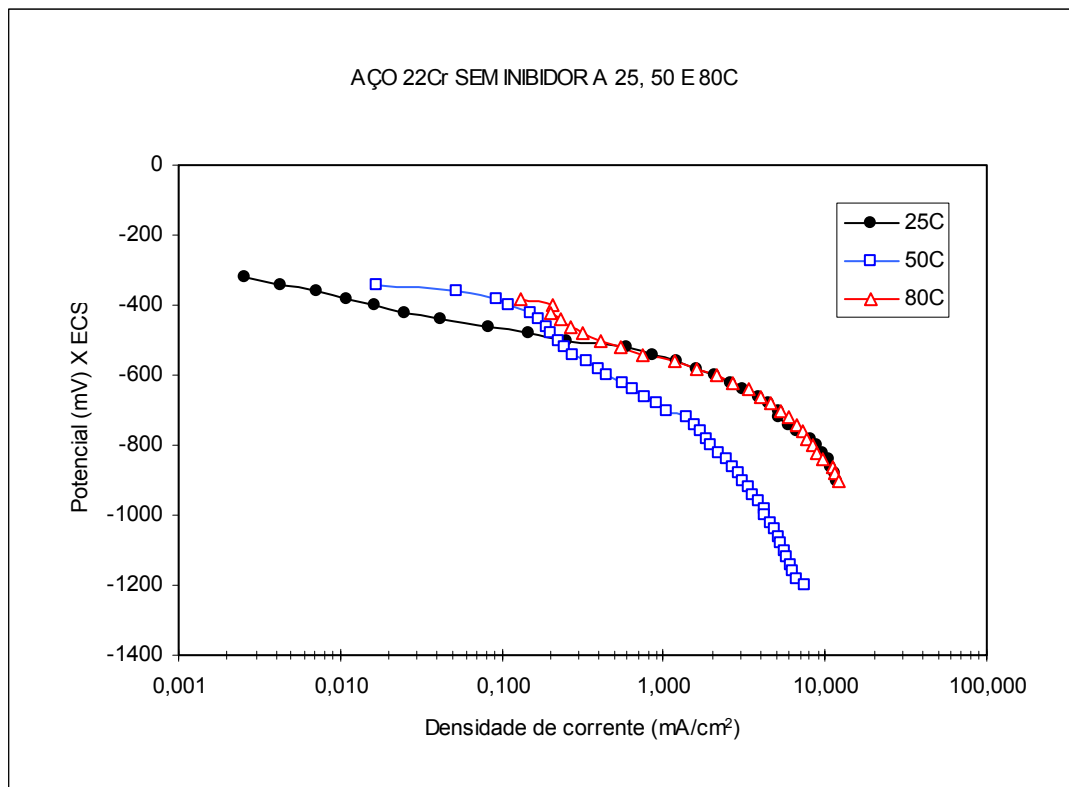


Figura IV.4 - Curvas de polarização catódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Como pode ser visto na figura IV.3, na temperatura de 25°C o aço 22Cr se passiva e permanece no estado passivo em toda faixa de potencial estudado.

A 50°C o material assume um valor de potencial de corrosão mais baixo, -320mV_{ecs}, e passa a apresentar dissolução ativa no início da polarização. No potencial em torno de -260mV_{ecs}, inicia-se um processo de passivação do material no qual se verifica diminuição das densidades de corrente anódicas até o potencial de -140mV_{ecs}, permanecendo o material, então, passivado até o fim da polarização, na faixa de potencial empregada.

A 80°C o material passa a apresentar um potencial de corrosão ainda mais baixo, $-360\text{mV}_{\text{ecs}}$, e dissolução ativa no início da polarização numa região onde as densidades de corrente são também mais altas. No potencial em torno de $-280\text{mV}_{\text{ecs}}$, o aço 22Cr apresenta o início de um processo de passivação, na qual as densidades de corrente diminuem até o potencial de $-240\text{mV}_{\text{ecs}}$. A partir do potencial em torno de $-240\text{mV}_{\text{ecs}}$ a densidade de corrente, que até então diminuía, volta a subir e o material passa por um novo processo de dissolução mais intensa, que dura até o potencial de $-160\text{mV}_{\text{ecs}}$, quando a densidade de corrente novamente volta a diminuir. A densidade de corrente segue então diminuindo até que no potencial em torno de 30mV_{ecs} volta a subir e o material passa por um novo processo de corrosão mais intensa.

Comparando as curvas de polarização obtidas a 50 e a 80°C, é possível verificar que as densidades de correntes da curva a 80°C são mais altas do que aquelas da curva a 50°C durante toda faixa de potencial estudada.

Conforme mostrado na figura IV.4, se pode verificar que, à medida que a temperatura aumenta, o aço 22Cr adquire valores de potencial de corrosão ligeiramente mais negativos. Em relação ao comportamento das densidades de corrente, foi observado que a 25 e a 80°C as densidades de corrente assumiram valores muito próximos que, por sua vez foram maiores do que aqueles mostrados na curva a 50°C. Não foi observado, portanto, aumento das densidades de corrente com o aumento da temperatura nas polarizações catódicas.

As figuras IV.5 e IV.6 mostram respectivamente as curvas de polarização anódica e catódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e temperaturas de 25, 50 e 80°C.

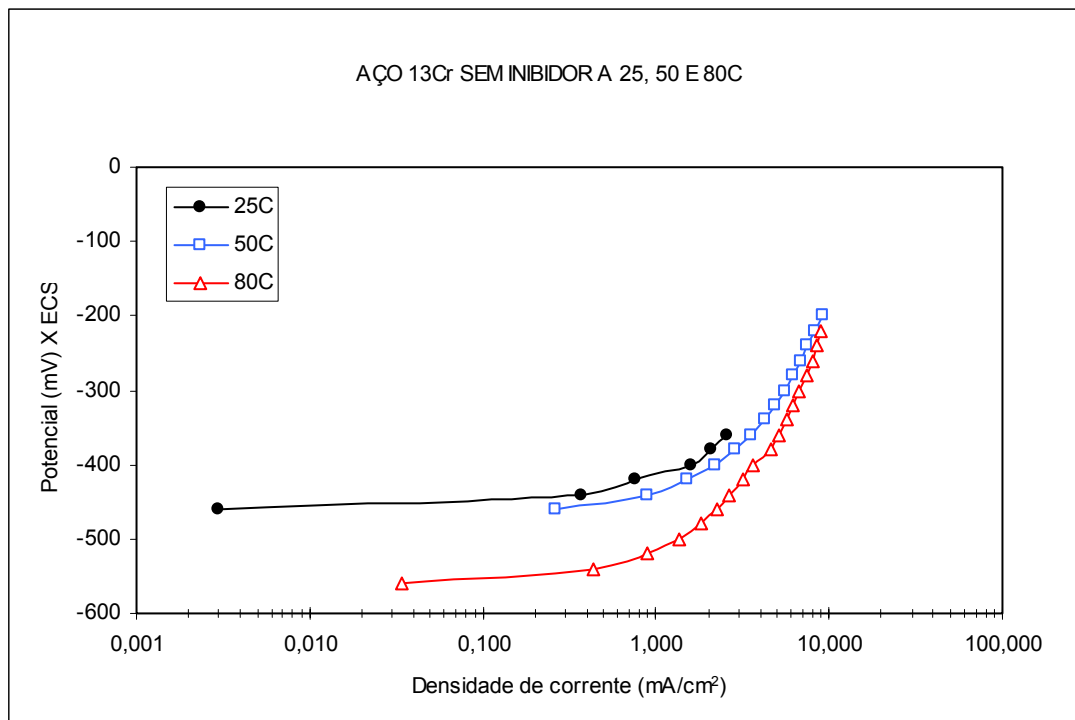


Figura IV.5 - Curvas de polarização anódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Conforme mostrado na figura IV.5, o aço 13Cr apresenta dissolução ativa nas três temperaturas estudadas, isto é, nenhum domínio de passivação foi encontrado na faixa de polarização avaliada. Foi observado também que, na ausência de inibidores de corrosão, potenciais de corrosão adquiram valores mais negativos em relação aos meios com inibidores e as densidades de corrente anódicas que se tornavam mais elevadas à medida que a temperatura era aumentada.

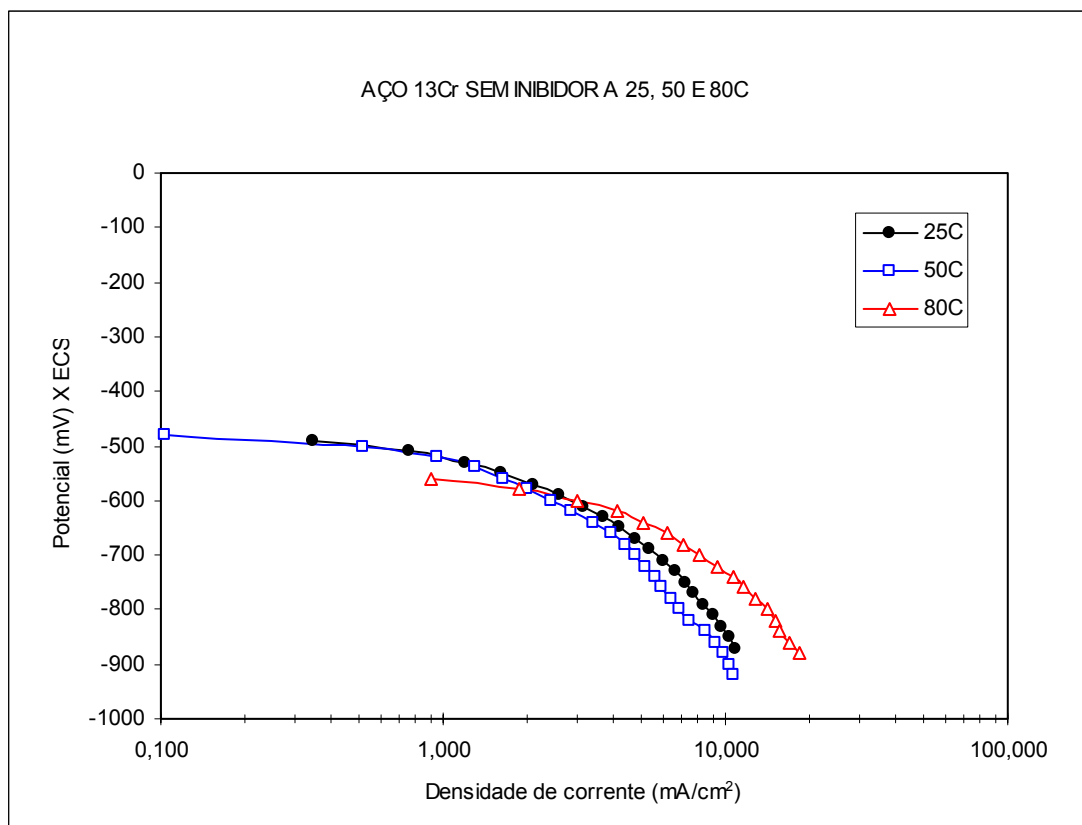


Figura IV.6 - Curvas de polarização catódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Na figura IV.6 pode ser observado que o aumento das densidades de corrente com a temperatura não ocorre quando a temperatura sobe de 25 para 50°C. Contudo, com o aumento de 50 para 80°C as densidades de corrente sensivelmente aumentaram. Com relação aos valores dos potenciais de corrosão, foi observado que com a mudança de temperatura de 25 para 50°C o potencial variou pouco, porém com o aumento de 50 para 80°C, o potencial se tornou mais negativo.

As figuras IV.7 e IV.8 mostram as curvas de polarização anódica e catódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e temperaturas de 25, 50 e 80°C.

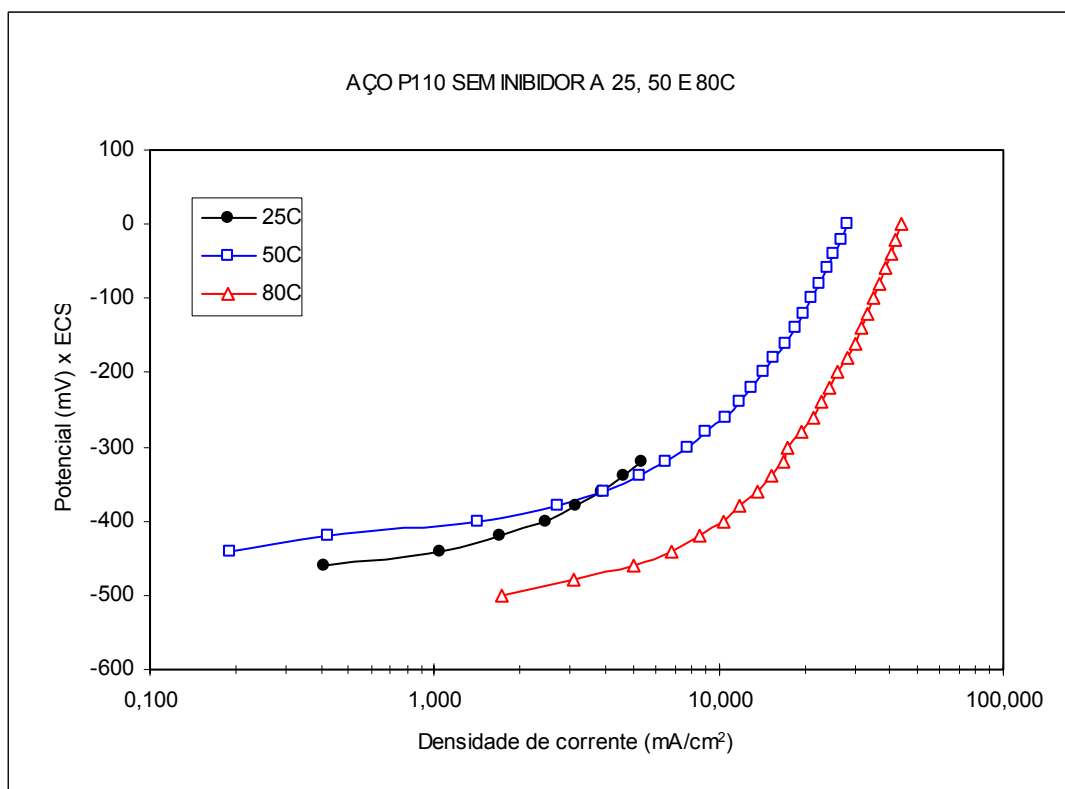


Figura IV.7 - Curvas de polarização anódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Conforme mostrado na figura IV.7, o aço P110 apresenta dissolução ativa nas três temperaturas estudadas, isto é, nenhum domínio de passivação foi determinado nas faixas de polarização avaliadas. Foi observado também que na ausência de inibidores de corrosão, as densidades de corrente anódicas se tornavam mais elevadas à medida que a temperatura era aumentada.

Com relação ao comportamento dos potenciais de corrosão com a temperatura, foi observado que quando a temperatura aumentou de 25 para 50°C o potencial variou pouco, adquirindo um valor um pouco maior. Com a variação de 50 para 80°C o potencial variou adquirindo um valor mais negativo.

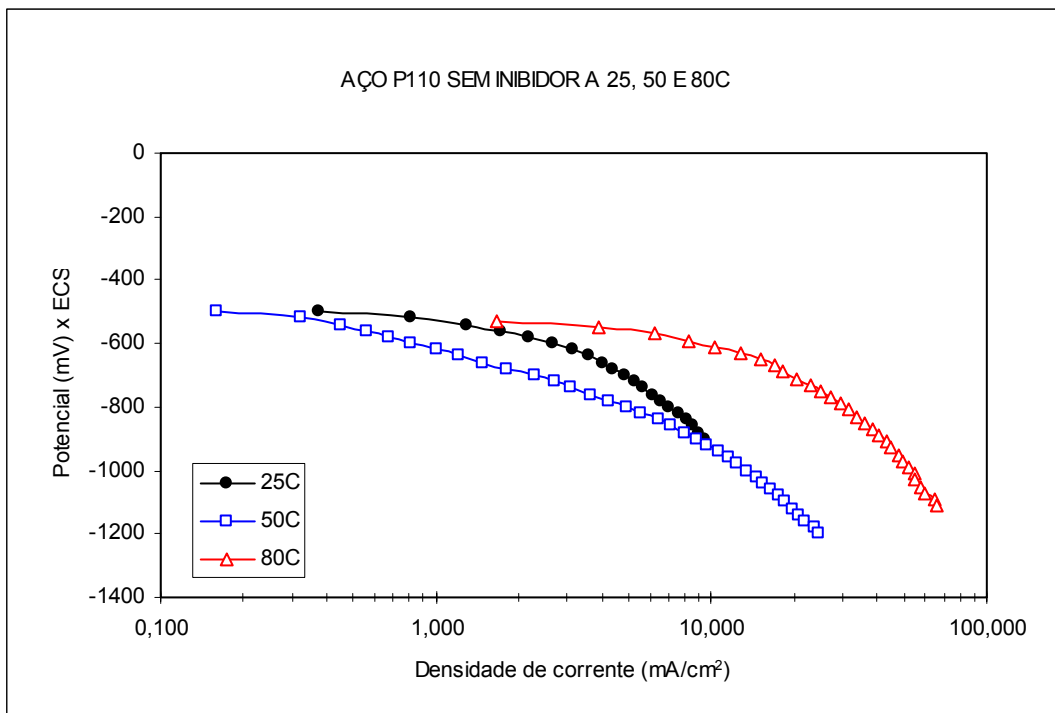


Figura IV.8 - Curvas de polarização catódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, na ausência de inibidor (branco) e nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Na figura IV.8 foi observado que o aumento de temperatura de 25 para 50°C não acarretou alteração significativa nos valores de densidade de corrente catódica. Contudo, com a variação da temperatura de 50 para 80°C, as densidades de corrente se tornaram sensivelmente mais elevadas.

Em relação aos potenciais de corrosão, foi observado que os aumentos de temperatura, de 25 para 50°C e de 50 para 80°C, não acarretaram alterações significativas nos valores dos potenciais de corrosão.

IV.2.2 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO COM INIBIDORES À 80°C

As figuras IV.9 e IV.10 mostram as curvas de polarização anódica e as curvas de polarização catódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5).

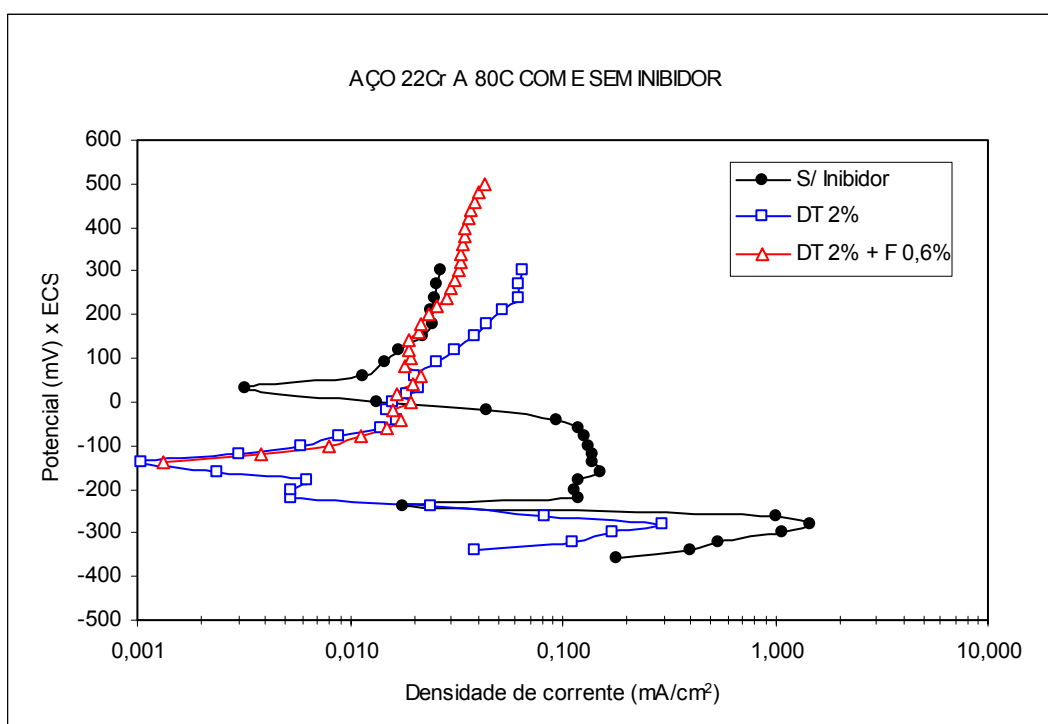


Figura IV.9 - Curvas de polarização anódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%)

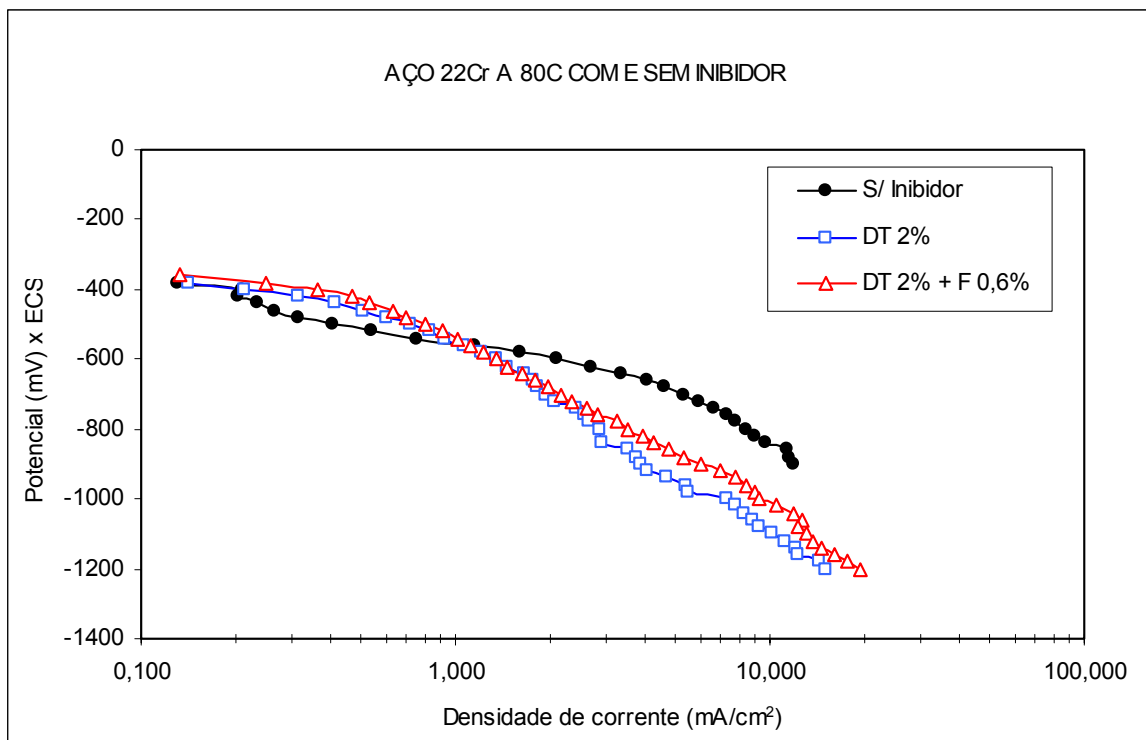


Figura IV.10 - Curvas de polarização catódica do aço 22Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%).

Como pode ser visto na figura IV.9, o aço 22Cr apresenta nos meios sem inibidor (branco) e apenas com dibutiltiouréia (meio 2) dissolução ativa e processo de corrosão mais intensa em algumas faixas de potenciais e passivação em outras. No meio contendo mistura de dibutiltiouréia e formaldeído (meio 5) o 22Cr mostrou passivação em densidades de corrente relativamente altas, em torno de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Em relação ao comportamento das densidades de corrente com a temperatura, foi possível verificar que com a utilização dos inibidores as densidades de corrente anódicas tornaram-se menores e que entre os meios com inibidores aquele contendo

dibutiltiouréia e formaldeído proporcionou redução maior das densidades de corrente, além de provocar também sensível aumento do potencial de corrosão do material.

Na figura IV.10 pode ser observado que a adição de inibidores tornou as densidades de corrente menores (em relação ao meio sem inibidor) quando o potencial foi reduzido para abaixo de $-560\text{mV}_{\text{ecs}}$. As curvas obtidas para os dois meios testados ficaram muito próximas, quase que se sobrepondo, e com respeito aos potenciais de corrosão, os valores obtidos foram também muito próximos.

As figuras IV.11 e IV.12 mostram as curvas de polarização anódica e as curvas de polarização catódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C , na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5).

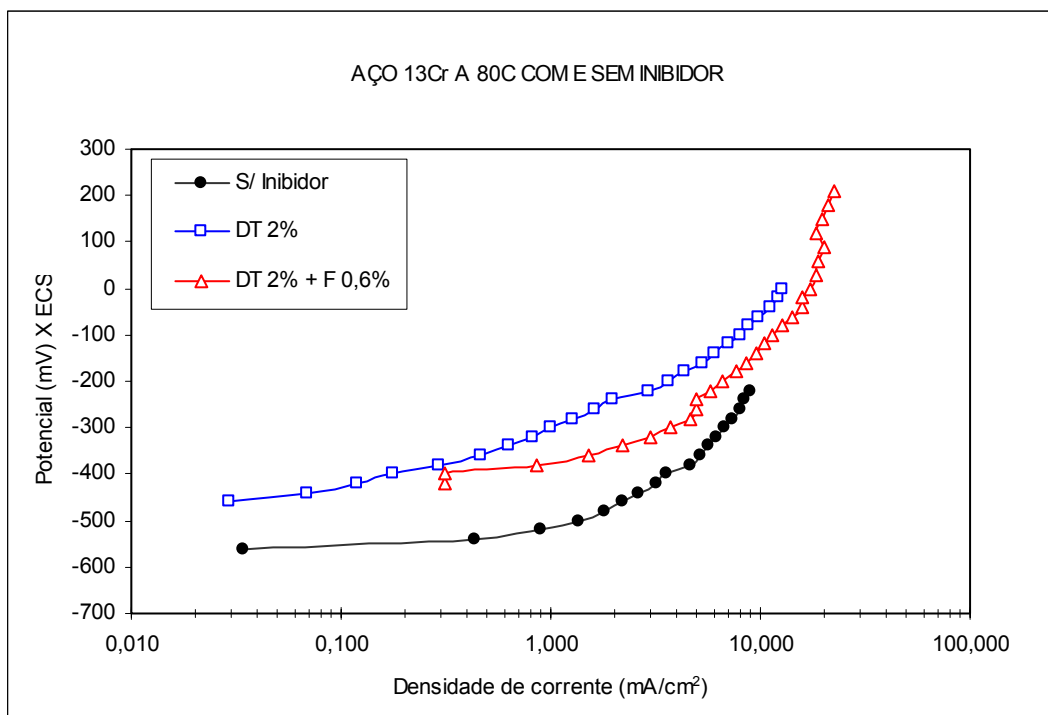


Figura IV.11 - Curvas de polarização anódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%).

Conforme mostrado na figura IV.11, o aço 13Cr apresenta dissolução ativa nos meios estudados, isto é, nenhum domínio de passivação foi verificado nas faixas de polarização avaliadas. Foi observado também que na ausência de inibidores de corrosão, as densidades de corrente anódicas eram mais elevadas que nos meios contendo inibidores e que com a utilização dos inibidores os valores dos potenciais de corrosão se tornaram maiores.

Entre os meios contendo inibidores, aquele contendo apenas dibutiltiouréia (meio 2) apresentou densidades de corrente anódicas ligeiramente mais baixas que as do meio 5 (dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

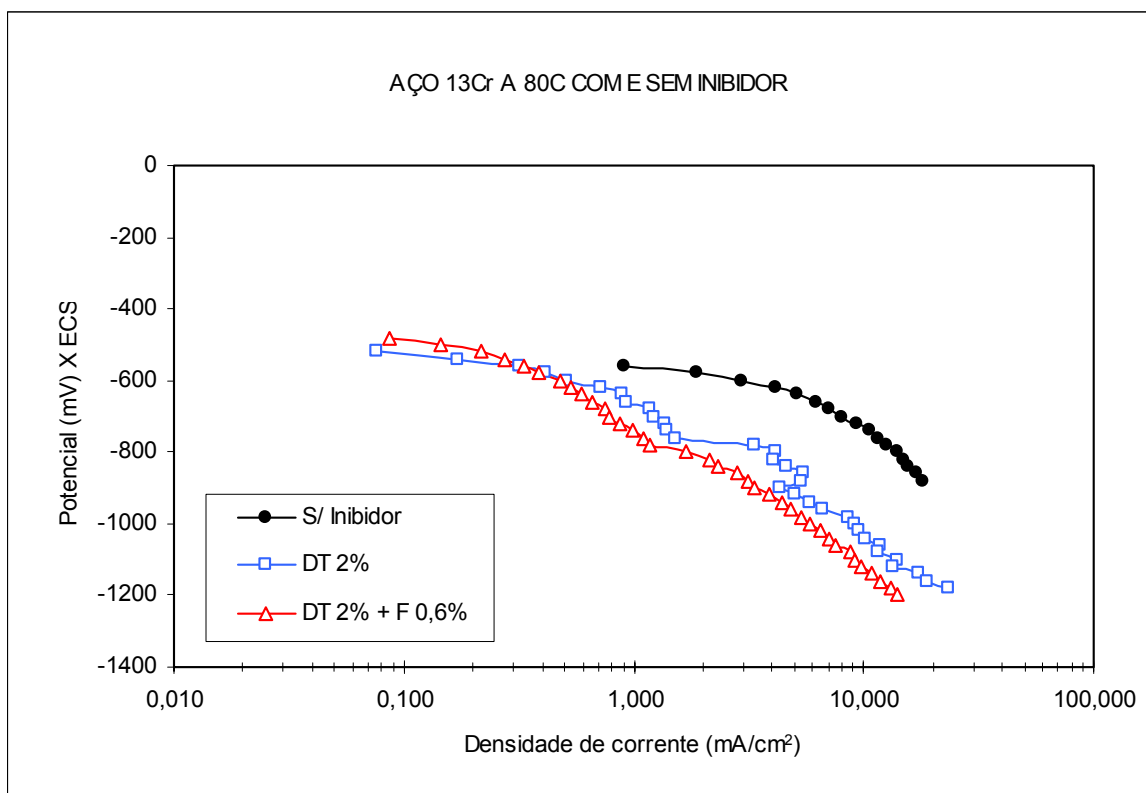


Figura IV.12 - Curvas de polarização catódica do aço 13Cr em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%).

Na figura IV.12 pode-se observar que a adição de inibidores acarretou aumento do potencial de corrosão do material e redução das densidades de corrente. Entre os inibidores avaliados, a mistura de dibutiltiouréia e formaldeído (meio 5) apresentou densidades de corrente catódicas levemente mais baixas que as do meio 2.

As figuras IV.13 e IV.14 a seguir mostram as curvas de polarização anódica e catódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5).

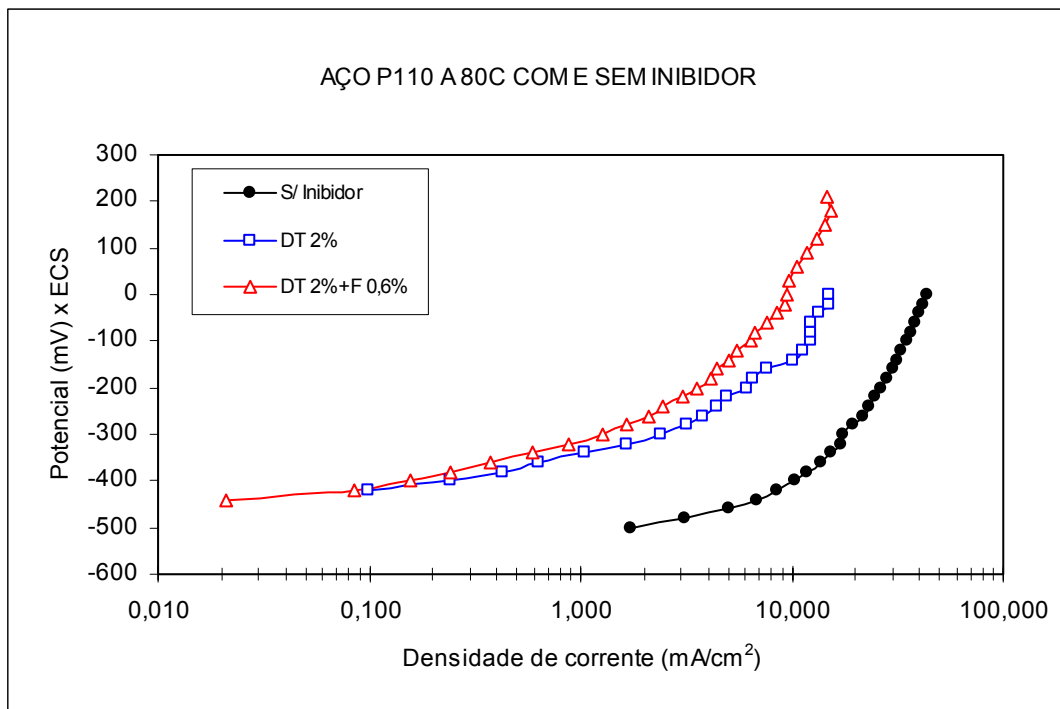


Figura IV.13 - Curvas de polarização anódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%).

Observa-se na figura IV.13, que o aço P110 apresenta dissolução ativa nos meios estudados, isto é, nenhum domínio de passivação foi observado nas faixas de polarização avaliadas.

Foi observado também que na ausência de inibidores de corrosão, as densidades de corrente anódicas eram mais elevadas que nos meios contendo inibidores e que com a utilização dos inibidores os valores dos potenciais de corrosão tornaram-se levemente maiores.

Entre os meios contendo inibidores, aquele contendo apenas dibutiltiouréia e formaldeído (meio 5) resultou densidades de corrente anódicas ligeiramente mais baixas que as do meio 2 (dibutiltiouréia 2%).

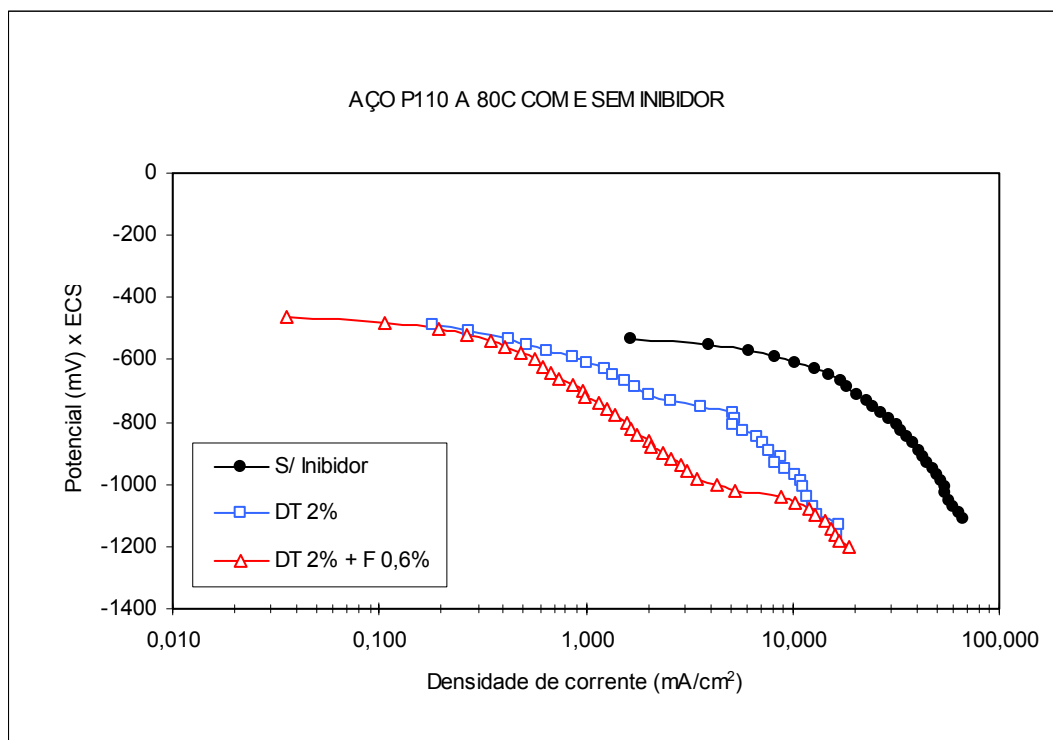


Figura IV.14 - Curvas de polarização catódica do aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, na ausência de inibidor (branco), na presença de 2% de dibutiltiouréia (meio 2 = DT 2%) e na presença de mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (meio 5 = DT 2% + F 0,6%).

Na figura IV.14 se pode observar que a adição de inibidores acarretou ligeiro aumento do potencial de corrosão do material e redução das densidades de corrente. Entre os inibidores avaliados, a mistura de dibutiltiouréia e formaldeído (meio 5) resultou em densidades de corrente catódicas ligeiramente mais baixas que as do meio 2.

IV.3 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA A 80°C

Os ensaios de impedância foram realizados na temperatura de 80°C, para os três materiais estudados, utilizando a mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico sem inibidores (ensaio branco) e com inibidores de corrosão (meios 2 e 5).

Os resultados obtidos serão apresentados a seguir através de dois tipos de diagramas. O primeiro deles apresenta o módulo da impedância (Z_{mod}) contra a frequência (F) e o segundo mostra a fase da impedância (Z_{phz}) contra a frequência (F).

A figura IV.15 mostra o diagrama do aço 22Cr com os valores do módulo da impedância representados em função da frequência.

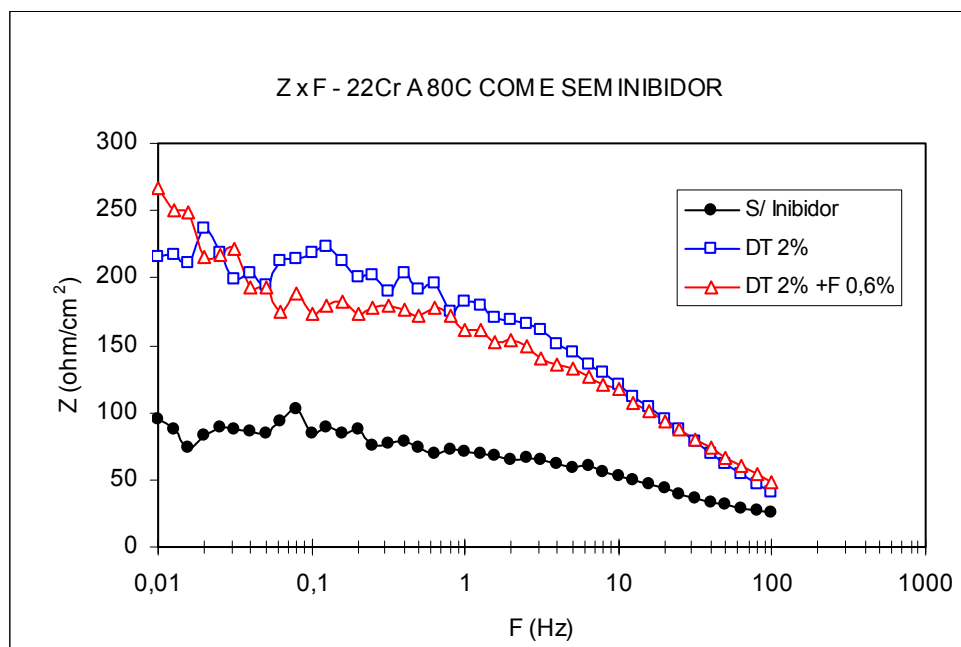


Figura IV.15 - Diagrama do aço 22Cr com os valores do módulo da impedância contra a frequência. Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

Como pode visto no gráfico, figura IV.15, a adição de inibidores à mistura de ácidos torna, principalmente em freqüências mais baixas, os valores do módulo da impedância mais altos.

A figura IV.16 mostra o diagrama do aço 13Cr com os valores do módulo da impedância representados em função da freqüência.

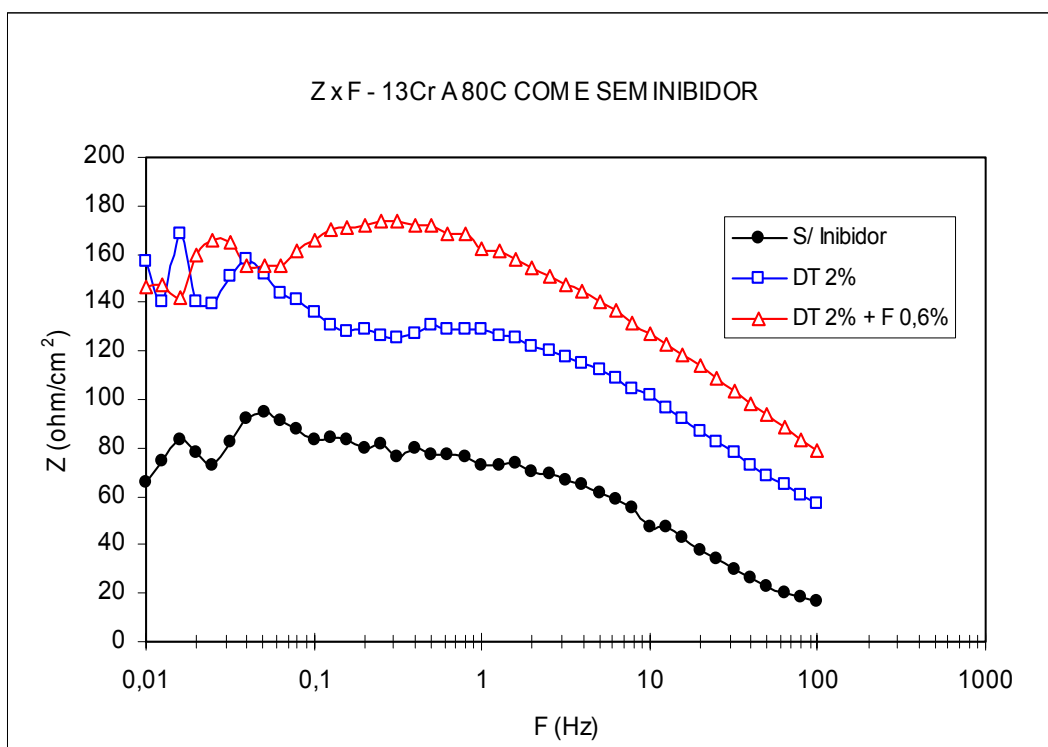


Figura IV.16 - Diagrama do aço 13Cr com os valores do módulo da impedância contra a freqüência. Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

Novamente foi observado que a adição de inibidores a mistura de ácidos torna mais altos os valores de módulo de impedância. Entre os meios contendo inibidores, pode-se destacar aquele contendo mistura de dibutiltiouréia e formaldeído que apresentou os valores de módulo da impedância mais altos.

A figura IV.17 mostra o diagrama do aço P110 com os valores do módulo da impedância representados em função da frequência.

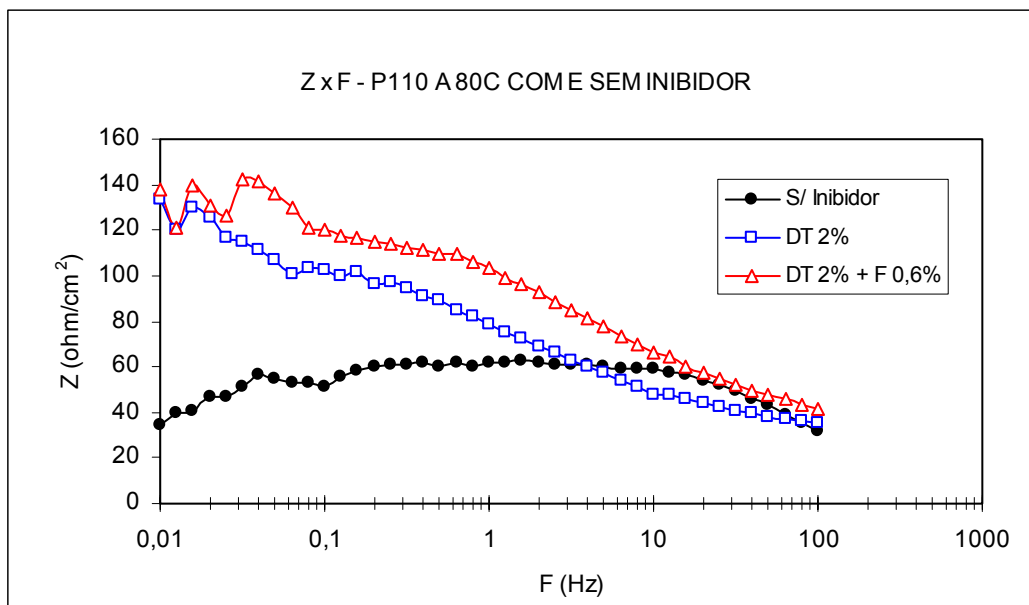
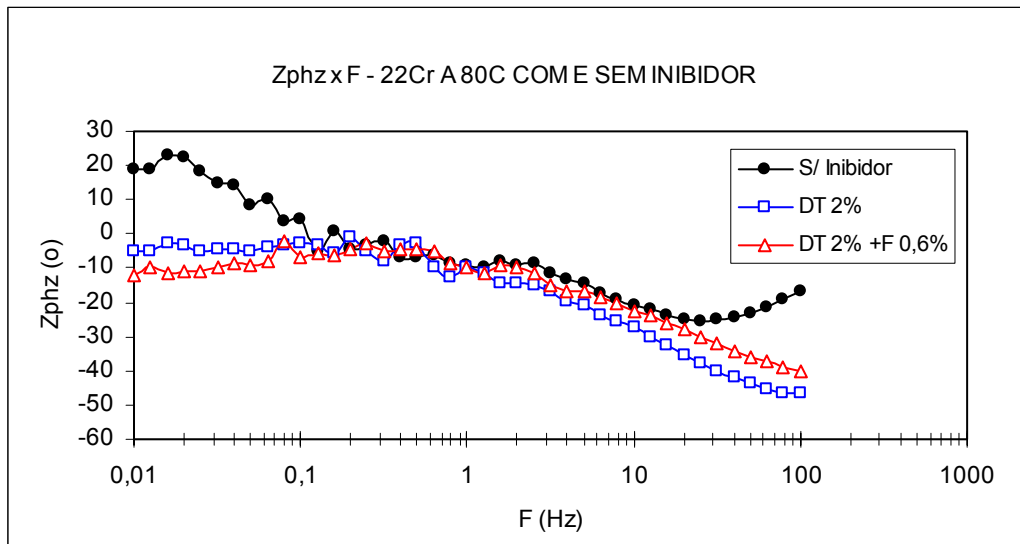


Figura IV.17 - Diagrama do aço P110 com os valores do módulo da impedância contra a frequência. Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

Foi observado na figura IV.17 que a adição de inibidores a mistura de ácidos torna mais alto os valores de módulo de impedância, porém, desta vez, em frequências mais altas, os valores do módulo da impedância dos meios com inibidores assumiram valores muito próximos àqueles registrados para o meio sem inibidor.

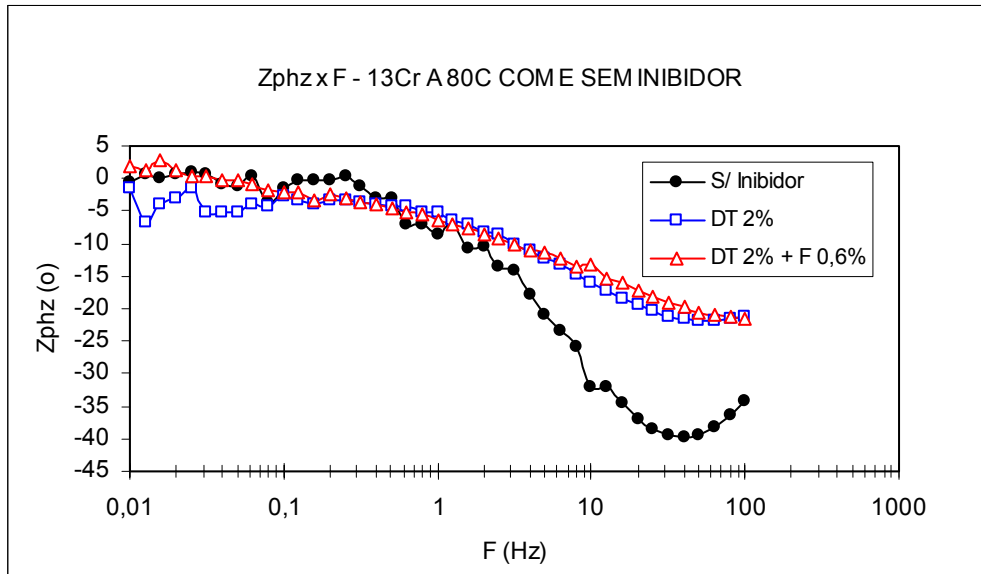
Entre os meios contendo inibidores, pode-se destacar aquele contendo mistura de dibutiltiouréia e formaldeído que apresentou os valores de módulo da impedância mais altos sob uma considerável faixa de frequência intermediária.

As figuras a seguir, IV.18, IV.19 e IV.20, mostram os diagramas dos aços 22Cr, 13Cr e P110 com os valores do ângulo de fase da impedância (Zphz) contra a frequência (F).



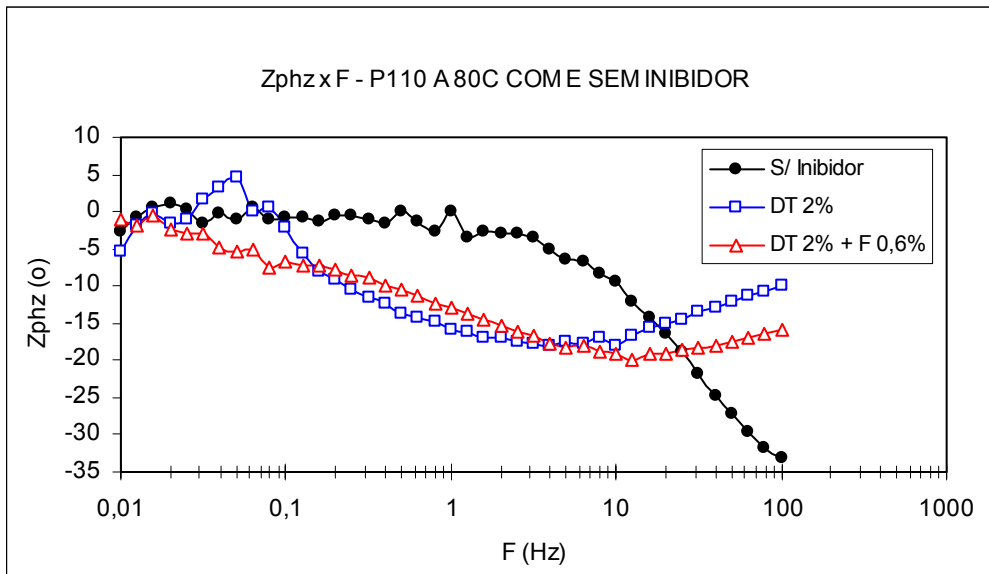
Figuras IV.18 - Diagrama do aço 22Cr com os valores da fase da impedância (Zphz) contra a frequência (F). Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

Comparando os gráficos dos processos com inibidores, pode-se verificar que os gráficos dos processos com inibidores apresentam valores de ângulo de fase muito próximos durante toda faixa de frequência estudada. Avaliando os gráficos dos processos com e sem inibidores é possível observar que os gráficos divergem em baixas e altas frequências.



Figuras IV.19 - Diagrama do aço 13Cr com os valores da fase da impedância (Zphz) contra os valores da frequência (F). Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

A partir da observação da figura IV.19, pode-se verificar que os gráficos dos processos com inibidores possuem valores de ângulo de fase muito próximos durante toda faixa de frequência estudada e que os gráficos dos processos com e sem inibidores divergem em frequência mais altas.



Figuras IV.20 - Diagrama do aço P110 com os valores da fase da impedância (Zphz) contra os valores da frequência (F). Meio 2 (DT 2% = dibutiltiouréia 2%) e meio 5 (DT 2% + F 0,6% = dibutiltiouréia 2% + formaldeído 0,6%).

Avaliando a figura IV.20, é possível verificar que os gráficos dos processos de corrosão com inibidores se sobrepõem apenas em frequências muito baixas e em frequências intermediárias. Analisando os gráficos dos processos com e sem inibidores se verifica que os gráficos se sobrepõem apenas em frequências muito baixas.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

A mistura de ácidos utilizada como branco apresentou características corrosivas, acarretando o desgaste significativo dos três materiais estudados. A partir da avaliação das taxas de corrosão obtidas a 80° C, verificou-se que, na ausência de inibidores, a mistura de ácidos é mais agressiva para os aços 13Cr e P110. Com o aço 22Cr, a taxa de corrosão medida foi menor, porém o valor apresentado não foi suficientemente baixo para eliminar a necessidade de uso de inibidor de corrosão, segundo o critério de aceitação aqui considerado.

Conforme mostrado na tabela IV.1 e na figura IV.2, as substâncias testadas como potenciais inibidores, reduziram consideravelmente as taxas de corrosão. Contudo, nem sempre tais taxas foram reduzidas para valores abaixo do limite máximo de aceitação estabelecido, que foi abaixo de 200mpy.

Entre as substâncias testadas a dibutiltiouréia foi a única capaz de promover a redução das taxas de corrosão dos três materiais estudados para valores abaixo de 200mpy.

O álcool propargílico e o sulfóxido de benzila não foram capazes de reduzir as taxas de corrosão dos aços 13Cr e P110 para valores abaixo de 200mpy. As duas substâncias atingiram a meta de 200mpy apenas com o aço 22Cr.

OLIVEIRA [10] verificou que o álcool propargílico apresenta bom desempenho com os aços 13Cr e P110, ambos de estrutura martensítica, em HCl 15% na

temperatura de 80°C. O inibidor reduziu as taxas de corrosão dos dois materiais para valores inferiores a 200mpy.

As tabelas V.1 e V.2 a seguir apresentam uma comparação dos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa realizados com solução de ácido clorídrico 15% e com mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

Tabela V.1- Resultados dos ensaios de perda de massa em HCl 15% e em mistura de ácidos acético 5%, fórmico 7% e fluorídrico 1%. Resultados a 80°C sem inibidor e com álcool propargílico na concentração de 2%.

MEIOS	TAXA DE CORROSÃO (MPY)					
	MATERIAIS METÁLICOS					
	22Cr		13Cr		P110	
	HCl 15%	Mistura de ácidos	HCl 15%	Mistura de ácidos	HCl 15%	Mistura de ácidos
BRANCO	37158	271	75126	18147	11652	19405
ÁLCOOL PROPARGÍLICO	3195	69,9	134	1138	94	1507

Tabela V.2- Resultados dos ensaios de perda de massa em HCl 15% e em mistura de ácidos acético 5%, fórmico 7% e fluorídrico 1%. Resultados a 80°C sem inibidor e com dibutiltiouréia na concentração de 2%.

MEIOS	TAXA DE CORROSÃO (MPY)					
	MATERIAIS METÁLICOS					
	22Cr		13Cr		P110	
	HCl 15%	Mistura de ácidos	HCl 15%	Mistura de ácidos	HCl 15%	Mistura de ácidos
BRANCO	37158	271	75126	18147	11652	19405
DIBUTILTIOUREIA	97	91,22	1685	119	867	131

Comparando os resultados do álcool propargílico obtidos com HCl 15% e com mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, pode-se verificar, conforme mostrado na tabela V.1, que o álcool propargílico atua melhor com o aço 13Cr em HCl 15%. A partir da adição do álcool propargílico, a taxa de corrosão do aço 13Cr caiu de 75.126mpy para 134mpy em HCl e de 18.147 para 1.138mpy na mistura de ácidos.

Com o aço P110 e HCl, o álcool propargílico conseguiu reduzir a taxa de corrosão de 11.652 para 94mpy (eficiência de 99,2%) enquanto que com a mistura de ácidos orgânicos o inibidor reduziu a taxa de 19.405 para 1.507 (92,2% de eficiência), resultado que ficou acima de 200mpy.

Com o aço 22Cr o álcool propargílico reduziu a taxa de corrosão para menos de 200mpy apenas na mistura de ácidos orgânicos. Na solução de ácido clorídrico a taxa foi reduzida de 27158 para 3195mpy, com eficiência de 91,40%.

Os resultados mostrados na tabela V.1 permitem observar que o álcool propargílico atua com os aços 13Cr e P110 melhor em HCl 15% do que em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

DOMINGOS [2] avaliou a eficiência de inibição do álcool propargílico para o aço carbono AISI 1006 em HCl 15% na temperatura de 65°C, e também a influência que o etanol, adicionado à solução de HCl, exercia sobre a eficiência de inibição do álcool propargílico. Foi verificado, conforme mostrado na tabela II.1, que a adição do etanol levou a um aumento da perda de massa medida no fluido contendo inibidor.

Segundo DOMINGOS [2] e CASTELAN [20] íons halogenetos exercem influencia positiva sobre a eficiência de inibição de inibidores de adsorção catiônicos como o álcool propargílico. A presença de íons carregados negativamente como cloretos, brometos e iodetos no meio, aumentaria a carga negativa da superfície, proporcionando uma maior adsorção dos inibidores de sinal oposto. De modo contrário, uma menor adsorção de cloreto levaria a uma menor adsorção do inibidor. Assim, na presença de etanol, o HCl apresentaria um grau de dissociação menor, gerando menos cloreto livre disponível para se adsorver sobre a superfície metálica. Conseqüentemente, seria reduzida a eficiência de inibição do álcool propargílico nesse caso.

Com base nas considerações feitas por DOMINGOS [2], uma possível explicação para o comportamento do álcool propargílico, que atuou com os aços 13Cr e P110 melhor em HCl do que na mistura de ácidos, poderia se apoiar no fato de

haver grande disponibilidade de íons cloretos no fluido contendo HCl. Na mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a escassa disponibilidade de cloretos poderia ser motivo para explicar a má atuação do álcool propargílico que funcionou de forma satisfatória apenas com o aço 22Cr. O aço 22Cr por sua vez apresentou, na mistura de ácidos, uma taxa de corrosão já próxima de 200mpy, sendo, portanto, mais fácil de se reduzir sua taxa de corrosão atingindo-se o limite de aceitação considerado.

Com relação ao resultado insatisfatório do álcool propargílico com o aço 22Cr em solução de ácido clorídrico, é possível mencionar que tal resultado tem coerência com aqueles obtidos por AKSÜT e colaboradores [21] que verificaram que o álcool propargílico é eficiente na proteção do ferro puro e das ligas com menos de 17% de cromo, em soluções de ácido clorídrico 1M, a 75°C.

Comparando a atuação da dibutiltiouréia na solução de HCl e na mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, pode-se verificar, conforme mostrado na tabela V.2, que a dibutiltiouréia reduziu a taxa de corrosão do aço P110 de 11652 para 867mpy em HCl e de 19405 para 131mpy em mistura de ácidos orgânicos. Assim, pode-se concluir que a dibutiltiouréia atua com o aço P110 de forma mais eficiente na mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico.

Com aço 13Cr, por sua vez, a dibutiltiouréia reduziu a taxa de corrosão em HCl de 75126 para 1685 mpy e em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico a redução foi de 18147 para 119 mpy.

Com o aço 22Cr a dibutiltiouréia reduziu as taxas de corrosão nos dois fluidos testados para valores menores que 200 mpy. Contudo, deve-se observar que em HCl a taxa de corrosão do aço 22Cr em ausência do inibidor era bem maior do que na mistura de ácidos orgânicos.

O sulfóxido de benzila em HCl não reduziu as taxas de corrosão dos aços 22Cr, 13Cr e P110 para menos de 200mpy. Com a mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico o sulfóxido de benzila proporcionou boa redução da taxa de corrosão dos três aços, porém, apenas com o aço 22Cr a taxa foi reduzida para valor inferior a 200mpy.

Em relação aos ensaios de polarização realizados sem inibidores, é possível observar, conforme mostrado nas figuras IV.3, IV.5 e IV.7, que a elevação da temperatura acarreta aumento das densidades de corrente das curvas de polarização anódica dos três aços estudados. Avaliando as curvas de polarização catódica, figuras IV.4, IV.6 e IV.8, observou-se que o aumento de temperatura de 25 para 50°C não acarretou alterações pronunciadas nas densidades de corrente dos materiais estudados. Quando a temperatura foi elevada de 50 para 80°C o aumento das densidades de corrente foi observado de forma evidente com todos os materiais.

A partir da avaliação das curvas de polarização anódica, figuras IV.9, IV.11 e IV.13, foi possível observar que a dibutiltiouréia e a mistura de dibutiltiouréia com o formaldeído, promoveram a redução das densidades de corrente dos três aços testados em relação ao fluido sem inibidor.

Nas curvas de polarização anódica obtidas com os aços 13Cr e P110, nos meios com e sem inibidores, foi possível observar que ocorreu apenas dissolução ativa em todas as faixas de potencial estudadas.

Com o aço 22Cr, a curva relativa ao meio sem inibidor apresentou regiões de dissolução ativa e corrosão mais intensa intercaladas com passivação instável. A adição da dibutiltiouréia promoveu diminuição do potencial de corrosão, redução das densidades de corrente e pequena mudança no formato da curva que passou a

apresentar dissolução ativa no início da polarização, seguida de passivação e por novo processo de corrosão mais intensa. A mistura de substâncias do meio 5, acarretou, além da diminuição das densidades de corrente e da redução considerável do potencial de corrosão em relação à solução sem inibidor, mudança no formato da curva que passou a mostrar passivação em densidades de corrente relativamente altas, em torno de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A figuras V.1 e V.2 mostram os potenciais de corrosão determinados a partir das curvas de polarização anódica.

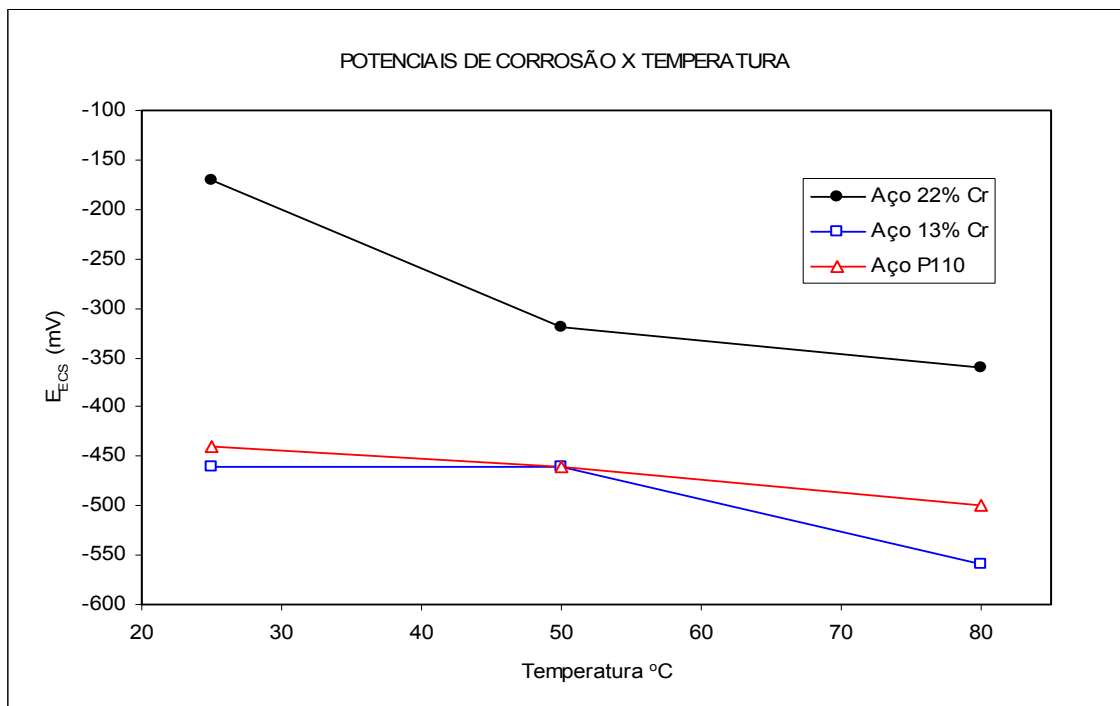


Figura V.1 - Potenciais de corrosão dos aços 22Cr, 13Cr e P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico (sem inibidor de corrosão) nas temperaturas de 25, 50 e 80°C.

Na figura V.1 se observa que à medida que a temperatura aumenta os potenciais de corrosão dos três materiais avaliados assumem valores mais negativos.

Entre os materiais avaliados o aço inoxidável 13Cr foi aquele que apresentou os potenciais de corrosão mais negativos.

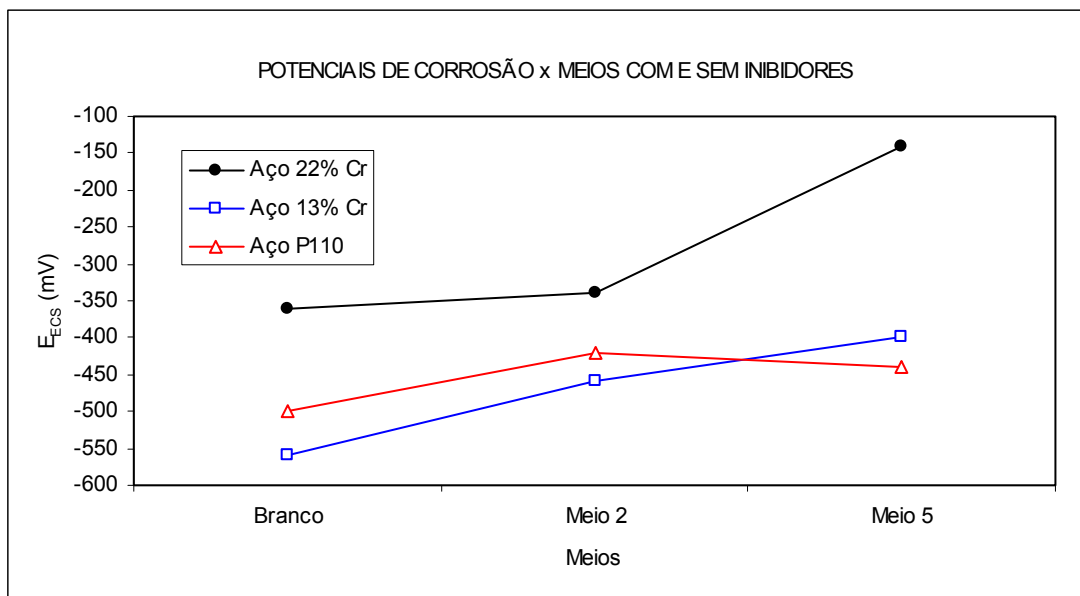


Figura V.2 - Potenciais de corrosão dos aços 22Cr, 13Cr e P100, a 80°C, nos meios sem inibidor (Branco), com 2% de dibutiltiouréia (Meio 2) e com mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído (Meio 5).

Conforme mostrado na figura V.2 a adição de inibidores acarretou aumento dos potenciais de corrosão dos três aços.

As tabelas V.3 e V.4 mostram as densidades de corrente determinadas, a partir das curvas de polarização anódica, em potenciais 100 e 200mV acima do potencial de corrosão.

Tabela V.3- Densidades de corrente, a 80°C, num potencial 100mV acima do potencial de corrosão.

MATERIAIS	DENSIDADE DE CORRENTE NUM POTENCIAL 100mV ACIMA DO POTENCIAL DE CORROSÃO (mA/cm ²)		
	Meio Branco	Meio 2	Meio 5
22% Cr	1,00	0,02	0,01
13% Cr	2,22	0,46	3,74
API P110	10,43	1,65	0,58

Tabela V.4- Densidades de corrente, a 80°C, num potencial 200mV acima do potencial de corrosão.

MATERIAIS	DENSIDADE DE CORRENTE NUM POTENCIAL 200mV ACIMA DO POTENCIAL DE CORROSÃO (mA/cm ²)		
	Meio Branco	Meio 2	Meio 5
22% Cr	0,15	0,001	0,02
13% Cr	5,15	1,61	6,64
API P110	17,3	4,94	2,5

Comparando os dados da tabela IV.3 e V.4 para o meio 2 e para o meio sem inibidor, observa-se que, em potenciais 100 e 200mV acima do potencial de corrosão, no meio 2 (2% de dibutiltiouréia) os três materiais apresentam densidades de corrente menores. Comparando dados do meio 5 (mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído) e do meio sem inibidor observa-se que, em potenciais 100 e 200mV acima do potencial de corrosão, os aços 22Cr e P110 apresentaram densidades de corrente menores no meio 5, ou seja, o efeito do inibidor se traduz numa redução da

corrente anódica. Porém, com aço 13Cr densidades de corrente menores (nos potenciais 100 e 200mV acima do potencial de corrosão) foram observadas no meio sem inibidor.

Com relação aos resultados dos ensaios de impedância, é possível observar nos gráficos de módulo da impedância contra a frequência, mostrados nas figuras IV.15, IV.16 e IV.17, que a adição de inibidores acarreta aumento do módulo da impedância. O aumento do módulo de impedância, que estaria diretamente relacionado com o aumento da proteção do metal, aconteceu por meio da adição de inibidor principalmente nas regiões de altas e médias frequências com o aço 22Cr, em toda faixa de frequências com o aço 13Cr e apenas nas regiões de médias e altas frequências com o aço P110.

As figuras IV.18, IV.19 e IV.20, que mostram os gráficos de fase da impedância contra a frequência dos três aços estudados, podem informar se os mecanismos envolvidos nos processos de corrosão com ou sem inibidores são similares. Se com o aumento do módulo de impedância o perfil do ângulo de fase em função da frequência se mantém durante todo o processo, isso significa que o mecanismo da reação provavelmente se mantém. Assim, a sobreposição de dois gráficos ou valores muito próximos do ângulo de fase durante toda faixa de frequência sugere que os mecanismos das reações envolvidas nos dois processos sejam similares.

É possível verificar, por meio da avaliação das figuras IV.18, IV.19 e IV.20, que para os três materiais estudados a adição de inibidor provoca alteração do mecanismo do processo corrosivo pois os gráficos de ângulo de fase da impedância dos processos com e sem inibidores de corrosão divergem. Pode-se verificar também que as reações dos processos de corrosão dos aços 22%Cr e 13%Cr, nos meios 2 (2% de dibutiltiouréia) e 5 (mistura de 2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído),

apresentam mecanismos similares. Com o aço P110 a adição de formaldeído a dibutiltiouréia acarreta mudança no mecanismo do processo corrosivo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio de ensaios perda de massa e ensaios eletroquímicos de polarização e de impedância eletroquímica, realizados com objetivo de avaliar potenciais inibidores de corrosão para os aços inoxidáveis 22Cr, 13Cr e aço P110 em mistura de ácidos acético, fórmico e fluorídrico, a 80°C, conduziram às seguintes conclusões:

- os resultados de perda de massa indicam que entre as substâncias testadas a dibutiltiouréia foi capaz de reduzir simultaneamente as taxas de corrosão dos três aços utilizados, levando a valores de taxa de corrosão abaixo do limite de aceitação estabelecido, que foi de 200mpy.
- com o emprego do álcool propargílico e do sulfóxido de benzila foi possível atingir taxas de corrosão abaixo de 200mpy apenas para o aço inoxidável 22Cr, o qual, por sua vez, apresentou uma taxa de corrosão no meio sem inibidor já próxima de 200mpy, sendo portanto, dos três materiais o de menor corrosão nesse meio.
- a adição de formaldeído a dibutiltiouréia não acarretou mudança significativa nos resultados de perda de massa obtidos com os aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr. Apenas com o aço API P110 pequena redução da taxa de corrosão (de 131,1 para 118,4 mpy) foi observada.
- as curvas de polarização obtidas mostram que a dibutiltiouréia e a mistura de dibutiltiouréia com o formaldeído reduzem os valores dos potenciais de corrosão e das

densidades de corrente anódicas e catódicas dos três aços estudados em relação ao meio sem a presença de inibidor.

- as curvas de polarização anódica mostram também que os aços inoxidáveis 13Cr e API P110 apresentam, nas temperaturas de 25, 50 e 80°C, apenas dissolução ativa nos meios estudados. O aço inoxidável 22Cr, por sua vez, apresenta nos meios com e sem inibidores, nas temperaturas de 50 e 80°C regiões de dissolução ativa intercalada com regiões de passivação instável. A 25°C o aço 22Cr apresentou dissolução ativa no início da polarização (nos potenciais mais próximos do potencial de corrosão), seguida por passivação estável.

- os resultados de impedância eletroquímica mostram que a adição de inibidores provoca aumento do módulo da impedância medida que estaria relacionado com o aumento da proteção dos materiais conferida pelo inibidor.

- os diagramas obtidos de fase da impedância contra a frequência sugerem que a adição de inibidores acarreta mudança no mecanismo de corrosão e inibição. Entre os inibidores avaliados se verifica que a adição de formaldeído a dibutiltiouréia não acarreta mudança significativa dos processos corrosivos dos aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr, sendo observada diferença apenas para o aço carbono P110.

CAPÍTULO IV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GENTIL, V., *Corrosão*. 3ª. ed., Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996.

[2] DOMINGOS, L. M. B., *Contribuição ao estudo de Inibidores de Corrosão do Aço AISI 1006 em solução de HCl contendo Etanol Similares aos Fluidos de Estimulação de Poços de Petróleo – Comportamento do Álcool Propargílico*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

[3] FERNANDES, P.D., “Técnicas de Estimulação: Aumentando a Produtividade de Poços de Petróleo”. Disponível em:

http://www/dep.fem.unicamp.br/boletin/BE17/artigo_Dore.htm.

Acesso em: 11/10/2004

[4] CROWE, C., MASMONTEIL, J., TOUBOUL, E., et al, “Trends in Matrix Acidizing”.

Disponível em:

www.oilfield.slb.com/media/resources/oilfieldreview/ors92/1092/p24_40.pdf

Acesso em: 05/08/2004

[5] CARDOSO, S.P., *Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico*. Exame de Qualificação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

[6] RAE, P., LULLO, G., "Matrix Acid Stimulation – A Review of the State of the Art". *SPE European Formation Damage Conference*, nº 82260, Hague (Netherlands), 2003.

[7] JOIA, C.J.B.M., BARBOSA, B.C, "Performance of Corrosion Inhibitors for Acidizing Jobs in Horizontal Wells Completed with CRA – Laboratory Tests". *Corrosion 2001*, nº 1007 ; NACE ; Houston; 2001.

[8] Material disponível em:

<http://www.acd.ufrj.br/multimin.mmp/textos/cap8p/introd.htm>

Acesso em: 22/11/2004

[9] SOUZA, S. A., *Composição Química dos Aços*. 1º.ed, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 2001

[10] OLIVEIRA, G.S., *Avaliação de Potenciais Inibidores de Corrosão de Aços para Operações de Acidificação em Poços de Petróleo*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

[11] SCHIMITT, G., "Inhibition in Acid Media". *Corrosion Inhibitors (UK)*, nº 5, European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, 1994.

[12] TRABANELLI, G.; "Inhibitors for Chemical Cleaning Treatments". *Corrosion Inhibitors (UK)*, nº 6, European Federation of Corrosion By The Institute of Materials, 1994.

[13] WALKER, M.L, CASSIDY, J.M., LANCASTER, K.R, et al; "Acid Inhibition of CRA's: A review". *Corrosion 94*, nº 19, NACE, Baltimore, 1994.

- [14] MORGENTHALER, L.N., "Testing the Corrosivity of Spent HCl/HF Acid to 22Cr and 13Cr Stainless Steels". *1997 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE 37278, Houston, 1997.
- [15] MACK, R.D; "Corrosion Inhibition of 13Cr, Super 13Cr, and 15Cr Stainless Steels in HCl-HF Acidizing Fluids". *Corrosion* 95, nº 92, NACE, Orlando, 1995.
- [16] SANTANA, V.C., SILVA, D.R., AZEVEDO, F.G, et al, "Performance Studies of a Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in Acid Conditions and High Temperatures". *Corrosion*, Vol. 59, nº 7, pp 635-639, 2003.
- [17] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1ª. Ed., São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [18] NORMA ASTM G1-72: "Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Tests Specimens".
- [19] NORMA ASTM G31: "Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals".
- [20] CASTELAN, G. W., *Físico-Química*. Vol. 2, Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, 1972.
- [21] AKSÜT, A.A., ÖNAL, A.N., "The Effect of Some Organic Compounds on the Corrosion of Pure Fe, Pure Cr and Fe-Cr Alloys in Acid Solutions". *Corrosion Science*, Vol. 39, nº 4, pp 761-774, 1997.