



INIBIDORES DE CORROSÃO PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO  
SUBMETIDOS A MEIOS DE ALTA SALINIDADE E PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>.

Aline Yae Kina

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano  
Gomes

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2011

INIBIDORES DE CORROSÃO PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO  
SUBMETIDOS A MEIOS DE ALTA SALINIDADE E PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>.

Aline Yae Kina

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

---

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.

---

Prof. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2011

Kina, Aline Yae

Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO<sub>2</sub>/  
Aline Yae Kina. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVII, 79p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 75-79.

1. Inibidores de corrosão. 2. Corrosão. 3. Alta salinidade.  
4. Dióxido de carbono. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“A mente que se abre a uma nova idéia, jamais volta ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

## **AGRADECIMENTOS:**

Aos meus pais, **Kuniko Kina** e **Masaaki Kina**, que com muita dedicação e amor, me deram a base para a concretização desta etapa.

Aos meus irmãos: **Mari**, por todo carinho, apoio, além de algumas caronas; **Yuri**, pelo carinho e dedicação; e **Jun**, pelo incentivo.

Ao meu namorado, **Alan Matias Avelar** pelo amor, amizade e ajuda na elaboração deste trabalho.

A minha irmã de coração, **Vanessa Moura de Souza** que com sua amizade tornou tão agradável este período, além de ajuda essencial na revisão de textos.

Ao meu orientador, Professor **José da Cunha Ponciano Gomes**, pelos ensinamentos, dedicação, amizade e confiança em mim depositados.

Ao Professor **Sérgio Souto Maior Tavares** pela amizade, dedicação, e ensinamentos que foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

Ao Professor **Fernando Benedicto Mainier** que ajudou a trilhar os meus caminhos desde o início da graduação.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, que me ajudaram de inúmeras formas. À **Adriana Barbosa** e à **Janaína Cardozo**, pela ajuda com a química orgânica e nas discussões de resultados; Ao **Eduardo Alencar** por me ajudar com os ensaios; Ao **Otávio Corrêa**, pelo suporte técnico de softwares, pela ajuda na formatação do trabalho e nas atividades burocráticas; A **Laisa Cândido** por estar sempre disposta a ajudar.

Ao Técnico **Alecir Zenaide de Oliveira** pela ajuda, por mim requerida, diversas vezes.

Aos meus **amigos**, em especial aos da turma **105**, que são essenciais na minha vida.

A **FAPERJ** pelo auxílio financeiro prestado.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

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

INIBIDORES DE CORROSÃO PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO  
SUBMETIDOS A MEIOS DE ALTA SALINIDADE E PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>.

Aline Yae Kina

Dezembro/2011

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A eficiência de inibição de algumas moléculas foi testada para sistemas de aço carbono submetidos a um meio de alta salinidade saturado com CO<sub>2</sub>. Este sistema simula a água produzida proveniente de poços de petróleo, onde a salinidade é de aproximadamente 22% em peso.

Apesar de existirem trabalhos que envolvem inibidores de corrosão por CO<sub>2</sub> em meio salino, poucos são os que se dedicam ao efeito de meios com uma concentração elevada de sais como é observado no presente trabalho.

Os ensaios eletroquímicos e gravimétricos foram conduzidos em uma célula em condições estáticas a pressão de 1 bar e a temperatura ambiente. Para ensaios simulando fluxo testes foram feitos em um loop e em uma autoclave a 80°C e 1 bar.

Os resultados apontaram o 2-mercaptopyrimidina como inibidor de corrosão para CO<sub>2</sub> mais eficiente em relação aos compostos testados no meio altamente salino.

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

CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL SYSTEMS IN HIGH SALINITY MEDIA WITH CO<sub>2</sub>.

Aline Yae Kina

December/2011

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The inhibition efficiency of some compounds was tested for carbon steel systems in high salinity media saturated with carbon dioxide. This system simulates the oil wells produced water, which salinity is around 22% by weight.

Although there are papers about CO<sub>2</sub> corrosion inhibitors in brine environments, there are quite a few works in a high salt concentration in the test solution as in this research.

The electrochemical and gravimetric tests were carried out in static conditions in a glass cell under 1 bar and at room temperature. For flow conditions the tests were conducted in a Loop and in an autoclave under 1 bar and at 80°C. Then the most effective corrosion inhibitor was submitted to an autoclave.

Results suggested the 2-mercaptopyrimidine is the more effective CO<sub>2</sub> corrosion inhibitor among the other tested compounds in high salinity environment.

## ÍNDICE

<b>I - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
II.1 - AÇO CARBONO.....	2
II.2 - CORROSÃO.....	3
<i>II.2.1 - Corrosão por CO<sub>2</sub> .....</i>	<i>5</i>
II.2.1.1 - Efeito da pressão parcial de dióxido de carbono .....	6
II.2.1.2 - Efeito do pH.....	8
II.2.1.3 - Efeito da Temperatura.....	9
II.2.1.4 - Influência do fluxo.....	10
II.2.1.5 - Efeito da pressão parcial do oxigênio .....	10
II.2.1.6 - Efeito da pressão parcial do sulfeto de hidrogênio .....	12
II.2.1.7 - Influência dos íons cloreto .....	15
II.3 - TÉCNICA GRAVIMÉTRICA.....	16
<i>II.3.1 - Ensaio Gravimétrico.....</i>	<i>16</i>
II.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	18
<i>II.4.1 - Curvas de Polarização .....</i>	<i>18</i>
<i>II.4.2 - Espectroscopia de impedância Eletroquímica .....</i>	<i>19</i>
II.5 - INIBIDORES DE CORROSÃO .....	21
II.6 - SELEÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO .....	31
<i>II.6.1 - Bubble test ou Kettle test .....</i>	<i>31</i>
<i>II.6.2 - Rotating Cage .....</i>	<i>32</i>
<i>II.6.3 - Jet Impingement.....</i>	<i>34</i>
<i>II.6.4 - Teste de escoamento em Lopp .....</i>	<i>36</i>
<b>III - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
III.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	38
<i>III.1.1 - Materiais .....</i>	<i>38</i>
<i>III.1.2 - Loop (80°C).....</i>	<i>40</i>
<i>III.1.3 - Equipamentos utilizados para medição e controle. ....</i>	<i>42</i>



III.2 - METODOLOGIA .....	42
III.2.1 - Solução teste.....	42
III.2.2 - Inibidores de Corrosão Seleccionados .....	43
III.2.3 - Métodos Experimentais .....	44
III.2.3.1 - Curvas de Polarização .....	45
III.2.3.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	46
III.2.3.3 - Perda de massa .....	47
<b>IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
IV.1 - ENSAIOS EM BANCADA.....	50
IV.1.1 - Resultados de Perda de Massa em bancada. ....	50
IV.1.2 - Resultados eletroquímicos em bancada. ....	52
IV.1.2.1 - Curvas de Polarização em bancada. ....	52
IV.1.2.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em bancada.....	57
IV.2 - ENSAIOS NA AUTOCLAVE .....	61
IV.3 - ENSAIOS NO LOOP (80°C).....	63
IV.3.1 - Resultados de Perda de Massa no Loop (80°C). ....	63
IV.3.2 - Resultados eletroquímicos no Loop (80°C). ....	66
IV.3.2.1 - Curvas de Polarização no Loop. ....	66
IV.3.2.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no Loop (80°C).....	69
<b>V - CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>74</b>
<b>VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 - Mecanismo de corrosão eletroquímica [11].	4
Figura II.2: Efeito do pH na taxa de corrosão do aço carbono sem a precipitação de carbonato de ferro a temperatura de 20°C e $P_{CO_2}$ de 1 bar . Gráfico modificado de Nešić [19].	8
Figura - II.3: Efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço carbono em pH = 4, $P_{CO_2}$ = 1 bar, $C_{Fe^{2+}} < 5$ ppm, 100 ppm de HAc, $v = 0,5$ m/s. Gráfico modificado de Nešić [19].	9
Figura II.4: Taxa de corrosão (1 mpy = 0,0254 mm/ano) em diferentes concentrações de oxigênio em solução de 3% em peso de NaCl e 0,3% em peso de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ saturado com $CO_2$ [23].	11
Figura II.5: Eficiência de inibição em solução salina saturada com $CO_2$ e traços de oxigênio [23].	11
Figura II.6: Potencial de circuito aberto e taxa de corrosão do aço carbono em pH 4[23].	13
Figura II.7: Diagrama de Nyquist do aço carbono em pH 4, feitos no final de cada estágio [23].	14
Figura II.8: Comparação da taxa de corrosão medida por LPR a 5°C, pH 4, para diferentes concentrações de NaCl e velocidades de rotação do eletrodo rotatório [25].	15
Figura II.9: Representação do Diagrama de Nyquist.	20
Figura II.10: Curva de Polarização na presença de um inibidor catódico [29].	21
Figura II.11: Representação esquemática da dupla camada elétrica [29].	23
Figura II.12: Estrutura do hidroxietil imidazolina, onde R é um derivado de cadeia alquil [41].	27
Figura II.13: Efeito da concentração do hidroxietil imidazolina no diagrama de Nyquist para o aço X-80 em solução 3% de NaCl saturada em $CO_2$ [43].	28
Figura II.14: Curvas de polarização do aço API X65 exposto à solução de 5% de NaCl saturado em $CO_2$ sem e com diferentes concentrações do derivado de imidazolina: (a) branco, (b) 10 ppm, (c) 50 ppm, (d) 100 ppm, (e) 200 ppm. Gráfico modificado de G. Zhang et. al. [44].	28

Figura II.15: Diagrama de Nyquist de um aço API X65 exposto a uma solução de NaCl 5% saturado em CO <sub>2</sub> com 50 ppm de imidazolina e derivado de imidazolina. Gráfico modificado de G. Zhang et. al. [44].....	29
Figura II.16: Estruturas do derivado de imidazolina (a) e da imidazolina (b) testados [44]. .....	29
Figura II.17: Representação esquemática do Loop [45].....	30
Figura II.18: Diagrama de Nyquist do aço carbono em solução de 80% de água do mar e 20% de óleo com 100 ppm de inibidor em um loop com velocidade de escoamento de 1 m/s a 90°C e 300 psi em tempos de imersão diferentes [45].....	30
Figura II.19: Influência da variação da concentração do inibidor na (a) resistência a transferência de carga e (b) no coeficiente de Warburg [45]. .....	31
Figura II.20: Esquema da montagem do ensaio de <i>Bubble test</i> .....	32
Figura II.21: “Rotating Cage” (a) figura esquemática do ensaio (b) foto da gaiola rotatória [48].....	32
Figura II.22: Padrões de fluxo do Rotating Cage. Figura modificada do ASTM G170 [48]. .....	34
Figura II.23: Representação esquemática do escoamento do fluido em um teste de JI [32]. .....	36
Figura II.24: Foto de um Loop [49].....	37
Figura III.1: Eletrodo de trabalho para ensaios eletroquímicos em (a) bancada e (b) Loop.....	39
Figura III.2: Corpos de prova para ensaios de perda de massa em (a) bancada e (b) Autoclave (c) Loop.....	39
Figura III.3: Eletrodos de referência par ensaios eletroquímicos (a) em bancada e (b) no Loop (80°C).....	40
Figura III.4: Sistema de circuito fechado Loop (80°C).....	40
Figura III.5: Desenho esquemático do Loop (80°C). .....	41
Figura III.6: Esquema de montagem dos ensaios de polarização em bancada a temperatura ambiente. ....	45
Figura III.7: Esquema de montagem dos ensaios de polarização no circuito de sistema fechado Loop (80°C). .....	46
Figura III.8: Ensaio de perda de massa por 24 h (a) em bancada e (b) no Loop (80°C). 47	
Figura III.9: Peças que compõem a autoclave (a) e suporte com corpos de prova (b)...	48

Figura IV.1: Taxa de corrosão do aço carbono na presença dos inibidores 2-MP e 4,6-DMP, em solução salina, saturado com CO <sub>2</sub> e temperatura ambiente. ....	52
Figura IV.2: Curvas de Polarização do aço carbono a temperatura ambiente em solução teste contendo 2-MP em concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L. ....	53
Figura IV.3: Curvas de Polarização do aço carbono a temperatura ambiente em solução teste contendo 4,6-MP em concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L. ....	53
Figura IV.4: Potenciais de corrosão do aço carbono em meio de alta salinidade saturado com CO <sub>2</sub> na presença do (■)2-MP e do (●) 4,6-DMP em diferentes concentrações. ....	55
Figura IV.5: Influência da concentração do 2-MP na variação da (■) Taxa de corrosão e do (●) Potencial de corrosão.....	56
Figura IV.6: Influência da concentração do 4,6-DMP na variação da (■) Taxa de corrosão e do (●) Potencial de corrosão. ....	56
Figura IV.7: Curvas de polarização do aço carbono em bancada a temperatura ambiente sem inibidor e com a Imidazolina comercial (IME).....	57
Figura IV.8: Impedância do aço carbono na solução teste saturada com CO <sub>2</sub> com 1 hora de imersão sem inibidor de corrosão. ....	58
Figura IV.9: Curvas de impedância do aço carbono na solução teste saturado com CO <sub>2</sub> na presença do 2-Mercaptopirimidina nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L. ....	59
Figura IV.10: Curvas de impedância do aço carbono na solução teste saturado com CO <sub>2</sub> na presença do 4,6 Diamino-2-Mercaptopirimidina nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L. ....	59
Figura IV.11: Curva de impedância do aço carbono na solução teste saturado com CO <sub>2</sub> na presença da Imidazolina Etoxilada comercial na concentração de 300 mg/L. ....	60
Figura IV.12: Aparência final do ensaio da autoclave com (a) 2-MP e 4,6-DMP e (b) Imidazolina. ....	63
Figura IV.13: Corpos de prova após ensaio de perda de massa no Loop (80°C) com 2-MP na concentração de (a) 5 mg/L e (b) 10 mg/L.....	65
Figura IV.14: Resultado dos ensaios de polarização do aço carbono na presença do inibidor 2-MP nas concentrações de (A) 0 mg/L (B) 2,5 mg/L (C) 5 mg/L (D) 10 mg/L. ....	67

Figura IV.15: Curvas de polarização do aço carbono para 1 h e 24 h na presença da (a) IME e do (b) 2-MP. Sendo, (●) o ensaio com inibidor por 1h, (●) o ensaio com inibidor por 24 h, (●) o ensaio sem inibidor com 1h e (●) o ensaios sem inibidor com 24h. ....	69
Figura IV.16: Curvas de Impedância do aço carbono na presença do inibidor 2-MP no Loop (80°C) nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 2,5 mg/L, (C) 5 mg/L e (D) 10 mg/L. ....	70
Figura IV.17: Curvas de impedância do aço carbono na presença do inibidor 2-MP e do inibidor IME no Loop (80°C). ....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Custo relativo dos materiais de 2002 [6].	3
Tabela - II.2: Taxa de corrosão do SM 80 SS sob diversas pressões parciais de H <sub>2</sub> S e pressões parciais de CO <sub>2</sub> de 20 vol.% [24].	14
Tabela II.3: Valores da constante em relação à unidade da taxa de corrosão. Tabela modificada da norma ASTM G 31 [32].	17
Tabela II.4: Composição das soluções de teste. Tabela modificada de Reznik [38].	25
Tabela II.5: Resultados dos derivados de mercaptopirimidina testados a 40°C. Tabela modificada de Reznik [38].	26
Tabela II.6: Resultados dos derivados de mercaptopirimidina testados na solução 2 a 80°C. Tabela modificada de Reznik [38].	26
Tabela III.1: Composição Química do aço carbono ASTM A-36.	38
Tabela III.2: Composição do eletrólito.	43
Tabela III.3: Inibidores de corrosão selecionados.	44
Tabela III.4: Classificação da taxa de corrosão do aço carbono [9].	49
Tabela IV.1: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa em bancada a temperatura ambiente.	51
Tabela IV.2: Parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização.	54
Tabela IV.3: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa na autoclave. .	61
Tabela IV.4: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa no Loop (80°C). .....	64
Tabela IV.5: Parâmetros eletroquímicos dos ensaios no Loop a 80°C por 24 horas.	67

## ABREVIACOES

ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
$b_a$ e $b_c$	Parâmetro de Tafel (mV/década)
CP	Corpo de prova
CE	Contra-Eletrodo
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração de íons Ferro (II)
DMTU	Dimetil-Tiouréia
$E_a$	Potencial Anódico (V)
$E_c$	Potencial Catódico (V)
$E_{corr}$	Potencial de Corrosão (V)
$E\%$	Eficiência de inibição em porcentagem
EG	Etilenoglicol
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	Eletrodo de Referência
$E_{ECS}$	Potencial medido com Eletrodo de Calomelano Saturado (V)
ET	Eletrodo de Trabalho
$\eta$	Eficiência
HAc	Ácido Acético
HHI	1-hidroxiétil-2-heptadecilimidazolina
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior energia
HPHT	Alta Pressão e Alta Temperatura
$i$	Corrente (A)

$i_a$	Corrente Anódica (A)
$i_c$	Corrente Catódica (A)
$i_{corr}$	Corrente de corrosão ( $A/cm^2$ )
$(i_{corr})_0$	Corrente de corrosão sem inibidor ( $A/cm^2$ )
$(i_{corr})_I$	Corrente de corrosão com inibidor ( $A/cm^2$ )
IME	Imidazolina Etoxilada (comercial)
JI	Teste de Impacto de Jato
k	Constante de equilíbrio
LPR	Resistência a Polarização Linear
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor energia.
M	Metal
2-MP	2- Mercaptopirimidina
4,6-DMP	4,6-Diamino-2- Mercaptopirimidina
$\rho$	Massa específica ( $g/cm^3$ )
$P_{CO_2}$	Pressão parcial de $CO_2$ (bar)
peh	Plano externo de Helmholtz
pih	Plano Interno de Helmholtz
ppb	Partes Por Bilhão
r	Raio (cm)
$r_0$	Distância radial (cm)
RC	Teste de Gaiola Rotatória
Re	Número de Reynolds
$R_p$	Resistência de Polarização ( $k\Omega \cdot cm^2$ )



$R_t$	Resistência a Transferência de carga ( $k\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$\sigma$	Coefficiente de Warburg ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ )
$\tau_J$	Tensão de cisalhamento na placa no teste de impacto de jato ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )
$\tau_{rc}$	Tensão de cisalhamento nas paredes no teste de gaiola rotatória ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{2,3}$ )
TC	Taxa de corrosão
$(TC)_0$	Taxa de Corrosão sem inibidor (mm/ano)
$(TC)_I$	Taxa de Corrosão com inibidor (mm/ano)
$U_0$	Velocidade de escoamento (m/s)
$\omega$	Velocidade Angular (Hz)
Z	Impedância ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$Z_{im}$	Eixo Imaginário ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$Z_{re}$	Eixo Real ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

\*As unidades descritas são as utilizadas no trabalho, caso haja a adoção de unidades diferentes das acima descritas, estas serão citadas ao longo do texto.

## I - INTRODUÇÃO

Atualmente o petróleo é o maior componente de uma matriz energética básica da sociedade industrial e o elemento fundamental para o funcionamento da economia moderna. Dentre os desafios deste setor de óleo e gás, pode ser citada a corrosão, que se mal administrada pode gerar prejuízos de milhões de dólares além de danos irreparáveis ao meio ambiente.

Uma tecnologia tradicional para se reduzir as taxas de corrosão é a aplicação de inibidores de corrosão, que na indústria petrolífera apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras [1].

Existem registros das primeiras aplicações de inibidores de corrosão no início do século XX, com a adição de mistura de melaços, óleos vegetais e amidos. Desde então, muitas foram as formulações propostas, como o silicato de sódio em 1920, as aminas em 1930, os cromatos e sais de arsênio em 1940. A partir da década de 50 deu-se início à utilização de inibidores com base no desenvolvimento de sínteses orgânicas [2].

Apesar de muito eficientes, os cromatos e sais de arsênio começaram a ter sua utilização questionada em meados dos anos 70, pois, são compostos extremamente tóxicos, impactando o meio ambiente [3].

Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Eles atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, como também, o seu mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido [4].

Apesar da grande aplicação dos inibidores de corrosão na indústria do petróleo, ainda pouco se sabe sobre a aplicação em meio de alta salinidade e presença de dióxido do carbono. A maior parte dos estudos encontrados na literatura está voltada para os meios ácidos.

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento de inibidores de corrosão orgânicos formadores de filme, utilizados em pequenas concentrações, em um meio aquoso contendo alto teor de sais e CO<sub>2</sub> a temperatura e pressão controlada, onde a eficiência de inibição será medida através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas.

## II -REVISÃO BIBLIOGÁFICA

### II.1 - AÇO CARBONO

O aço carbono é uma liga ferrosa constituída de ferro e carbono, sem a adição de outros elementos de ligas. Entretanto uma análise da composição de aços comerciais pode indicar a presença de fósforo, enxofre, silício e manganês que podem estar presentes na liga na forma de impurezas. A presença desses elementos nos teores normais, pouco afeta a performance do material [5].

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. As propriedades mecânicas deste tipo de aço sem qualquer adição de elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações da prática [5]. Além disto, o material apresenta um baixo custo no mercado tornando-o muito atrativo, conforme pode ser visto na Tabela II.1 [6].

Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento de tecnologias que possibilita a exploração de reservatórios de petróleo em alto mar (Off-Shore), a indústria de petróleo e gás brasileira está em expansão. Devido à preocupação com a utilização de tecnologias mais seguras e adequadas à nova realidade da indústria de petróleo, têm se feito uso de materiais mais resistentes à corrosão, porém o aço carbono ainda está presente em grande parte dos equipamentos das plataformas Off-Shore e das plantas de processamento [7].

Por ser susceptível a corrosão [8], quando o aço carbono for utilizado, deve ser prevista uma sobresspessura, revestimento, ou o emprego de inibidores de corrosão, de modo a se garantir uma operação com confiabilidade.

Tabela II.1 - Custo relativo dos materiais de 2002 [6].

<b>Materiais/ Condição</b>	<b>Custo relativo</b>	<b>Materiais/ Condição</b>	<b>Custo relativo</b>
<b><u>Aços comuns ao carbono; aços de baixa liga</u></b>		<b><u>Aços inoxidáveis</u></b>	
Liga de aço A36		Liga inoxidável 316	
> Chapa grossa laminada a quente	1,0	> Chapa grossa, acabada a quente e recozida	5,3
> Barra em ângulo, Laminada a quente	1,6	> Redonda, estirada a frio e recozida	8,9
Liga de aço 1020		<b><u>Ferro Fundido</u></b>	
> Chapa grossa laminada a quente	0,8	Feros cinzentos (Todas as classes)	
> Chapa grossa laminada a frio	1,6	> Alta Produção	1,9
Liga de aço 1040		> Baixa produção	4,7
> Chapa grossa laminada a quente	1,1	<b><u>Liga de Titâneo</u></b>	
> Chapa grossa laminada a frio	1,9	Comercialmente Pura	
<b><u>Aços inoxidáveis</u></b>		> ASTM classe 1, recozida	66,4
Liga inoxidável 304		Liga Ti-5A1-2,5SV	157,0
> Chapa grossa, acabada a quente e recozida	4,0	Liga Ti-6A1-4V	132,0

## II.2 - CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso [9].

Este fenômeno segue a segunda lei da termodinâmica, que postula que a uma temperatura e pressão constante, a direção espontânea de ocorrência de um processo é a direção da redução de energia até o equilíbrio ser atingido [10].

Os mecanismos básicos de corrosão, quando se avalia o material, o meio e as condições operacionais são os mecanismos químicos e eletroquímicos.

A corrosão química corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, não necessariamente metálico, não havendo geração de corrente elétrica. No caso de um metal ou liga, o processo consiste numa reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica [11].

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em uma determinada região e recebidos em outra. Este processo pode ser decomposto em três etapas principais [9]:

- Processo anódico – Passagem de íons para a solução;
- Deslocamento dos elétrons e íons – Observa-se a transferência de elétrons da região anódica para a catódica em um circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
- Processo catódico – Recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

A literatura mostra que 98% dos casos de corrosão ocorrem por ação eletroquímica do meio[12]. A Figura II.1 mostra alguns mecanismos de corrosão eletroquímica de um metal em diferentes meios.

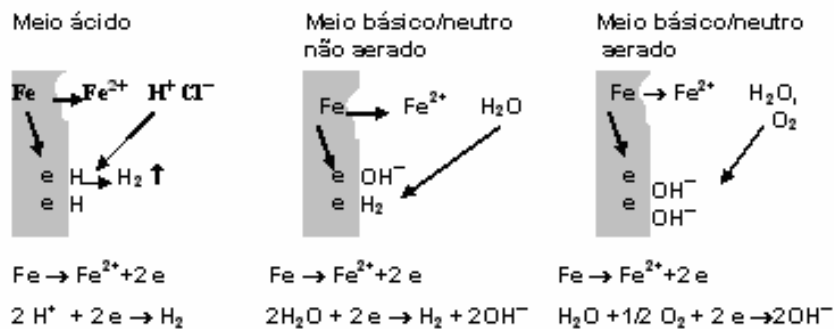


Figura II.1 - Mecanismo de corrosão eletroquímica [11].

Os problemas associados à corrosão ocorrem frequentemente em diversos setores e as perdas econômicas podem ser classificadas como diretas ou indiretas.

São classificadas como perdas diretas, os custos de substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão-de-obra, assim como os custos e a manutenção dos processos de proteção, como a proteção catódica, recobrimentos, pinturas, entre outros [9].

Segundo Uhlig [13] as perdas indiretas são mais difíceis de avaliar. Entretanto, ao se fazer um breve estudo das perdas típicas dessa espécie, obtém-se conclusão que

podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas e nem sempre podem ser quantificados.

São consideradas como perdas indiretas, paralisações acidentais, perda de produto, perda de eficiência devido a incrustações, contaminação de produtos, poluição ambiental, além de perdas humanas em acidentes que envolvem o mau monitoramento da corrosão [9] [13].

Existem muitas técnicas para se prever uma taxa de corrosão, assim como estudos para se determinar os mecanismos básicos da corrosão, mas é muito complicado considerar todos os parâmetros envolvidos ao longo da vida útil de operação de um equipamento ou estrutura. Apesar de não ser possível se evitar por completo o processo de corrosão, o prolongamento da vida útil com medidas de proteção torna a utilização de certos equipamentos e estruturas economicamente viáveis.

## II.2.1 - Corrosão por CO<sub>2</sub>

A corrosão por CO<sub>2</sub> está presente tanto na composição de jazidas de petróleo e gás, quanto nos processos tecnológicos de extração e refino, além das indústrias petroquímicas que processam gases ricos em CO<sub>2</sub>. Os aços carbono e de baixa liga são os mais utilizados na confecção de equipamentos e tubulações, principalmente por satisfazerem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação, além de serem mais viáveis financeiramente [14].

A corrosão por CO<sub>2</sub> vem sendo estudada desde 1940 no intuito de se tentar entender e controlar esse fenômeno [15]. Entretanto, algumas questões quanto ao mecanismo ainda não foram resolvidas, ou tornaram-se motivos de discussões e necessitam de maiores pesquisas [16].

Segundo Rozenfeld [17], em geral, se considera a acidificação do meio como sendo o fator principal para os danos causados pelo CO<sub>2</sub>, apesar da deterioração observada nos ambientes industriais ser muito pior que a esperada pela influência individual da acidificação. O dióxido de carbono, solubilizado em água, forma o ácido carbônico que, mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona uma diminuição do pH, tornando a água mais agressiva [9].

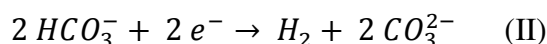
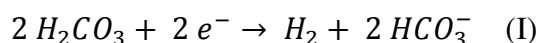
Gentil [9], considera a ação do CO<sub>2</sub> como estando diretamente ligada ao teor de carbonato e bicarbonato, que geralmente estão sob a forma de carbonato de cálcio e

bicarbonato de cálcio. A formação de carbonato pode ser prejudicial ou não no que se refere à corrosão, visto que, se o depósito for homogêneo o material pode ser protegido, ao passo que com uma precipitação irregular a corrosão pode ocorrer.

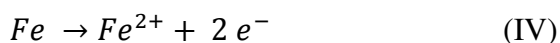
Mora-Mendoza e Turgoose [18] citam, além do carbonato de cálcio, a existência do carbonato de ferro,  $FeCO_3$ , na formação de um filme na superfície do aço carbono. A formação deste filme ocorre em ambientes desaerados e em temperaturas relativamente elevadas. Dependendo da natureza desta camada e das condições de sua formação, esta pode ser protetora ou não [19][20].

Muitos são os mecanismos de dissolução do Ferro descritos na literatura. Os diversos processos podem ser resumidos nas seguintes reações catódicas e anódica [21]:

Reações Catódicas:



Reação anódica:



#### II.2.1.1 - Efeito da pressão parcial de dióxido de carbono

Em condições de pouca ou nenhuma formação de filme sobre a superfície, ou onde o produto de corrosão se dissolve no meio, há a tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento da pressão parcial de  $CO_2$  [22]. Este aumento da taxa de corrosão é, em geral, explicado pelo aumento da concentração de  $H_2CO_3$  que intensifica a reação catódica (I) descrita anteriormente.

Entretanto, em valores mais altos de pH, o aumento da pressão parcial de  $CO_2$  promove uma redução na taxa de corrosão devido à precipitação de carbonato, que em alguns casos atua como filme protetor [20][21].

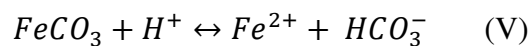
A estabilização do carbonato e do bicarbonato depende de um excesso de  $\text{CO}_2$  em solução e a concentração necessária depende de outros constituintes da água e da temperatura [9].

As quantidades de dióxido de carbono na água podem ser classificadas como:

- (a) Quantidade necessária para formar carbonato;
- (b) Quantidade necessária para converter carbonato em bicarbonato;
- (c) Quantidade necessária para manter em solução o bicarbonato de cálcio;
- (d) Excesso sobre as três anteriores.

Com quantidades insuficientes de dióxido de carbono para a estabilização de bicarbonato, anteriormente descrita pelo tipo (c), a água pode ficar supersaturada com carbonato de cálcio e um ligeiro aumento do pH poderá causar a precipitação deste sal. Nestas condições se o depósito de uma cama deste sal for completo e aderente à superfície metálica, esta poderá ficar protegida do ataque da água. Sendo o meio considerado como não corrosivo. Entretanto, se o depósito do carbonato de cálcio for incompleto e não aderente a corrosão poderá ocorrer. Por fim, em um meio contendo quantidade de  $\text{CO}_2$  acima do necessário para manter em solução o bicarbonato (tipo (d)) a água poderá ser corrosiva, pois ela não precipitará carbonato de cálcio e poderá dissolver alguns depósitos já existentes deste sal [9].

Como descrito anteriormente, dependendo das condições do meio pode haver também a precipitação do  $\text{FeCO}_3$ . A formação do carbonato de ferro ocorre segundo a reação [18]:

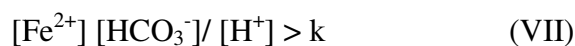


A constante de equilíbrio,  $k$ , pode ser definida como:

$$k = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (\text{VI})$$



Desta forma verifica-se que a formação de  $\text{FeCO}_3$  é uma função da concentração do íon ferro (II), bicarbonato e do pH. A temperatura ambiente a sua precipitação é viabilizada quando a equação (VII) for atendida [18]:



### II.2.1.2 - Efeito do pH

O pH tem uma grande influência na taxa de corrosão. Em geral, o pH de uma solução aquosa saturado com  $\text{CO}_2$  é em torno de 4.

Quando se trabalha com pressões parciais relativamente baixas de  $\text{CO}_2$  em pH inferior a 4, a redução direta do íon  $\text{H}^+$ , descrita pela reação (III), é particularmente importante e o pH tem um efeito direto na taxa de corrosão, como pode ser visto na Figura II.2. O gráfico mostra os resultados obtidos pelos ensaios de Resistência a Polarização Linear (LPR). O LPR é um ensaio eletroquímico que indica a taxa de corrosão pela medição da resistência do sistema a passagem de corrente [19].

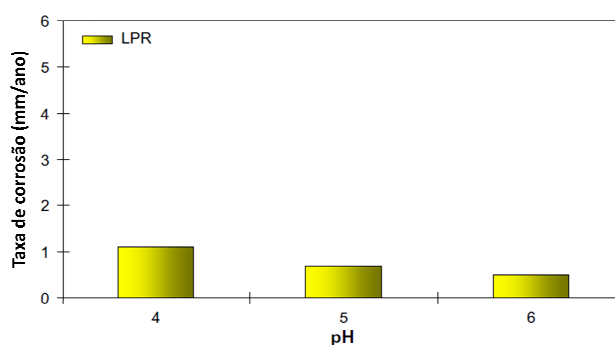


Figura II.2: Efeito do pH na taxa de corrosão do aço carbono sem a precipitação de carbonato de ferro a temperatura de  $20^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{CO}_2}$  de 1 bar . Gráfico modificado de Nešić [19].

Entretanto, o efeito mais importante do pH é o indireto e está relacionado a como a variação do pH altera as condições do meio para a formação do carbonato de ferro. Um meio com pH elevado, resulta em um decréscimo da solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  e propicia um aumento na taxa de precipitação do mesmo [19]. Neste caso a taxa de

corrosão do aço carbono pode ser reduzida, pois, como já foi dito anteriormente, a formação de um filme homogêneo de carbonato de ferro pode proteger o material.

Em uma solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente, a camada de  $\text{FeCO}_3$  pode ser formada na superfície do aço carbono em um pH maior que 4,95. Estudos também mostraram que em um meio com pH 6,5 o  $\text{FeCO}_3$  é o principal produto de corrosão na superfície do metal [18].

### II.2.1.3 - Efeito da Temperatura

Em geral, a temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão, como por exemplo, os mecanismos eletroquímicos e químicos, o transporte de íons em solução, entre outros. Assim, pode-se esperar que a taxa de corrosão aumentasse com o aumento da temperatura, e este é o caso para um meio com pH baixo, quando a precipitação de carbonato não ocorre, como pode ser visto na Figura - II.3. Esta situação se altera bastante quando se excede o limite de solubilidade do carbonato ou outros sais, em geral, em pH mais elevado. Neste caso, o aumento da temperatura acelera a cinética de precipitação e há formação do filme protetor, reduzindo assim a taxa de corrosão.

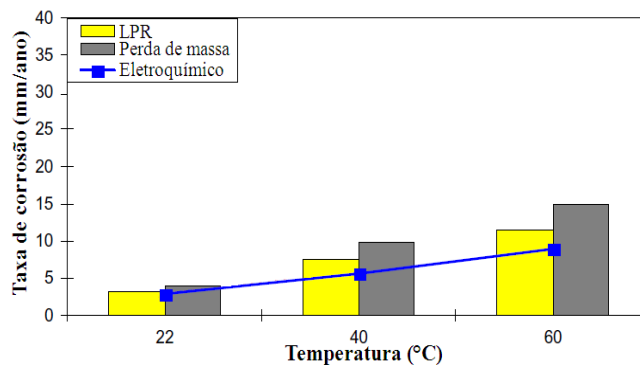


Figura - II.3: Efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço carbono em pH = 4,  $P_{\text{CO}_2} = 1$  bar,  $C_{\text{Fe}^{2+}} < 5$  ppm, 100 ppm de HAc,  $v = 0,5$  m/s. Gráfico modificado de Nešić [19].

O pico da taxa de corrosão em geral está na faixa de 60°C a 80°C, dependendo da composição da solução e da condição de escoamento [19].

#### II.2.1.4 - *Influência do fluxo*

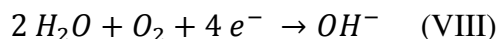
Em geral, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da velocidade de escoamento, devido aos seguintes casos: impedimento à formação do filme protetor, remoção do filme já existente ou retardo do crescimento destes filmes, aumento do transporte de massa próximo à superfície [19][22].

Os casos descritos anteriormente, em que a velocidade de corrosão é acelerada, são frequentemente agravados por perturbações no escoamento, causado por válvulas, reduções e expansões de diâmetros, curvas, entre outros. Nestes locais há um aumento da turbulência e da tensão cisalhante próximo às paredes [19].

#### II.2.1.5 - *Efeito da pressão parcial do oxigênio*

A manifestação da presença do oxigênio na corrosão em campos de petróleo se dá pela formação de produtos sólidos, aumento da taxa de corrosão e dificuldade de inibição da corrosão [23].

As reações catódicas para a corrosão em meios salinos contendo dióxido de carbono e oxigênio são:



Apesar do oxigênio ser um oxidante mais forte que o  $H_2CO_3$ , este não é responsável pela maior parte das reações catódicas. O oxigênio está atuando provavelmente no filme de carbonato de ferro, tornando a redução do ácido carbônico mais eficiente [23].

Estudos mostram que a contaminação por oxigênio, em um meio salino com  $CO_2$  torna a corrosão do aço carbono mais severa [23] [24], assim como dificulta a atuação dos inibidores de corrosão utilizados em meios contendo apenas  $CO_2$  [23] [25].

A Figura II.4 mostra o resultado obtido em um ensaio de LPR para o aço carbono ASTM 1018, em uma solução de 3% em peso de NaCl e 0,3% em peso de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  com  $CO_2$  e traços de oxigênio. Pode se observar que a taxa de corrosão

aumenta com o aumento da concentração de  $O_2$  [23]. A presença do oxigênio como interferente na inibição de corrosão por  $CO_2$ , fica claro no gráfico de barras (Figura II.5), onde os inibidores tornam-se menos eficientes à medida que a concentração de  $O_2$  aumenta na solução salina [23].

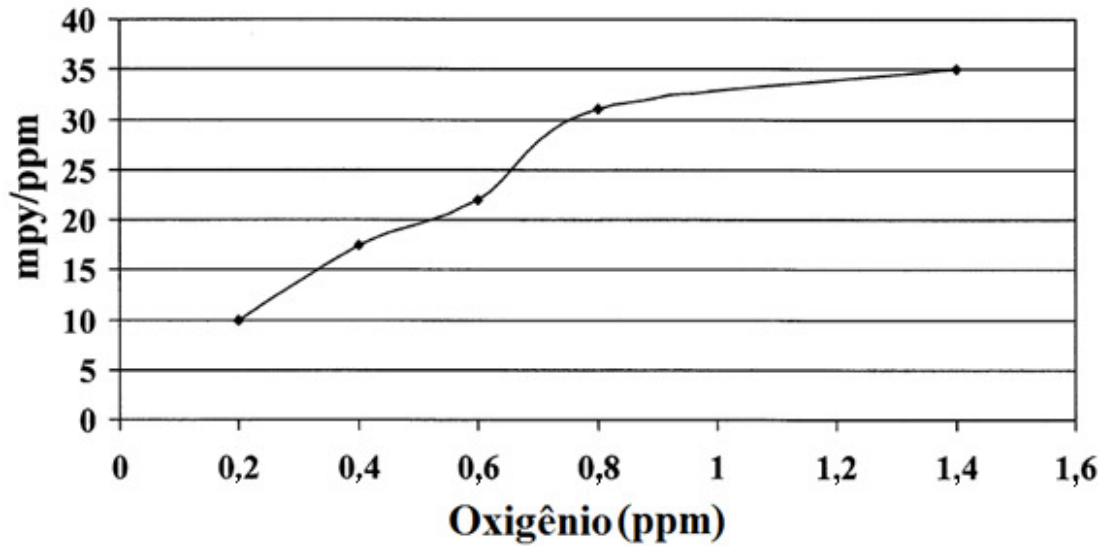


Figura II.4: Taxa de corrosão (1 mpy = 0,0254 mm/ano) em diferentes concentrações de oxigênio em solução de 3% em peso de NaCl e 0,3% em peso de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  saturado com  $CO_2$  [23].

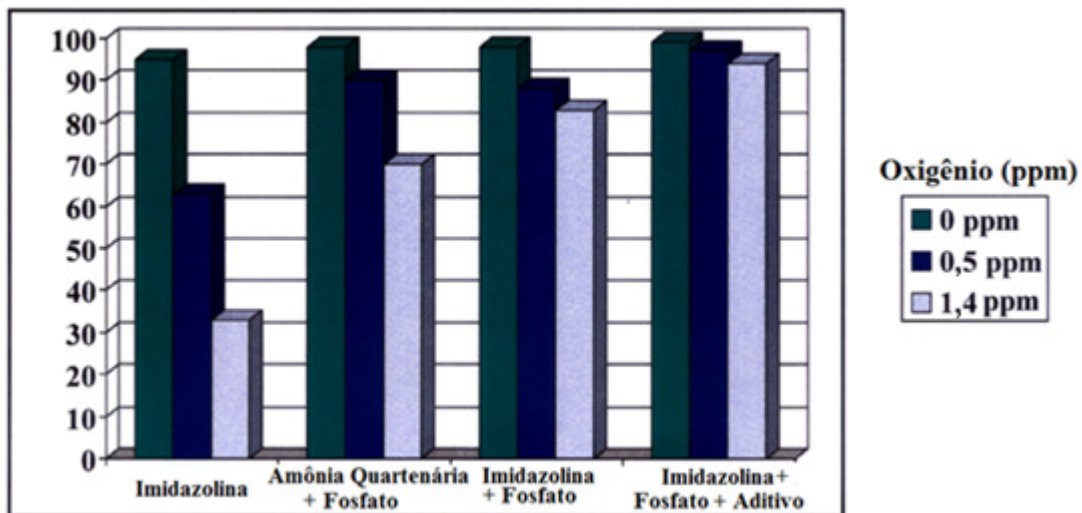
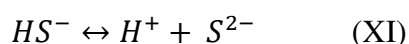
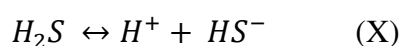


Figura II.5: Eficiência de inibição em solução salina saturada com  $CO_2$  e traços de oxigênio [23].

### II.2.1.6 - Efeito da pressão parcial do sulfeto de hidrogênio

Muitos estudos mostram que a presença do H<sub>2</sub>S pode tanto causar um aumento quanto pode reduzir da taxa de corrosão, dependendo da concentração de H<sub>2</sub>S [23].

A corrosão interna por CO<sub>2</sub> na presença do H<sub>2</sub>S representa um problema significativo tanto para refinarias de petróleo quanto para unidades de tratamento de gás natural. Nos últimos anos o problema tornou-se mais importante, à medida que as reservas de petróleo atuais possuem quantidade consideráveis de sulfeto de hidrogênio. A presença do H<sub>2</sub>S promove reações químicas adicionais no seio da solução [24]:



Apesar da solubilidade do H<sub>2</sub>S ser quase três vezes superior ao do CO<sub>2</sub>, o ácido formado na dissociação do H<sub>2</sub>S é cerca de três vezes mais fraco que o ácido carbônico [24]. Dependendo dos fatores ambientais, vários tipos de sulfeto de ferro podem ser formados como por exemplo: mackinawita, FeS cúbico, troilita, pirrotita, pirita, greigita, entre outros [23][24].

Mackinawita é um composto de estrutura tetragonal sulfo-deficiente de sulfeto de ferro com a composição FeS<sub>1-x</sub> (1 < x < 0,07) ou Fe<sub>1+x</sub>S (0,057 < x < 0,064). Este é o produto de corrosão principal na superfície em solução saturada de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Existem duas maneiras de se formar o mackinawita: Precipitação dos íons Fe<sup>2+</sup> e S<sup>2-</sup> presentes em solução ou pela reação química direta do H<sub>2</sub>S dissolvido com o ferro metálico. FeS cúbico tem, como o próprio nome diz, uma estequiometria de estrutura cristalina cúbica e é encontrada apenas como produto de corrosão. Entretanto, o FeS cúbico é considerado como sendo apenas uma espécie metaestável. Verifica-se que o troilita aparece como um produto de corrosão na superfície do aço carbono em solução aquosa contendo H<sub>2</sub>S a baixas temperaturas, devido à alta concentração local de ferro na superfície corroída. A pyrrhotite é mais estável que a mackinawita e trata-se de um sulfeto de ferro deficiente em ferro com a composição variando de Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> até a estequiometria de troilita, FeS. Pirita possui uma estrutura cristalina cúbica, e é o sulfeto de ferro mais estável. Greigita é um espinélio, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, que é correspondente

termodinamicamente à troilita e a pirita. Além disto a greigita só irá se formar se for adicionado à solução oxigênio ou enxofre [24].

Apesar de existir diversos estudos sobre a interação do H<sub>2</sub>S com a superfície do aço carbono, pouco se sabe sobre a influência combinada de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> [23][24].

Y. S. Choi et al. [23], em uma solução salina de NaCl 1% a temperatura ambiente e pressão atmosférica, submeteram o aço carbono a três condições de teste diferentes, denominados de estágios 1, 2 e 3. O primeiro estágio consistiu no borbulhamento apenas de CO<sub>2</sub>. No segundo estágio adicionou-se ao meio, além do dióxido de carbono, borbulhou-se H<sub>2</sub>S até a concentração de 100 ppm. Em seguida, no terceiro estágio, foi suprimido a injeção de H<sub>2</sub>S, voltando as condições do estágio 1. As análises do potencial de circuito aberto e da taxa de corrosão (Figura II.6) mostraram que a adição do H<sub>2</sub>S promoveu uma redução da taxa de corrosão, assim como, quando o sulfeto de hidrogênio foi retirado a taxa de corrosão voltou a subir. Estes resultados foram atribuídos a formação e a dissolução de uma camada de sulfeto de ferro respectivamente. A mesma tendência foi observada quando se fez o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), mostrando que a resistência de polarização (R<sub>p</sub>), foi aumentada no estágio 2 em relação ao primeiro e em seguida, no estágio 3, voltou a diminuir (Figura II.7).

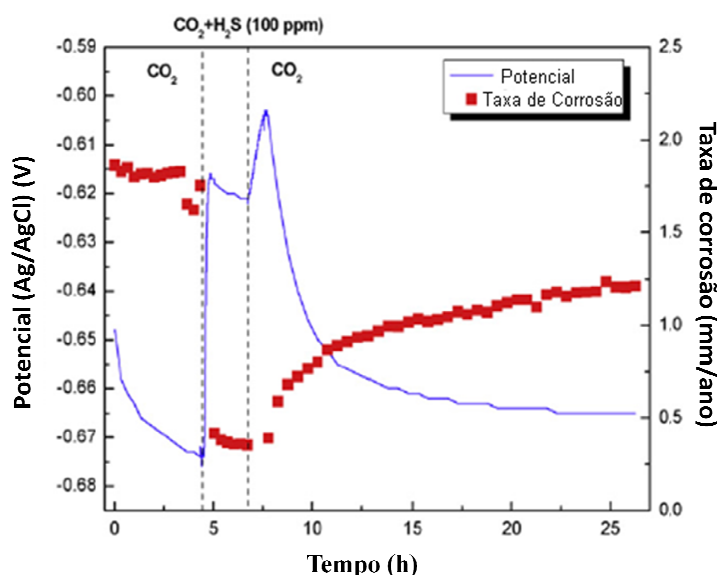


Figura II.6: Potencial de circuito aberto e taxa de corrosão do aço carbono em pH 4[23].

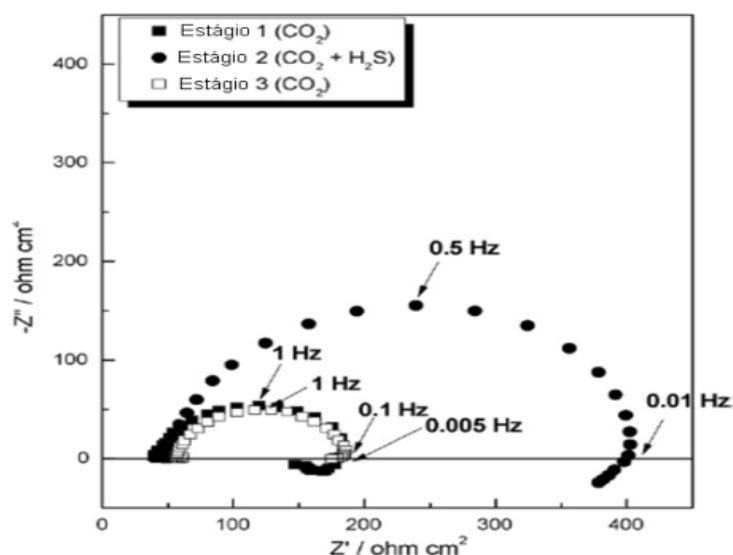


Figura II.7: Diagrama de Nyquist do aço carbono em pH 4, feitos no final de cada estágio [23].

Z. F. Yin et al. [24] estudaram a influência da pressão parcial do  $H_2S$  na taxa de corrosão (TC) do aço SN 80 SS pelo ensaio de perda de massa em solução salina (Tabela - II.2). Neste trabalho constatou-se que a taxa de corrosão crescia com o aumento da pressão parcial do gás até um valor máximo de 0,36 mm/ano. Em seguida o aumento da pressão parcial do sulfeto de hidrogênio promovia uma diminuição da taxa de corrosão. Isto porque a partir deste ponto de máximo, as precipitações de carbonato e de sulfeto de ferro passam a ser favoráveis e conseqüentemente há um declínio na taxa de corrosão.

Tabela - II.2: Taxa de corrosão do SM 80 SS sob diversas pressões parciais de  $H_2S$  e pressões parciais de  $CO_2$  de 20 vol.% [24].

$P_{H_2S}$ (vol.%)	TC (mm/ ano)
0,00016	0,02
0,016	0,08
0,04	0,36
3,2	0,12

### II.2.1.7 - Influência dos íons cloreto

Em geral, os estudos relativos à influência do íon cloreto na corrosão por  $\text{CO}_2$  no aço carbono estão focados na corrosão localizada [25]. X. Jiang et. al. [26] avaliaram a influência do  $\text{Cl}^-$ , neste tipo de corrosão. Variando-se a concentração deste íon (3% - 4,5%), H. Y. Ma [27] estudou a influência do cloreto na corrosão do ferro. Ambos concluíram que a presença do íon cloreto acelera a corrosão localizada.

Com o intuito de se estudar a corrosão uniforme em um ambiente contendo  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CO}_2$ , Nešić et al. [25] investigaram a influência do cloreto em soluções saturadas com  $\text{CO}_2$  em diferentes concentrações do íon (3%, 10%, 20%, 25%). A Figura II.8 expõe os resultados obtidos pelo ensaio de LPR com eletrodo rotatório a  $5^\circ\text{C}$  e pH fixado em 4. O gráfico mostra que a taxa de corrosão diminui com o aumento da concentração de cloreto. Esta redução pode estar relacionada com a diminuição da solubilidade do  $\text{CO}_2$  no meio. Os autores também observaram que o aumento desta concentração também influenciava tanto nas reações anódicas quanto nas reações catódicas.

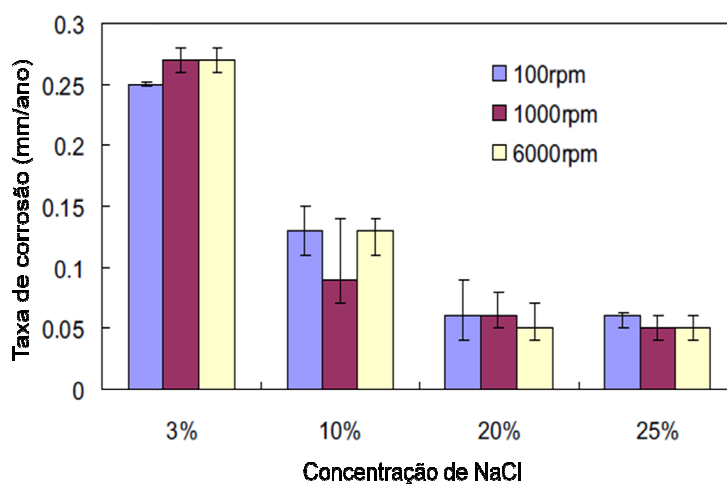


Figura II.8: Comparação da taxa de corrosão medida por LPR a  $5^\circ\text{C}$ , pH 4, para diferentes concentrações de NaCl e velocidades de rotação do eletrodo rotatório [25].



## II.3 - TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

### II.3.1 - Ensaio Gravimétrico

O ensaio gravimétrico é a medida mais direta de corrosão, onde utiliza a perda de massa do metal durante um período de tempo em uma pequena amostra como um cupom. A proporção da área da superfície com o peso do cupom deve ser tão maior quanto possível, para facilitar a detecção de pequenas perdas de massa. Isto permite um menor período de exposição entre as aferições de peso. Entretanto, a seleção da proporção máxima de área/massa pode levar a um período relativamente longo de teste, o que também não é o ideal.

Um longo período de imersão é desvantajoso, uma vez que o valor da perda de massa será resultado de uma média da taxa corrosão durante todo o tempo de ensaio, desta forma as flutuações experimentadas pelo sistema são perdidas [31].

Após a determinação das dimensões da amostra e tempo de teste, deve ser feita uma limpeza da superfície dos metais a serem testados. Este procedimento envolve desengraxe, com a utilização de solventes orgânicos ou um removedor alcalino a quente, assim como uma limpeza mecânica, para a qual se utiliza a técnica de jateamento.

A norma ASTM G 31 [32] também cita que durante a montagem do teste de perda de massa devem ser considerados o volume da solução e a limpeza da mesma após o ensaio. O volume da solução deve ser grande o suficiente para evitar alterações na sua corrosividade durante o ensaio, que tanto pode ser o esgotamento de constituintes corrosivos, como também o acúmulo de produto de corrosão na superfície do metal, podendo afetar corrosões futuras. A limpeza dos corpos de prova ao término do tempo de imersão deve ser realizada, visando-se retirar produtos de corrosão aderidos à superfície. Esta limpeza pode ser dividida em três categorias: mecânica, química e eletrolítica.

Os procedimentos mais usuais para a limpeza mecânica consistem em se escovar a superfície com pasta abrasiva suave em água corrente, seguida de uma imersão em um banho de ultrassom. Os produtos de corrosão mais incrustados são dissolvidos pela limpeza química em solução apropriada. Os procedimentos de limpeza devem ser feitos

também em uma amostra de controle, para se minimizar erros decorrentes das perdas de massa do metal não corroído e eventuais oxidações entre o processo de preparação e montagem do teste [32].

A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação (XIII) [31].

$$Taxa\ de\ corros\tilde{a}o = \frac{Perda\ de\ peso\ (g) \times Constante}{\acute{A}rea\ (cm^2) \times Tempo(h) \times densidade\ do\ metal(g/cm^3)} \quad (XIII)$$

A constante descrita na equação (XIII) depende da unidade adotada para a taxa de corrosão. Os respectivos valores para esta constante estão descritos na Tabela II.3.

Tabela II.3: Valores da constante em relação à unidade da taxa de corrosão. Tabela modificada da norma ASTM G 31 [32].

<b>Unidade adotada da taxa de corrosão</b>	<b>Valor da constante</b>
Milésimo de polegada por ano	3,45 x 10 <sup>6</sup>
Polegadas por ano	3,45 x 10 <sup>3</sup>
Polegadas por mês	3,45 x 10 <sup>2</sup>
Milímetros por ano	8,76 x 10 <sup>4</sup>
Micrometros por ano	8,76 x 10 <sup>7</sup>
Picometros por segundo	2,78 x 10 <sup>6</sup>

As taxas de corrosão, assim obtidas, só podem ser utilizadas para processos de corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular [9].

## II.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

### II.4.1 - Curvas de Polarização

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade e morfologia dos processos que ocorrem na interface metal solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos.

Segundo Wolyneq [12], a polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato, permite o levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$ , nenhuma corrente será detectada, pois, neste potencial a corrente anódica  $i_a$  será totalmente neutralizada pela corrente catódica  $i_c$ . Entretanto num potencial  $E_a$  maior que  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_a$  supera em magnitude o valor de  $i_c$  e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (\text{XIV})$$

De forma análoga, num potencial  $E_c$  menor que  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_c$  supera em magnitude o valor de  $i_a$  e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (\text{XV})$$

Verifica-se, assim, que as curvas de polarização experimentais podem constituir-se numa importante técnica para investigação de processos de corrosivos. Além disso, podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como taxa de corrosão, declives de Tafel, e outros [12].

## II.4.2 - Espectroscopia de impedância Eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica pode ser utilizada de forma complementar ao método de polarização [9].

O método baseia-se em medidas de impedância do eletrodo de trabalho, tendo como princípio a imposição de uma perturbação de um estado estacionário, aplicando-se um sinal senoidal de pequena amplitude (aproximadamente 10 mV) de modo a permitir uma análise linear dos resultados. A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente irá depender da frequência da senoide aplicada e define uma grandeza denominada impedância, que é representada por um número complexo, contendo assim uma componente real e uma componente imaginária. A resposta senoidal em corrente pode diferir do sinal de potencial aplicado em fase e amplitude. A impedância pode ser determinada pela medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial e a resposta em variação de corrente. Os ensaios de impedância podem ser realizados na forma potenciostática, em torno do potencial de corrosão estacionário, por exemplo, ou de forma galvanostática, quando a perturbação imposta é em corrente.

A impedância pode ser expressa em:

- Coordenadas polares;

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{XVI})$$

- Coordenadas cartesianas.

$$Z = Z_{re} + Z_{im} \quad (\text{XVII})$$

Onde:

- $Z$  = impedância do sistema
- $Z_{re}$  = Parte real da impedância
- $Z_{im}$  = Parte imaginária da impedância
- $j$  = Número complexo ( $\sqrt{-1}$ )
- $\phi$  = Defasagem da corrente com relação ao potencial

A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência à polarização.

A Figura II.9 mostra a representação do diagrama de Nyquist, os valores experimentais da parte real e imaginária da impedância são representados diretamente em um gráfico  $-Z_{im}$  versus  $Z_{re}$ , tendo a frequência ( $\omega = 2\pi f$ ) como parâmetro [12]. A análise deste diagrama permite a obtenção dos seguintes parâmetros:

- $R_e$ , resistência do eletrólito, definida como  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z$ . Pode ser interpretada como sendo a resistência a capacidade de condução iônica através da solução;
- $R_t$ , resistência a transferência de carga, definida como  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_F$ . Está relacionada com a dificuldade em se polarizar o metal em condições onde predominam os fenômenos de transferência de carga;
- $R_p$ , resistência a polarização, definida como  $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z$ . Assim, quanto maior o valor de  $R_p$ , menor será a taxa de corrosão, em diversos sistemas.
- $\omega_{maxZ}$ , sendo a frequência característica do arco, ou seja, a frequência dada pelo valor máximo da componente imaginária.

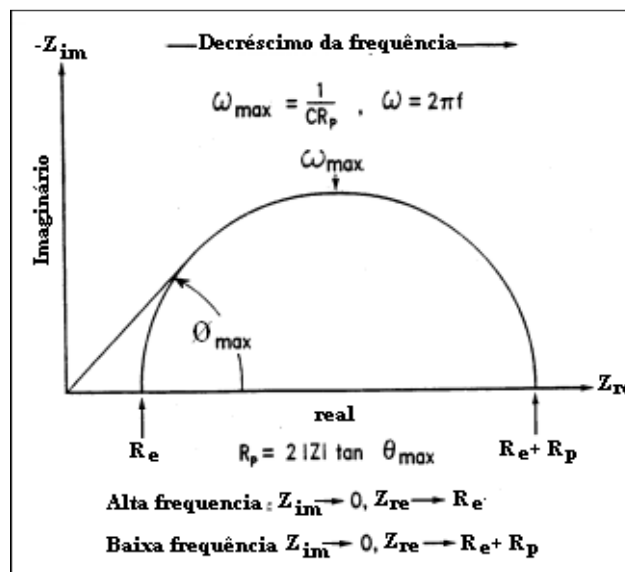


Figura II.9: Representação do Diagrama de Nyquist.

## II.5 - INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão [9]. Para ser utilizado de modo eficiente, o inibidor deve ser compatível com o meio de aplicação e ser economicamente viável [33].

Rozenfeld [17] classifica os inibidores em inorgânicos e orgânicos, cujos mecanismos de atuação são bem distintos. Entretanto, a classificação mais usual encontrada na literatura e descrita por Gentil [9] é a separação em inibidores catódicos, anódicos e de adsorção.

Os inibidores catódicos atuam atenuando as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a hidroxila existente no meio, produzindo compostos insolúveis. Estes compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons na forma de íons[9]. Esta inibição promove acentuada polarização catódica, como pode ser visto na curva de polarização da Figura II.10.

Os principais exemplos de inibidores catódicos são os sulfatos de zinco, sulfatos de magnésio e sulfatos de níquel, cujos cátions formam com as hidroxilas,  $\text{OH}^+$ , hidróxidos insolúveis que recobrem a superfície. Como os inibidores catódicos polarizam a superfície metálica catódicamente, ou seja, não há dissolução do metal, não é necessário que o filme com sais insolúveis recubra totalmente a superfície do metal para evitar a corrosão [9].

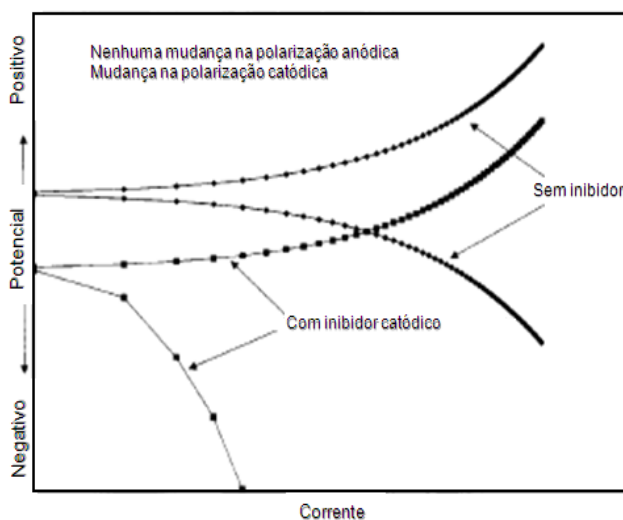


Figura II.10: Curva de Polarização na presença de um inibidor catódico [29].

Os inibidores anódicos atuam retardando ou impedindo as reações anódicas. Funcionam geralmente reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e insolúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica [9]. Ao contrário do inibidor catódico, a formação do filme na superfície do metal, induzido pelo inibidor anódico, deve ser completa, pois em regiões de falhas, neste caso, continuará a ocorrer a dissolução do metal levando à corrosão localizada. Por este motivo a concentração é tão importante no caso deste inibidor, devendo-se trabalhar acima da concentração crítica.

Os inibidores anódicos podem ser classificados como oxidantes e não-oxidantes. Os mais conhecidos inibidores oxidantes são os cromatos e os nitritos. Entretanto, apesar de muito eficientes, os cromatos foram substituídos por substâncias menos agressivas ao meio ambiente. Entre os não-oxidantes estão os molibdatos, que não são poluentes.

Por fim, temos os inibidores de adsorção, que são capazes de formar uma película sobre a área anódica e catódica, interferindo nas reações eletroquímicas envolvidas. Neste grupo estão incluídas as substâncias orgânicas com grupos fortemente polares. Entre elas estão os colóides, sabões de metais pesados, e substâncias orgânicas com átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo citar aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréia substituída [9].

O processo de adsorção envolve o transporte do inibidor até a superfície do metal, seguido da interação do inibidor com a superfície. Para entender este processo deve-se analisar a dupla camada elétrica, a distribuição dos ânions e cátions e dos dipolos da água (Figura II.11). Quando um inibidor é adicionado, esta estrutura é afetada, uma vez que a substância inibidora desloca a água (H<sub>2</sub>O) adsorvida na superfície do metal (M) e toma o seu lugar.



Para uma adsorção efetiva do inibidor na superfície do metal, as forças de interação do metal com o inibidor devem ser superiores as forças de interação do metal com a água [29].

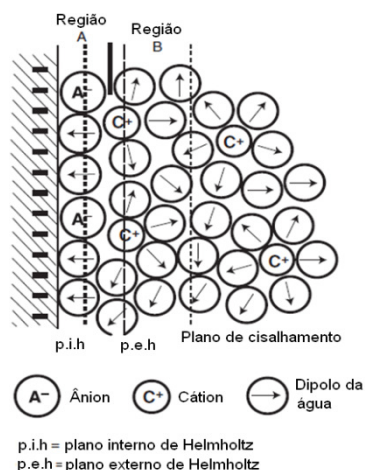


Figura II.11: Representação esquemática da dupla camada elétrica [29].

A adsorção de um inibidor pode ser devida à quimissorção ou a fisissorção. Os inibidores que se adsorvem por fisissorção podem ser desorvidos com facilidade enquanto os inibidores que se adsorvem por quimissorção são mais difíceis de desorverem.

A fisissorção envolve forças de adsorção relativamente fracas e possui baixa energia de ativação. Já a quimissorção das moléculas de um inibidor na superfície do metal se dá de forma mais lenta e envolve forças de interações mais fortes. Acredita-se que há formação de um tipo de ligação coordenada entre o metal e o inibidor através de uma transferência de carga do inibidor para o metal. Uma visão oposta é que a ligação química não se forma necessariamente na quimissorção [34].

A maioria dos inibidores orgânicos de adsorção possui um grupo funcional que se adsorve na superfície do metal. A sequência (XIX) descreve, na ordem crescente, as eficiências dos inibidores de corrosão que possuem os respectivos grupos funcionais em sua estrutura.

$$Se > S > N > O \quad (XIX)$$

Esta sequência pode ser racionalizada tendo como base a eletronegatividade e a polarizabilidade. Trabalhos com inibidores de corrosão orgânicos em metais resultaram em identificar alguns fatos como [34]:



- (a) A densidade eletrônica do átomo doador;
- (b) Efeito indutivo devido ao grupo substituinte;
- (c) Característica hidrofóbica do grupo substituinte;
- (d) Área molecular, peso molecular e configuração da molécula;
- (e) Comprimento da cadeia;
- (f) Efeito estérico.

São várias as possibilidades em que se recomenda o emprego dos inibidores como melhor meio de controle de corrosão [9].

Uma busca na literatura é o primeiro passo na seleção de inibidores de corrosão. Esta busca visa encontrar candidatos a inibidores corrosão compatíveis com o meio de aplicação.

Em uma primeira pesquisa à literatura, os trabalhos mais encontrados são para os meios ácidos, com os mais variados tipos de inibidores. Isto porque este meio é altamente corrosivo e uma vasta quantidade de substâncias atua de forma a diminuir a taxa de corrosão.

A maioria dos inibidores para meios ácidos amplamente conhecidos são os compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. A influência dos compostos orgânicos contendo nitrogênio, como por exemplo, as aminas e os compostos heterocíclicos, na corrosão do aço carbono em soluções ácidas, têm sido estudados por muitos pesquisadores [35].

J. Cruz et. al. [36] estudaram, em meio ácido (0,5 M de HCl), o desempenho de três compostos orgânicos nitrogenados: a amida, a imidazolina e a imidazolidina. Estes foram avaliados com as técnicas de polarização potenciodinâmica e impedância EIS.

A imidazolina apresentou melhor desempenho dentre os três tipos de inibidores testados. Os autores atribuem este melhor resultado, além de outros fatores, a geometria plana do anel heterocíclico, que favorece a adsorção através da dupla ligação N=C. Aparentemente este nitrogênio parece estar diretamente envolvido na adsorção do ciclo na superfície do metal.

M. A. Quraishi e D. Jamal [37] por meio de ensaios de perda de massa, investigaram o efeito inibidor de mercapto-oxadiazóis de ácidos graxos em meio de 15% de HCl a 105°C, e constataram que estes possuem boa performance.

Estes tipos de inibidores também foram testados quanto as suas eficiência de inibição, em relação a corrosão por CO<sub>2</sub>, em meios de pH em torno de 4,5.

V. S. Reznik et. Al. [38] avaliaram a eficiência de inibição de alguns derivados de mercaptopirimidina, em um meio de alta salinidade (Tabela II.4) e saturado com CO<sub>2</sub>, variando-se a temperatura de 40 a 80°C.

A Tabela II.5 e Tabela II.6 mostram os resultados obtidos pelos ensaios de LPR, o que permitiu constatar que todas as mercaptopirimidinas testadas possuem uma boa atividade de inibição na faixa de 0,05 a 2,5 mg/L.

Estudos revelaram que estes compostos atuam como inibidores de adsorção na corrosão por CO<sub>2</sub> em solução salina, com influência principalmente na reação de dissolução do metal.

Tabela II.4: Composição das soluções de teste. Tabela modificada de Reznik [38].

Eletrólito	Concentração (g/L)	
	Solução 1	Solução 2
NaCl (98,8%)	34,0	24,50
KCl (98,3%)	0,40	0,66
NaHCO <sub>3</sub> (98%)	1,26	0,20
MgCl <sub>2</sub> (98,5%)		5,20
CaCl <sub>2</sub> (98,3%)		1,16
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98,3%)		4,09

Tabela II.5: Resultados dos derivados de mercaptopirimidina testados a 40°C. Tabela modificada de Reznik [38].

Compostos	Solução	Dosagem (mg/L)	(TC)0 (mm/ano)	(TC)2h (mm/ano)	$\eta$ (2h) (%)	(TC)6h (mm/ano)	$\eta$ (6h) (%)
2 - mercaptopirimidina	1	2,50	1,993	0,024	98,8	0,008	99,6
		1,00	1,993	0,031	98,4	0,019	99,0
		0,50	1,993	0,034	98,3	0,022	98,9
		0,25	1,993	0,045	97,7	0,036	98,2
		0,10	1,958	0,351	82,1	0,193	90,1
2-mercpto-4-metilpirimidina cloridrato	1	2,50	1,857	0,012	99,4	0,006	99,7
		1,00	1,857	0,025	98,7	0,014	99,2
		0,50	1,857	0,047	97,5	0,034	98,2
		0,25	1,857	0,132	92,9	0,084	95,5
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina	1	1,00	2,475	0,082	96,7	0,045	98,2
		0,50	2,461	0,245	90,0	0,107	95,7
		0,20	2,438	0,132	94,6	0,075	96,9
		0,10	2,450	0,417	83,0	0,245	90,0
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina	2	25,00	1,784	0,009	99,5	0,008	99,6
		10,00	1,947	0,023	98,8	0,011	99,4
		2,50	2,109	0,036	98,3	0,026	98,8
		1,00	2,204	0,049	97,8	0,031	98,6
		0,50	2,075	0,085	95,9	0,050	97,6
		0,20	2,085	0,131	93,7	0,092	95,6
		0,10	2,042	0,239	88,3	0,196	90,4
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina cloridrato	1	2,50	1,651	0,093	94,4	0,049	97,0
		1,00	1,972	0,082	95,8	0,029	98,5
		0,50	1,960	0,131	93,3	0,056	97,1
		0,20	1,955	0,245	87,5	0,188	90,4
		0,10	1,962	0,490	75,0	0,218	88,9
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina cloridrato	2	2,50	1,776	0,054	97,0	0,031	98,3
		1,00	1,797	0,063	96,5	0,043	97,6
		0,50	1,961	0,089	95,5	0,057	97,1
		0,20	1,950	0,123	93,7	0,078	96,0
		0,10	1,885	0,350	81,4	0,284	84,9
		0,05	1,960	0,891	54,5	0,726	63,0

Tabela II.6: Resultados dos derivados de mercaptopirimidina testados na solução 2 a 80°C. Tabela modificada de Reznik [38].

Compostos	(°C)	Dosagem (mg/L)	(TC)0 (mm/ano)	(TC)2h (mm/ano)	$\eta$ (2h) (%)	(TC)6h (mm/ano)	$\eta$ (6h) (%)
2 - mercaptopirimidina	80	2,50	6,022	0,109	98,2	0,168	97,2
		1,00	5,894	0,122	97,9	0,123	97,9
		0,50	5,350	0,337	93,7	0,129	97,6
		0,25	5,443	0,354	93,5	0,264	95,1
		0,10	5,541	1,04	81,2	1,201	78,3
2-mercpto-4-metilpirimidina cloridrato	80	2,50	5,543	0,776	86,0	0,193	96,5
		1,00	5,443	0,56	89,7	0,244	95,5
		0,50	5,378	0,64	88,1	0,250	95,4
		0,25	5,350	0,686	87,2	0,317	94,1
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina	80	5,00	5,058	0,278	94,5	0,135	97,3
		1,00	5,219	0,374	92,8	0,262	95,0
		0,50	5,188	0,553	89,3	0,436	91,6
		0,25	5,986	1,023	82,9	0,696	88,4
		0,10	3,015	0,564	81,3	0,335	88,9
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina cloridrato	80	25,00	5,421	0,263	95,1	0,207	96,2
		2,50	5,169	0,447	91,4	0,306	94,1
		0,25	4,926	1,533	68,9	1,413	71,3
2-mercpto-4,6-dimetilpirimidina cloridrato	90	5,00	4,459	0,618	86,1	0,424	90,5
		2,50	3,181	0,476	85,0	0,320	89,9
		1,00	2,943	0,716	75,7	0,500	83,0
		0,50	4,459	1,049	76,5	0,862	80,7
		0,05	4,183	0,712	83,0	0,473	88,7

Os inibidores de corrosão a base de imidazolina são muito conhecidos por sua alta habilidade de inibição em meio ácido e vêm sendo amplamente usados em estudos para minimizar a corrosão induzida pelo dióxido de carbono na indústria de óleo e gás [39].

Na literatura existem duas vertentes quanto à melhor eficiência de inibição entre os grupos funcionais hidroxietil e aminoetil ligados à imidazolina.

Villamizar et. al. [40] estudaram o efeito de grupos funcionais amino, amido e hidroxil ligado a imidazolina como inibidor de corrosão por  $\text{CO}_2$  em solução de 3% de NaCl e constatou, por meio de ensaios de impedância, que o melhor resultado foi obtido para o grupo hidroxil. Este trabalho foi posteriormente corroborado por estudos de simulação teórica de estruturas quânticas realizada por Rodrigues-Valdez et al [41]. Entretanto, estudos de modelagem molecular realizados por J. Liu et. al. [42] indicaram resultados contrários, sendo o de melhor desempenho a estrutura com o grupo funcional de aminoetil. Esta estrutura, segundo os autores, foi a que apresentou uma maior estabilidade de adsorção e melhor interação com o  $\text{FeCO}_3$  depositado na superfície do material.

D. M. Ortega-Toledo et. al. [43] investigaram o efeito de inibição do hidroxietil imidazolina (Figura II.12) na corrosão por  $\text{CO}_2$  em uma solução 3% de NaCl a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$  em um duto de aço de alta resistência. A eficiência do inibidor aumentou com o aumento da concentração até 25 ppm, que foi considerada a concentração ótima nas condições de teste, como pode ser observado pelos diagramas de Nyquist da Figura II.13.

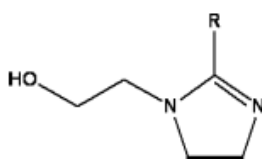


Figura II.12: Estrutura do hidroxietil imidazolina, onde R é um derivado de cadeia alquil [41].

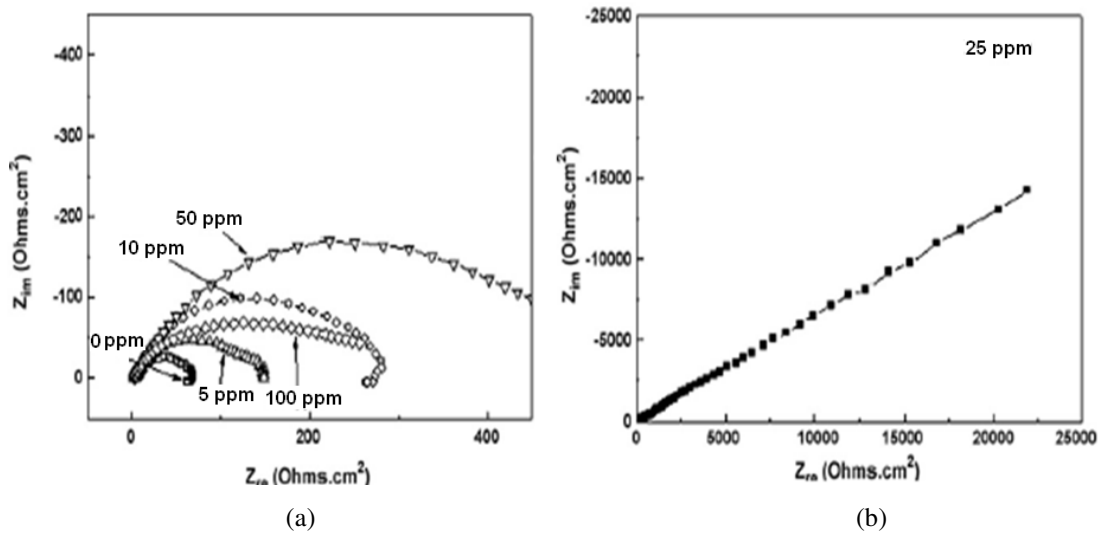


Figura II.13: Efeito da concentração do hidroxietil imidazolina no diagrama de Nyquist para o aço X-80 em solução 3% de NaCl saturada em CO<sub>2</sub> [43].

Em um meio similar ao estudado por D. M. Ortega-Toledo et. al., G. Zhang et. al. [44] avaliaram a eficiência de um derivado de imidazolina. Os resultados da polarização potenciodinâmica (Figura II.14) mostraram que este é um inibidor que afeta as reações anódicas e catódicas, associada a uma leve elevação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Quando comparado com a imidazolina, o derivado de imidazolina mostrou-se mais eficiente, como pode ser visto pelo diagrama de Nyquist na Figura II.15. As estruturas dos inibidores estão expostas na Figura II.16.

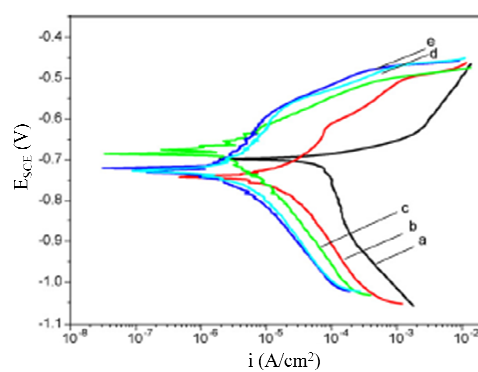


Figura II.14: Curvas de polarização do aço API X65 exposto à solução de 5% de NaCl saturado em CO<sub>2</sub> sem e com diferentes concentrações do derivado de imidazolina: (a) branco, (b) 10 ppm, (c) 50 ppm, (d) 100 ppm, (e) 200 ppm. Gráfico modificado de G. Zhang et. al. [44].

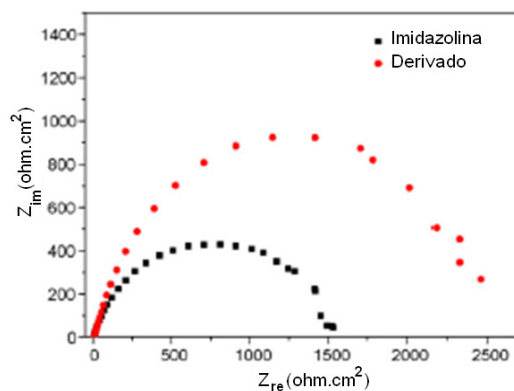


Figura II.15: Diagrama de Nyquist de um aço API X65 exposto a uma solução de NaCl 5% saturado em CO<sub>2</sub> com 50 ppm de imidazolina e derivado de imidazolina. Gráfico modificado de G. Zhang et. al. [44].

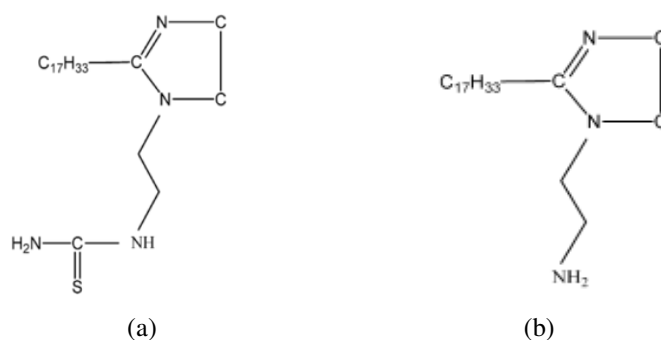


Figura II.16: Estruturas do derivado de imidazolina (a) e da imidazolina (b) testados [44].

T. Hong e W. P. Jepson [45] testaram a imidazolina em um loop multifásico a alta pressão e a alta temperatura (Figura II.17). Os ensaios foram feitos em solução contendo 80% de água do mar sintética e 20% de óleo, saturado com CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 90°C e pressão de 300 psi.

Os resultados obtidos por impedância, Figura II.18, mostram que até 8 horas de imersão, do aço carbono em solução com imidazolina, o coeficiente de Warburg aumenta com o aumento do tempo, devido a uma compactação do filme. Após oito horas este se torna independente do tempo.

Nestes ensaios em alta pressão e a alta temperatura a influência da concentração do inibidor em solução foi menor que a observada a 40°C e 5 psi constatado em trabalhos anteriores [39]. A variação de 50 ppm para 100 ppm quase não alterou a resistência a transferência de carga ( $R_t$ ), e o coeficiente de warburg, Figura II.19.

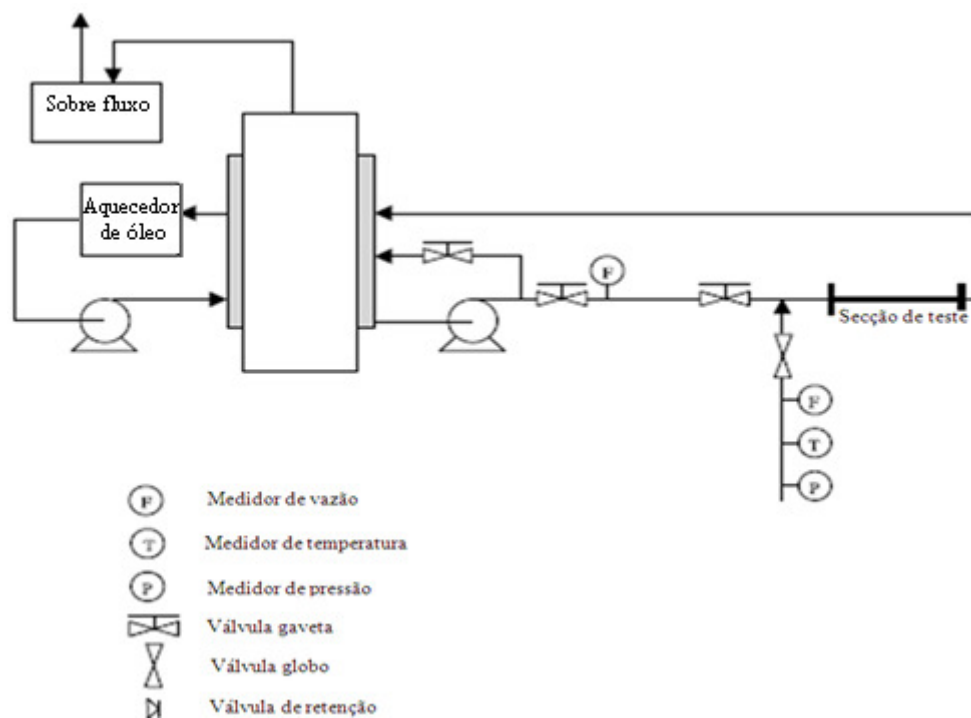


Figura II.17: Representação esquemática do Loop [45].

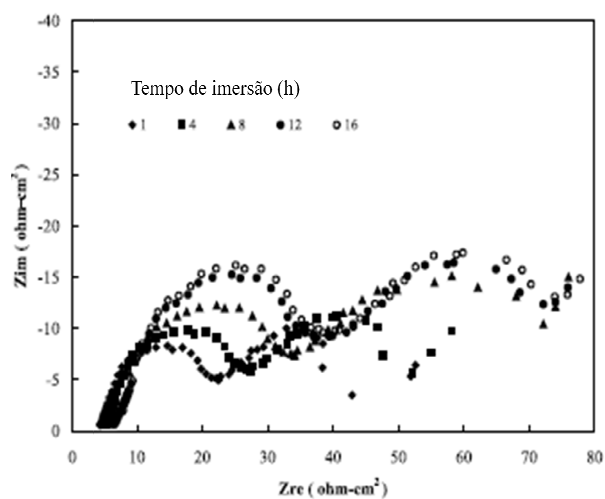


Figura II.18: Diagrama de Nyquist do aço carbono em solução de 80% de água do mar e 20% de óleo com 100 ppm de inibidor em um loop com velocidade de escoamento de 1 m/s a 90°C e 300 psi em tempos de imersão diferentes [45].

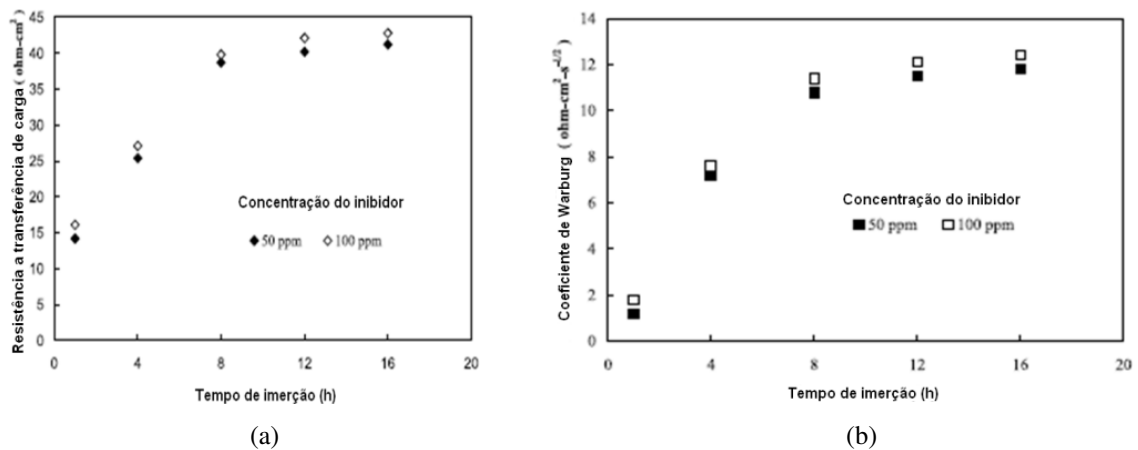


Figura II.19 Influência da variação da concentração do inibidor na (a) resistência a transferência de carga e (b) no coeficiente de Warburg [45].

## II.6 - SELEÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO

Neste item, serão apresentadas algumas metodologias de para avaliação e seleção de inibidores de corrosão para campos de petróleo e refinaria.

### II.6.1 - Bubble test ou Kettle test

O teste de bolha “bubble test” também conhecido como teste Kettle “Kettle test” trata-se de um procedimento de laboratório flexível para monitoramento de taxas de corrosão e performance de inibidores.

A Figura II.20 mostra um esquema do ensaio de teste de bolha. Este é feito em um béquer de vidro ou em um erlenmeyer [46]. A taxa de corrosão pode ser monitorada por LPR ou por perda de massa no esquema de três eletrodos, que são inseridos em um suporte de teflon para evitar que se forme um filme de óleo na superfície dos eletrodos.

Neste teste a temperatura e a composição de campo podem ser simuladas, e o único movimento do fluido é devido ao borbulhamento de gás no recipiente. Sendo assim, não existe nenhuma abordagem de equações de hidrodinâmica para descrever a condição de fluxo no “buble test” [46].



Segundo Chesnut, este teste é um procedimento efetivo para identificar inibidores que são claramente inadequados para o uso, mas este não faz diferenciação entre os inibidores adequados [47].

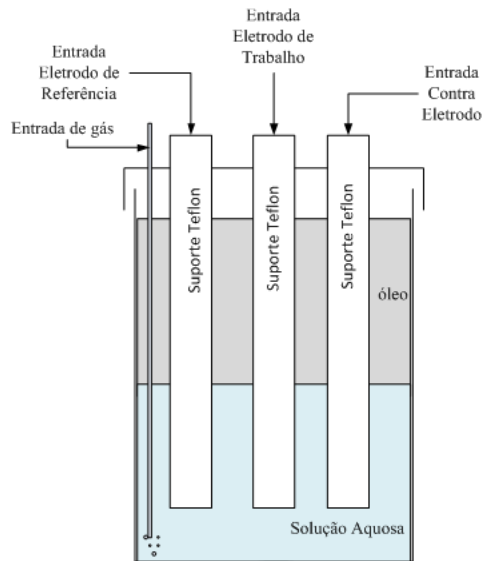


Figura II.20: Esquema da montagem do ensaio de *Bubble test*.

### II.6.2 - Rotating Cage

A Figura II.21 mostra um sistema do “Rotating Cage”. Os cupons de prova (8 a 10) são suportados entre dois discos de teflon a uma distância fixa em um eixo rotatório [49].

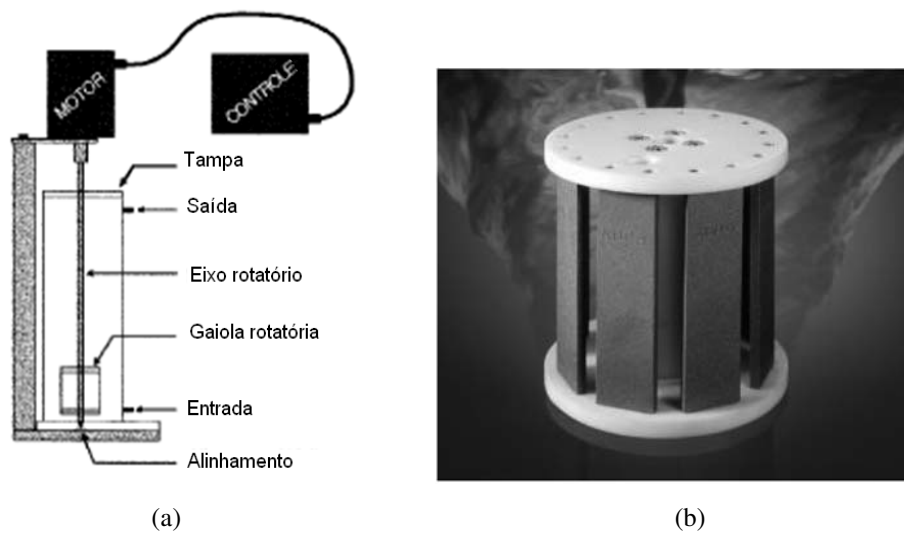


Figura II.21: “Rotating Cage” (a) figura esquemática do ensaio (b) foto da gaiola rotatória [48].

Quando o eixo é posto a girar, um vórtice é formado e suas dimensões aumentam com o aumento da velocidade de rotação, até que sua largura toque as paredes laterais do recipiente. Os padrões de fluxo no “Rotating Cage” podem ser qualitativamente divididos em quatro zonas distintas, que dependem da velocidade de rotação, do volume da solução e das dimensões do recipiente [46]. Tais zonas são descritas a seguir e estão representadas na Figura II.22 [48].

1. Zona homogênea: A dimensão do vórtice aumenta com a velocidade de rotação.
2. Zona afetada pelas paredes laterais: O comprimento do vórtice aumenta, mas a largura colide com as paredes laterais.
3. Zona turbulenta: O comprimento do vórtice entra na unidade da gaiola rotatória e cria um fluxo turbulento.
4. Zona afetada pelo topo: O nível do líquido oscila e sobe até o topo que restringe o avanço do vórtice.

Como uma primeira aproximação, a tensão de cisalhamento das paredes do recipiente pode ser calculada segundo a equação (XX).

$$\tau_{RC} = 0,0791 \times Re^{-0,3} \times \rho \times r^2 \times \omega^{2,3} \quad (XX)$$

O teste da gaiola rotatória “rotating cage” (RC) tem sido reportado na literatura como uma metodologia rigorosa na avaliação de inibidores de corrosão. Diversos resultados vêm sendo publicados utilizando-se esta metodologia, mas os métodos para calcular as condições hidrodinâmicas deste sistema, a fim de se otimizar as dimensões da aparelhagem e se avaliar os efeitos do escoamento, ainda não são bem definidos [46].



1. Zona homogênea



2. Zona afetada pelas paredes laterais



3. Zona turbulenta



4. Zona afetada pelo topo

Figura II.22: Padrões de fluxo do Rotating Cage. Figura modificada do ASTM G170 [48].

### II.6.3 - Jet Impingement

Segundo Papavinasam [46] o teste de jato impingimento “jet impingement” (JI) pode simular de forma confiável e reprodutível as condições em alta turbulência, alta temperatura e a alta pressão, para gás, líquido e sistema multifásico turbulento.

Em um sistema circular de placa plana, com o eixo central do jato perpendicular a placa, existe um ponto de estagnação na interseção deste eixo com a placa, e o fluxo é assimétrico. Somente o fluxo e as propriedades do fluido no plano radial normal ao disco são considerados (Figura II.23).

A região A na Figura II.23 é a zona de estagnação. O escoamento é essencialmente laminar próximo à placa, e a componente principal da velocidade está mudando de axial para radial, com um ponto de estagnação no centro. A região A estende do eixo central ao ponto de máxima velocidade e espessura mínima do jato em  $r/r_0$  igual a 2.

A região B é uma região de rápido aumento da turbulência, com o escoamento se desenvolvendo até a parede do jato. Esta região se estende radialmente até  $r/r_0$  igual a 4. O padrão de fluxo é caracterizado pela alta turbulência, um grande gradiente de velocidade na parede do jato e uma alta tensão de cisalhamento na placa. Assim, a região B é de interesse primário para estudar os efeitos do escoamento do fluido na corrosão em áreas altamente turbulentas. Tal região não é rigorosamente caracterizada por equações matemáticas, mas resultados de algumas pesquisas indicaram que a tensão de cisalhamento na placa é proporcional ao quadrado da velocidade.

$$\tau_j = 0,179 \times \rho \times U_0 \times Re^{-0,182} \times (r/r_0)^{-2} \quad (\text{XXI})$$

Na Região C, ao longo da parede do jato a velocidade do escoamento e a turbulência decaem rapidamente à medida que a espessura do jato aumenta. Esta região é matematicamente caracterizada, mas o escoamento não pode ser relacionado a outros tipos de escoamento (ex., escoamento em dutos) [46].

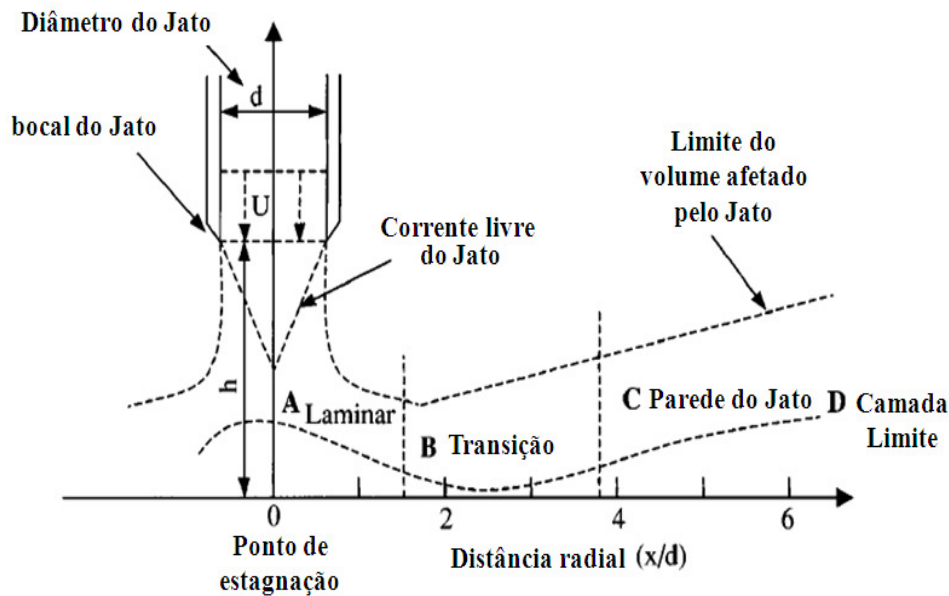


Figura II.23: Representação esquemática do escoamento do fluido em um teste de JI [32].

#### II.6.4 - Teste de escoamento em Lopp

Em geral, os últimos testes para a avaliação de inibidores são feitos em um “Loop”, onde o fluido recircula em um sistema onde existem os corpos de prova. Os testes de corrosão em Loop possuem geometria e equipamentos variados (Figura II.24). A maioria dos loops é restrita ao escoamento apenas com líquidos, mas existem alguns que suportam o escoamento de misturas de gás e líquido, e são capazes de reproduzir condições de escoamentos multifásicos. A geometria dos corpos de prova deve ser cuidadosamente estudada para garantir que os resultados possam ser traduzidos para as condições de escoamento [49]. Neste sistema podem ser realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato.

Este teste pode estimar a concentração necessária de inibidor. A taxa de injeção só pode ser otimizada utilizando dados de campo. Devido ao alto custo deste ensaio somente os inibidores mais promissores são testados desta maneira [49].

O loop pode estar associado a uma autoclave para simular ensaios a alta pressão e a alta temperatura.



Figura II.24: Foto de um Loop [49].

Assim, será avaliado através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas, o comportamento de inibidores de corrosão orgânicos, encontrados na literatura, para um meio de alta salinidade na presença de  $\text{CO}_2$ . Os ensaios serão realizados em uma célula a temperatura ambiente e simulando fluxo a  $80^\circ\text{C}$ .

### III - MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.

##### III.1.1 - Materiais

O material analisado neste trabalho foi proveniente de uma chapa de aço carbono ASTM A-36 de composição química nominal descrita na Tabela III.1. Este aço foi utilizado para se confeccionar os eletrodos de trabalho dos ensaios eletroquímicos, e cupons de prova dos ensaios de perda de massa.

Tabela III.1: Composição Química do aço carbono ASTM A-36.

Aço carbono	C	Mn	P, máx.	S, máx.
% em peso	0,17 - 0,24	0,3 - 0,6	0,04	0,05

Os eletrodos de trabalho (ET), utilizados nos experimentos eletroquímicos de bancada, foram usinados de forma a se obter superfícies retangulares e em seguida embutidos em resina. Em uma das faces da amostra, o contato elétrico foi feito por um arame de aço carbono (Figura III.1 (a)). Estes eletrodos receberam acabamento até a lixa de granulometria 600, antes dos ensaios.

Já os eletrodos de trabalho, utilizados nos ensaios de sistema de escoamento fechado, foram confeccionados em forma de pequenos cilindros de 5 mm de diâmetro. Estes corpos de prova foram embutidos três a três em teflon que, por sua vez, foi envolvido por um tubo de aço inoxidável AISI 304 de 25,4 mm de diâmetro, como mostra a Figura III.1 (b). Para a realização dos ensaios no Loop (80°C), estes corpos de prova foram lixados com lixa de granulometria 200.



Figura III.1: Eletrodo de trabalho para ensaios eletroquímicos em (a) bancada e (b) Loop.

Foram também utilizados três tipos de cupons de prova para os ensaios de perda de massa, sendo o primeiro (Figura III.2 (a)) de dimensões 27,3 x 25,9 x 2 mm e furo de 3 mm de diâmetro, para os ensaios em bancada. O segundo (Figura III.2 (b)) de dimensões de 20,5 x 25,8 x 2 mm e furo de 3,8 mm foi utilizado para os ensaios em autoclave. Por fim o terceiro (Figura III.2 (c)) de dimensões de 75 x 12,5 x 2 mm e furo de 6 mm de diâmetro foi utilizado para ensaios em sistema de escoamento fechado - Loop (80°C).

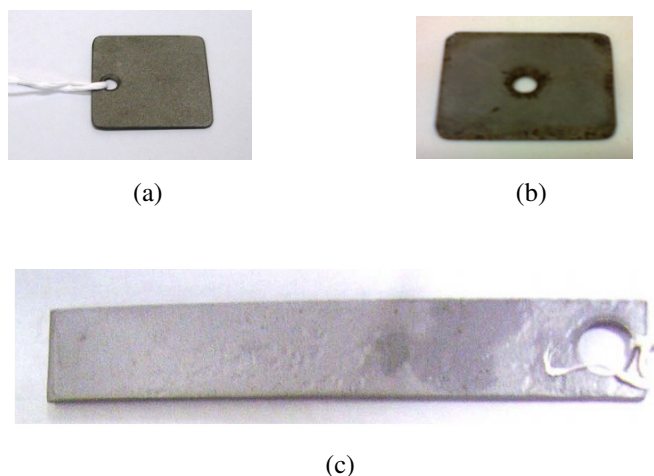
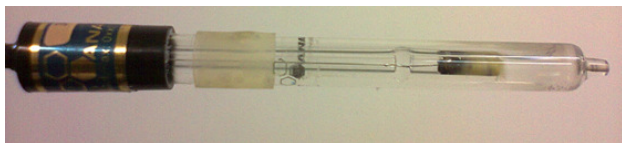


Figura III.2: Corpos de prova para ensaios de perda de massa em (a) bancada e (b) Autoclave (c) Loop.

Os eletrodos de referência (ER) utilizados foram de calomelano saturado conforme mostra a Figura III.3 (a) e (b) para ensaios em bancada e do Loop (80°C), respectivamente.





(a)



(b)

Figura III.3: Eletrodos de referência par ensaios eletroquímicos (a) em bancada e (b) no Loop (80°C).

### III.1.2 - Loop (80°C)

Este sistema foi utilizado para monitorar a corrosão por meio de ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos, controlando-se a vazão e a temperatura.

O Loop (80°C) (Figura III.4) é composto por um reservatório de polipropileno, com entradas na parte superior da cuba. Ligado a ele estão tubos e conexões do mesmo material resistente à temperatura. Os tubos e conexões são de 1 polegada enquanto o reservatório tem capacidade de armazenar 16 L.



Figura III.4: Sistema de circuito fechado Loop (80°C)

Acoplado ao sistema, para promover a circulação, uma bomba centrífuga de 1/125 hp trabalhou com uma vazão de 24 L/min, o que resulta em uma velocidade de 0,8 m/s. Para evitar a contaminação química da solução por dissolução de algum material metálico, tomou-se o cuidado de se utilizar materiais não metálicos em componentes da bomba que entraram em contato com o eletrólito.

O sistema também dispunha de um medidor de vazão flutuante e pontos de entradas de corpos de prova ao longo dos tubos e na cuba, além de um medidor de nível para evitar cavitação da bomba devido a eventuais perdas de solução por evaporação ou por vazamento.

O esquema da Figura III.5 mostra os pontos para a entrada de corpos de prova para ensaios eletroquímicos e gravimétricos.

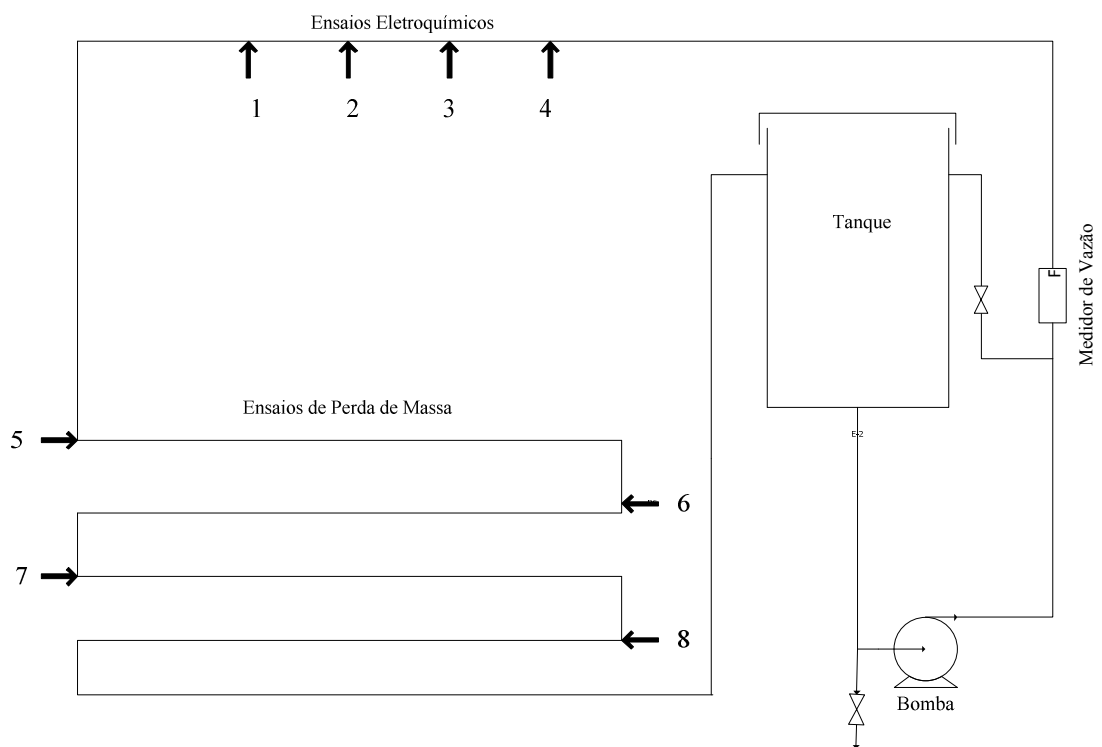


Figura III.5: Desenho esquemático do Loop (80°C).

A temperatura dos ensaios foi atingida utilizando-se uma resistência inserida em um tubo de vidro para evitar contato direto com a solução. Um termostato foi acoplado

ao reservatório para manter o sistema a 80°C. Para reduzir as perdas de calor para o ambiente o Loop recebeu um revestimento externo de lã de vidro com folha de alumínio e fita adesiva.

### III.1.3 - Equipamentos utilizados para medição e controle.

Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes aparatos:

- ✓ Potenciostato / Galvanostato Autolab 302-N;
- ✓ Medidor de pH digital portátil Quimis com resolução de 0,01 unidades;
- ✓ Balança analítica Sartorius Js-220 (Resolução de 0,0001 g).

## III.2 - METODOLOGIA

### III.2.1 - Solução teste

A solução utilizada nos ensaios eletroquímicos e gravimétricos foi preparada conforme a composição descrita na Tabela III.2.

Com o intuito de se obter o mínimo de precipitados na preparação da solução salina sintética, os diferentes sais foram diluídos separadamente na menor quantidade de água possível. Em seguida foram adicionados em um recipiente de capacidade para 20 litros na seguinte ordem: KCl, SrCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e por último NaHCO<sub>3</sub>, pois este reduz a solubilidade dos sais na solução devido a alteração do pH.

Os diferentes inibidores de corrosão testados foram adicionados a solução salina sintética em concentrações que variaram de 2,5 a 300 mg/L.

Em alguns ensaios, para se aumentar o limite de solubilidade de alguns inibidores, foram utilizados como co-solvente o etilenoglicol (EG). Para estes ensaios a solução teste, sem inibidor, será de 96% da solução salina sintética e 4% de EG.

Tabela III.2: Composição do eletrólito.

<b>Componente</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Na <sup>+</sup>	68812
K <sup>+</sup>	3955
Mg <sup>++</sup>	1184
Ca <sup>++</sup>	14485
Ba <sup>++</sup>	22
Sr <sup>++</sup>	1509
Fe total	22
Cl <sup>-</sup>	171400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	340
Br <sup>-</sup>	5
HAc	15
pH (25°C)	6,1
Alcalinidade (mg/L HCO <sub>3</sub> )	386
Salinidade (mg/L NaCl)	282822

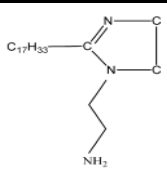
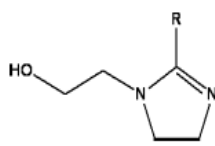
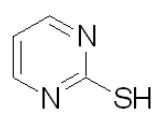
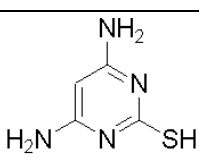
### III.2.2 - Inibidores de Corrosão Seleccionados

Em uma busca na literatura por possíveis candidatos a inibidores de corrosão, no meio de alta salinidade e presença de CO<sub>2</sub>, foram seleccionados as seguintes moléculas descritas na Tabela III.3.

Estas moléculas foram as que apresentaram melhores desempenhos nas condições próximas ao que se deseja estudar, segundo os artigos pesquisados.

Junto a estes compostos será testado um inibidor de corrosão comercial a base de Imidazolina etoxilada. Este inibidor é muito utilizado por ser considerado, dentre os disponíveis no mercado, o de melhor eficiência.

Tabela III.3: Inibidores de corrosão selecionados.

<b>Imidazolina</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Tipo</b>
1-aminoetil-2-heptadecilimidazolina		Comercial
1-hidroxietil-2-heptadecilimidazolina		Comercial
<b>Mercaptopirimidina</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Tipo</b>
2-mercaptopirimidina		Comercial
4,6-diamino-2-mercaptopirimidina		Comercial

### III.2.3 - Métodos Experimentais

Foram feitos ensaios de Espectroscopia de impedância eletroquímica EIS, polarização e perda de massa, além da observação dos corpos de prova após os ensaios.

Os inibidores de corrosão passaram primeiramente pelos ensaios em bancada e os que apresentaram resultados de taxa de corrosão inferiores a 0,1 mm/ano, de acordo com os critérios da norma NACE-RP-R75-05 [9] seguiram para os ensaios na autoclave e no Loop a 80°C. O mesmo valor de taxa de corrosão foi adotado para a aprovação do inibidor de corrosão ao término dos os ensaios.

Em alguns casos, para se fazer uma análise quanto ao efeito sinérgico entre alguns compostos, estes foram testados diretamente na autoclave e/ou no Loop.

### III.2.3.1 - *Curvas de Polarização*

As curvas de polarização foram feitas no esquema convencional de três eletrodos, sendo o Eletrodo de Calomelano Saturado o ER, a Platina o CE e o aço carbono o ET. Este último recebeu acabamento até a lixa de granulometria #600. Uma ponte salina foi utilizada para se preservar o eletrodo de referência contra eventuais contaminações do eletrodo pelo meio a ser testado.

Os ensaios em bancada foram feitos a temperatura ambiente na solução salina sintética, saturada com CO<sub>2</sub>, com aproximadamente uma hora de injeção do gás. O ensaio teve início após estabilização do potencial de corrosão do Eletrodo de Trabalho, cujo tempo de imersão foi de aproximadamente uma hora (Figura III.6).

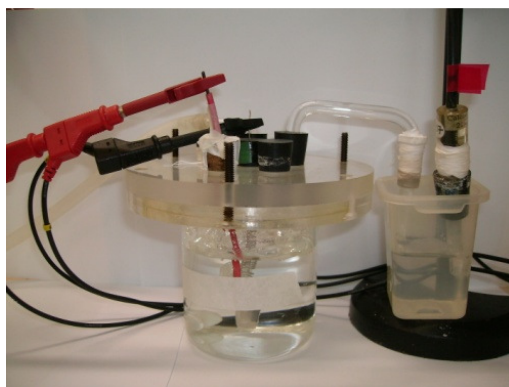


Figura III.6: Esquema de montagem dos ensaios de polarização em bancada a temperatura ambiente.

No Loop (80°C), os ensaios foram feitos nas condições de fluxo no esquema de três eletrodos. Os corpos de prova foram acoplados à linha de forma a ficarem paralelos ao fluxo e de frente para o eletrodo de referência, conforme mostra a Figura III.7.

Neste caso o contra-eletrodo utilizado foi o aço inox AISI 304, que suportava os eletrodos de trabalho de aço carbono como mostrado na Figura III.1 (b). O eletrodo de referência é o eletrodo de calomelano saturado (Figura III.3 (b)). Os ensaios foram feitos com 1 hora e 24 horas após o sistema atingir a temperatura de 80°C, aproximadamente 4 horas após a montagem do sistema.



Figura III.7: Esquema de montagem dos ensaios de polarização no circuito de sistema fechado Loop (80°C).

Tanto em bancada quanto no Loop os ensaios de polarização foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 302-N no modo potenciostático. A aquisição dos dados foi feita a uma taxa de varredura constante de 20 mV/min, em um intervalo de -300 mV a +300 mV em relação ao potencial de corrosão. A polarização anódica e a catódica foram feitas separadamente com eletrodos de trabalho distintos de áreas superficiais conhecidas.

A eficiência ( $\eta$ ) dos inibidores de corrosão para os ensaios de polarização foi calculada utilizando-se a equação (XXII).

$$\eta = \frac{(TC)_0 - (TC)_I}{(TC)_0} \times 100 \quad (XXII)$$

### III.2.3.2 - *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

O ensaio de impedância foi feito com um potenciostato/Galvanostato AUTOLAB no mesmo esquema de três eletrodos convencional utilizado no ensaio de polarização. Os intervalos de frequência utilizados nos ensaios tanto de bancada quanto os do Loop (80°C) foram de  $10^3$  Hz a 2 mHz e perturbação de 10 mV. Entretanto, devido a instabilidade de alguns sistemas com inibidor, durante os ensaios de bancada a frequência final de leitura teve que ser elevada de 2 mHz para 10 Hz e a resistência de polarização foi determinada por meio da extrapolação dos pontos para um semicírculo. Os valores obtidos por este método geram valores aproximados, uma vez que considera apenas a formação de um arco capacitivo. Entretanto, este se apresentou como única forma de se determinar o valor da resistência de polarização dos ensaios de bancada na presença dos inibidores de corrosão.

### III.2.3.3 - Perda de massa

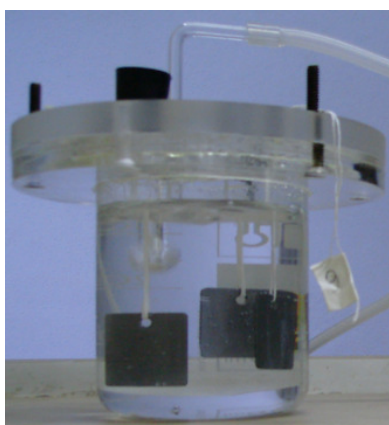
Os ensaios de perda massa foram feitos em bancada, na autoclave e no sistema de circuito fechado (Loop), sendo seus procedimentos baseados na norma ASTM G 31 [31].

Para os ensaios em bancada e no Loop (80°C), os corpos de prova de aço carbono foram previamente jateados, passando por um banho de ultrassom, sendo em seguida pesados. Após a preparação, os corpos de prova foram imersos em uma solução salina saturada em CO<sub>2</sub>, por um período de 24 horas (Figura III.8 (a) e (b)).

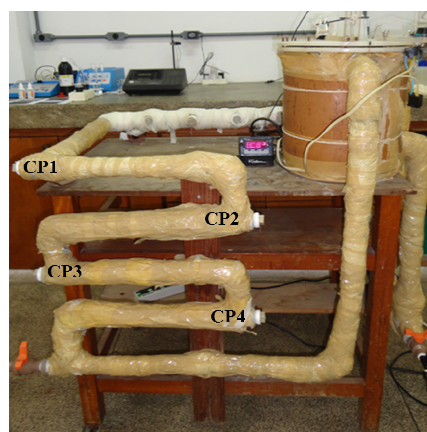
Na Figura III.8 (a) pode ser observado que foram utilizados três corpos de prova, nos ensaios de bancada, e na Figura III.8 (b) é possível ver as quatro entradas de cupons de perda de massa indicados por CP1, CP2, CP3 e CP4.

Os ensaios não ultrapassaram este tempo, pois em experimentos com duração superior foi constatado um entupimento no duto de injeção de gás, pela cristalização de sais provenientes da solução. Além disto, foi observado um considerável abaixamento do nível da solução, principalmente nos ensaios a 80°C com fluxo.

Ao final do ensaio os corpos de prova foram escovados em água corrente e decapados na solução de Clark por 25 segundos, além de passar em um banho de ultrassom. Após estes procedimentos os cupons foram secos e pesados novamente. A taxa de corrosão foi obtida pela média aritmética dos resultados referente aos cupons inseridos no ensaio e a eficiência foi calculada segundo a equação (XXIII).



(a)



(b)

Figura III.8: Ensaio de perda de massa por 24 h (a) em bancada e (b) no Loop (80°C).



$$\eta = \frac{(TC)_0 - (TC)_I}{(TC)_0} \times 100 \quad (\text{XXIII})$$

Já os ensaios feitos na autoclave (Figura III.9 (a)) tiveram um procedimento diferente. Uma vez que a injeção contínua de gás durante o ensaio não era viável neste sistema. Então por se tratar de um sistema fechado a saturação do meio com CO<sub>2</sub> foi feita por um prévio borbulhamento por um período de 1 hora, e em seguida três corpos de prova suportados por uma base polimérica (Figura III.9 (b)) foram imersos no eletrólito. Após a introdução dos corpos de prova a autoclave foi imediatamente fechada, a fim de se minimizar a perda de CO<sub>2</sub> para o ambiente. Esta permaneceu em uma estufa rotatória a 80°C por um período de 24 horas.



(a)



(b)

Figura III.9: Peças que compõem a autoclave (a) e suporte com corpos de prova (b).

A avaliação da taxa de corrosão do aço carbono para os ensaios de perda de massa foi baseada na Norma NACE-RP-07-75 [9], que classifica a corrosividade dos meios em relação às taxas de corrosão (Tabela III.4).

Tabela III.4: Classificação da taxa de corrosão do aço carbono [9].

<b>Taxa de Corrosão Uniforme (mm/ano)</b>	<b>Taxa de Pite (mm/ano)</b>	<b>Corrosividade</b>
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,120	0,13 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

O inibidor de corrosão que obtiver taxa de corrosão abaixo de 0,1 mm/ano, que se enquadra na classificação de meio de corrosividade moderada, será considerado apto para a utilização nas condições testadas.

## IV -RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 - ENSAIOS EM BANCADA

#### IV.1.1 - Resultados de Perda de Massa em bancada.

A Tabela IV.1 mostra os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa do aço carbono nos ensaios de bancada por um período de 24 horas.

O inibidor 2-mercaptopirimidina foi avaliado em três concentrações distintas: 5 mg/L, 10 mg/L e 25 mg/L, que foi o limite de solubilidade do composto na solução salina sintética. Os ensaios de perda de massa revelaram que, dentre as concentrações testadas, a concentração de 10 mg/L levou ao menor valor de taxa de corrosão no valor de 0,105 mm/ano. As taxas de corrosão verificadas nas concentrações de 5 mg/L e 25 mg/L foram mais elevadas, levando ao valor de 0,125 mm/ano e 0,127 mm/ano, respectivamente.

A concentração de 50 mg/L de 2-MP foi solubilizada na solução salina utilizando-se o etilenoglicol (EG) como co-solvente. A elevação da concentração não apresentou melhoria no desempenho do inibidor, que levou a uma taxa de corrosão de 0,170 mm/ano. A eficiência obtida neste ensaio foi de 51,13%, em relação ao ensaio sem inibidor com 96% em volume de solução salina sintética e 4% em volume de EG.

O inibidor 4,6-DMP também foi testado nas concentrações de 5 mg/L, 10 mg/L e 25 mg/L. Assim como nos resultados de perda de massa na presença do inibidor 2-MP, a concentração de 10 mg/L do inibidor 4,6-DMP levou à menor taxa de corrosão dentre as concentrações testadas, com um valor de 0,158 mm/ano.

A Figura IV.1 mostra graficamente os resultados de perda de massa para os dois inibidores, onde é possível ver claramente que para ambos os compostos a concentração de 10 mg/L foi a de melhor desempenho, bem como observar que os ensaios com o inibidor 2-MP levaram a taxas de corrosão inferiores aos ensaios com o inibidor 4,6-DMP.

O inibidor comercial a base de imidazolina (IME) levou às mais baixas taxas de corrosão em relação aos demais compostos testados, chegando até 0,004 mm/ano contra o valor mínimo de 0,105 mm/ano alcançado pelo inibidor 2-Mercaptopirimidina.

Entretanto, o primeiro atua de forma efetiva em concentrações em torno de 300 mg/L, o que é consideravelmente mais elevada que a concentração de 10 mg/L requerida pelo segundo inibidor.

O inibidor 2-MP, apesar de apresentar taxa de corrosão superior ao inibidor a base de IME, levou a taxa de corrosão próxima de 0,1 mm/ano, que é considerado um valor moderado segundo a norma NACE-RP-07-75 e adotado neste trabalho como critério de aprovação do inibidor [9].

Tabela IV.1: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa em bancada a temperatura ambiente.

<b>Inibidor</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>TC (mm/ano)</b>	<b><math>\eta</math>%</b>
Branco	0	0,370	-
2-MP	5	0,125	66,2
	10	0,105	71,5
	25	0,127	65,7
4,6-DMP	5	0,189	48,8
	10	0,158	57,2
	25	0,240	35,0
IME	200	0,062	83,2
	250	0,040	89,1
	300	0,004	99,0
	350	0,040	89,2
Branco 4% EG	0	0,349	-
2-MP 4% EG	50	0,170	51,13

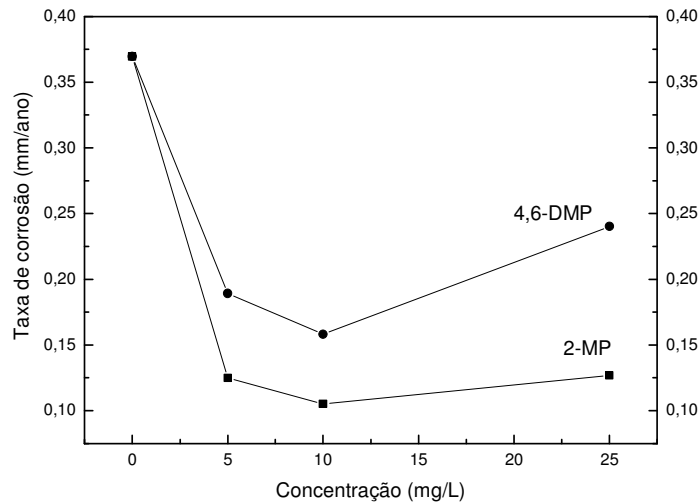


Figura IV.1: Taxa de corrosão do aço carbono na presença dos inibidores 2-MP e 4,6-DMP, em solução salina, saturado com CO<sub>2</sub> e temperatura ambiente.

#### IV.1.2 - Resultados eletroquímicos em bancada.

##### IV.1.2.1 - *Curvas de Polarização em bancada.*

A Figura IV.2 e a Figura IV.3 mostram as curvas de polarização do aço carbono na presença do inibidor 2-MP e do inibidor 4,6-DMP, respectivamente. Os parâmetros eletroquímicos obtidos nestas curvas são mostrados na Tabela IV.2.

Pode-se observar nas curvas de polarização, que as concentrações que levaram aos menores valores de taxa de corrosão também levaram às menores densidades de corrente em ambos os compostos.

Comparando os resultados obtidos no ensaio de perda de massa e de polarização, na presença do inibidor 2-MP na concentração de 10 mg/L, constata-se que o valor de eficiência obtida no ensaio eletroquímico ( $\eta\% = 89,7\%$ ) é mais elevado que no ensaio gravimétrico ( $\eta\% = 71,5\%$ ).

O inibidor 2-MP ao ser inserido na solução salina sintética na concentração de 5mg/L, levou a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) de  $10,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , no meio sem inibidor, para  $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A  $I_{\text{corr}}$  foi novamente reduzida para  $1,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , no ensaio com 10 mg/L. Por fim, na concentração de 25 mg/L, a corrente de corrosão aumentou para  $1,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , acompanhando a elevação da taxa de corrosão observada no ensaio de perda de

massa. A mesma tendência foi observada nos ensaios com o inibidor 4,6-DMP, onde a menor corrente de corrosão foi de  $2,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na presença deste inibidor na concentração de  $10 \text{ mg/L}$ .

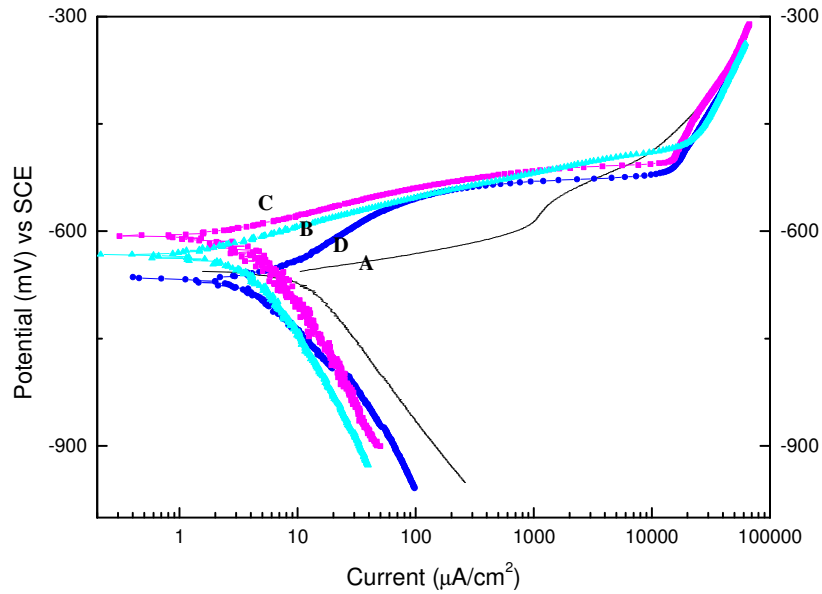


Figura IV.2: Curvas de Polarização do aço carbono a temperatura ambiente em solução teste contendo 2-MP em concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L.

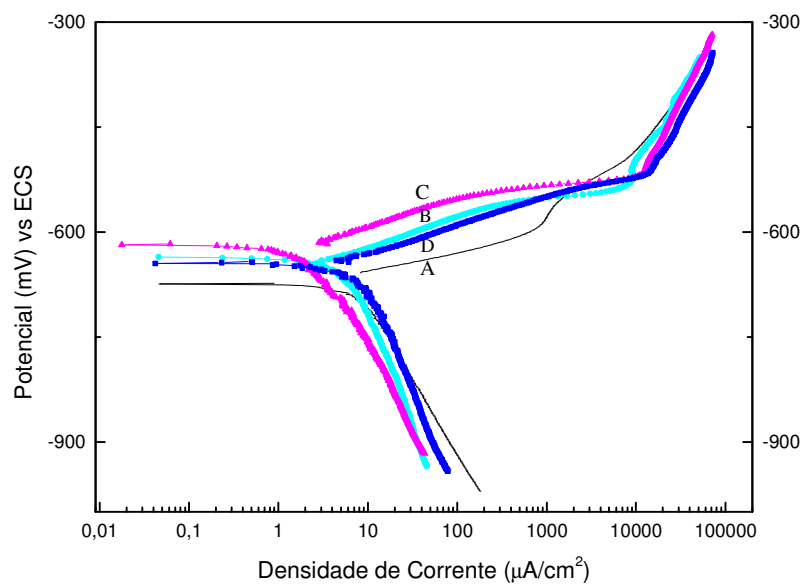


Figura IV.3: Curvas de Polarização do aço carbono a temperatura ambiente em solução teste contendo 4,6-MP em concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L.

Tabela IV.2: Parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização.

Composto	Concentração (mg/L)	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$I_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
Branco	0	-673,2	10,8	-
2-MP	5	-632,8	1,6	85,6
	10	-605,3	1,1	89,7
	25	-664,8	1,9	82,5
4,6-DMP	5	-635,7	2,8	74,1
	10	-617,2	2,1	80,9
	25	-642,4	4,3	59,9

A adição dos derivados de mercaptopirimidina ao sistema levou a uma elevação do potencial de corrosão do aço carbono para uma região mais positiva em relação ao ensaio sem inibidor.

Outro aspecto importante a se observar, nas curvas de polarização dos inibidores, é a inclinação do ramo catódico e anódico. No ramo catódico, a inclinação das curvas na presença de diferentes concentrações não se altera em um amplo intervalo de potencial, até cerca de 200 mV abaixo do potencial de corrosão e são praticamente paralelos. Entretanto, no ramo anódico, a inclinações das curvas do aço carbono na solução com inibidor são diferentes da curva sem inibidor, o que indica a maior influência nas reações anódicas na superfície [38].

A Figura IV.4, mostra a tendência de variação do potencial de corrosão na presença dos dois tipos de derivados de mercaptopirimidinas testados.

Observa-se que a adição de 5 mg/L do inibidor 2-MP levou a uma elevação de -673,2 mV, medido no ensaio sem inibidor, para um potencial de corrosão de -632,8 mV. Este potencial continuou a subir para uma região mais positiva, atingindo um valor de -605,3 mV na solução de 10 mg/L. Em seguida, o aumento da concentração para 25 mg/L levou a uma queda do potencial de corrosão do aço carbono para -664,8 mV, acompanhando a queda da eficiência do inibidor no ensaio de perda de massa.

O inibidor 4,6-DMP levou a variações de potencial de corrosão semelhante ao observado nos ensaios na contendo o inibidor 2-MP, com a concentração de 5 mg/L e 10 mg/L houve uma elevação do potencial de corrosão do aço carbono de 37,5 mV e

56,0 mV em relação ao meio sem inibidor, respectivamente. A concentração de 25 mg/L levou a uma diminuição do potencial de corrosão para -642,4 mV. Novamente a queda no potencial foi compatível com os resultados da taxa de corrosão.

A elevação do potencial de corrosão para valores mais positivos e a redução da corrente mais pronunciada no ramo anódico, mostram que os compostos estudados são inibidores do tipo misto, que influênciam tanto as reações catódicas quanto as reações anódicas, com maior influência nas reações anódicas na superfície [38].

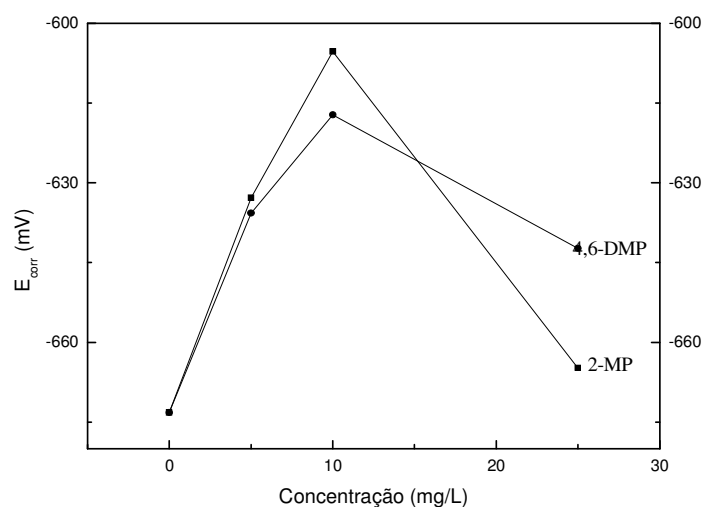


Figura IV.4: Potenciais de corrosão do aço carbono em meio de alta salinidade saturado com  $\text{CO}_2$  na presença do (■) 2-MP e do (●) 4,6-DMP em diferentes concentrações.

A Figura IV.5 e a Figura IV.6 mostram a comparação entre a taxa de corrosão e o potencial de corrosão do aço carbono na presença dos inibidores 2-MP e 4,6-DMP respectivamente. É possível observar que quando há a elevação do potencial de corrosão o valor da taxa de corrosão diminui, ou seja, quanto melhor o desempenho do inibidor maior é a elevação do  $E_{\text{corr}}$ .



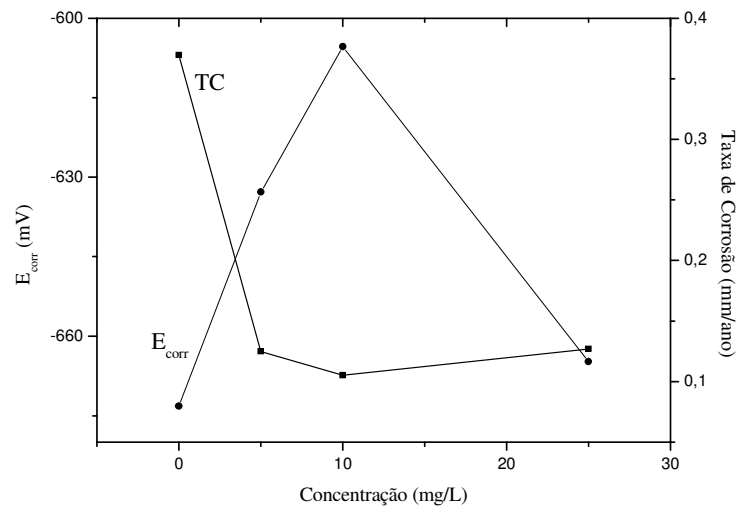


Figura IV.5: Influência da concentração do 2-MP na variação da (■) Taxa de corrosão e do (●) Potencial de corrosão.

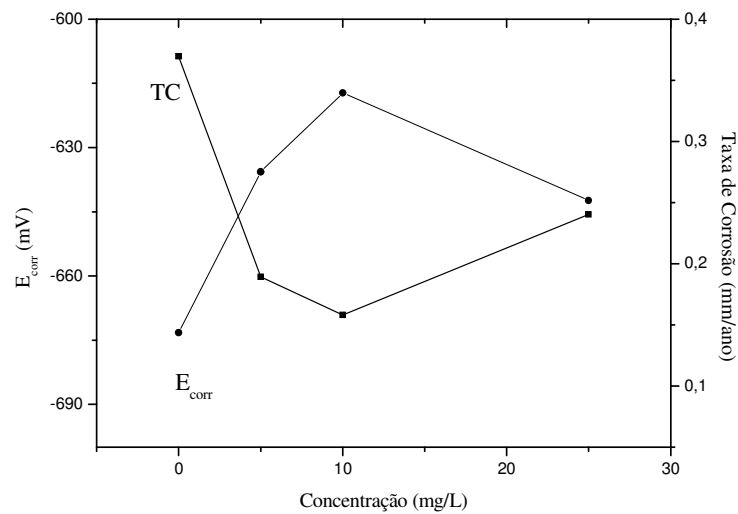


Figura IV.6: Influência da concentração do 4,6-DMP na variação da (■) Taxa de corrosão e do (●) Potencial de corrosão.

A curva de polarização, para a solução contendo 300 mg/L de IME (Figura IV.7), levou a uma redução do potencial de corrosão passando de -656,8 mV, no ensaio sem inibidor, para -774,9 mV. Este resultado condiz com encontrado na literatura, que

relata que a imidazolina geralmente protege a região catódica da célula eletroquímica associada ao processo de corrosão [47].

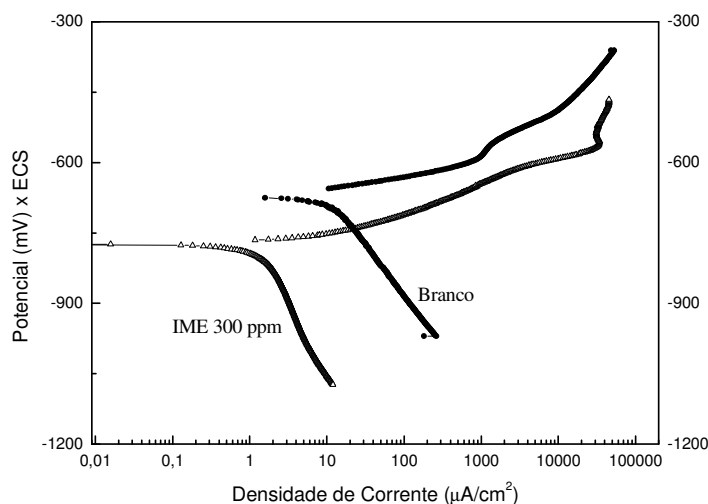


Figura IV.7: Curvas de polarização do aço carbono em bancada a temperatura ambiente sem inibidor e com a Imidazolina comercial (IME).

Comparando o valor da corrente de corrosão do inibidor IME com os inibidores de derivados de mercaptopirimidina, pode-se observar que o IME levou a uma  $I_{corr}$  inferior, no valor de  $0,4 \mu A/cm^2$ , que confirma o ensaio de perda de massa, onde a imidazolina levou a taxas de corrosão inferiores.

#### IV.1.2.2 - *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em bancada.*

A Figura IV.8 mostra o diagrama de Nyquist para o aço carbono na solução salina saturado em  $CO_2$  e sem inibidor. A frequência variou de  $10^3$  Hz a 2 mHz e o tempo de imersão antes de se dar início ao ensaio foi de uma hora. Pode se observar no diagrama a formação de um arco capacitivo seguido de um arco indutivo e a resistência de polarização é de  $432,95 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ .

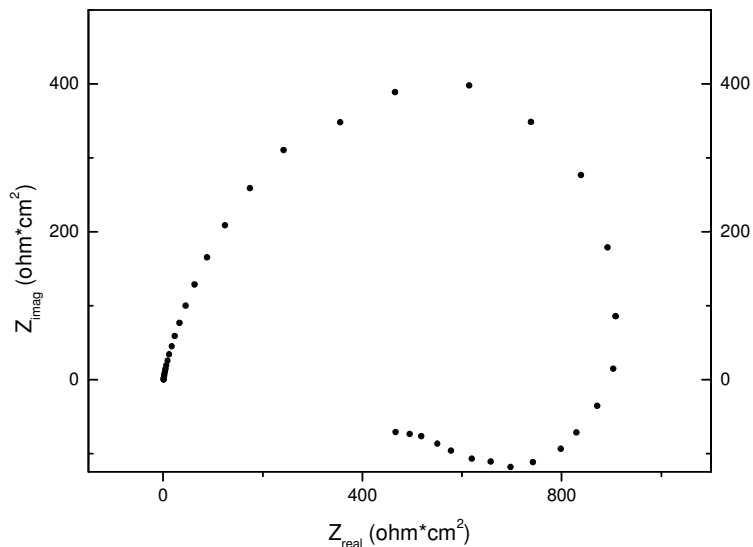


Figura IV.8: Impedância do aço carbono na solução teste saturada com CO<sub>2</sub> com 1 hora de imersão sem inibidor de corrosão.

Nos ensaios com inibidores a faixa de frequência utilizada anteriormente não pode ser utilizada devido à instabilidade do sistema. Portanto, a frequência final de aquisição foi de 2mHz para 10 Hz e a resistência de polarização foi determinada por um recurso computacional do software FRA, que extrapola os dados do ensaio para um semi-circulo.

A Figura IV.9 e a Figura IV.10 mostram as curvas de impedância do aço carbono na presença do inibidor 2-mercaptopirimidina e do inibidor 4,6-Diamino-2-Mercaptopirimidina respectivamente.

O inibidor 2-MP, na concentração de 10 mg/L (5427,09 ohm\*cm<sup>2</sup>), levou ao valor mais elevado de resistência de polarização dentre as concentrações do inibidor testadas. Na concentração de 5 mg/L e 25 mg/L as resistências de polarização foram de 1787,27 ohm\*cm<sup>2</sup> e 3167,15 ohm\*cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Assim como o inibidor 2-MP, o inibidor 4,6-DMP levou ao valor de Rp mais elevado para a concentração de 10 mg/L (4949,56 ohm\*cm<sup>2</sup>). As concentrações de 5 mg/L e 25 mg/L levaram a valores de Rp próximos, sendo a primeiro no valor de 2740,12 ohm\*cm<sup>2</sup> e segundo no valor de 2033,54 ohm\*cm<sup>2</sup>.

Os resultados de ambos os compostos se mostraram de acordo com os ensaios de perda de massa e polarização.

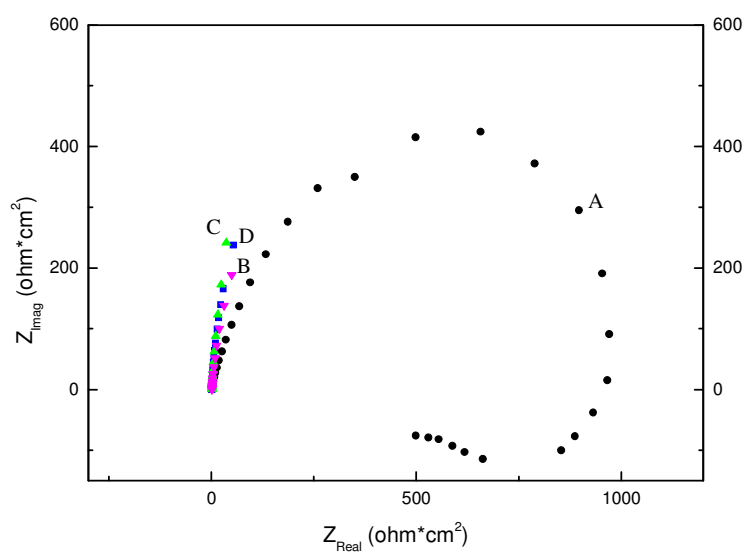


Figura IV.9: Curvas de impedância do aço carbono na solução teste saturado com CO<sub>2</sub> na presença do 2-Mercaptopirimidina nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L.

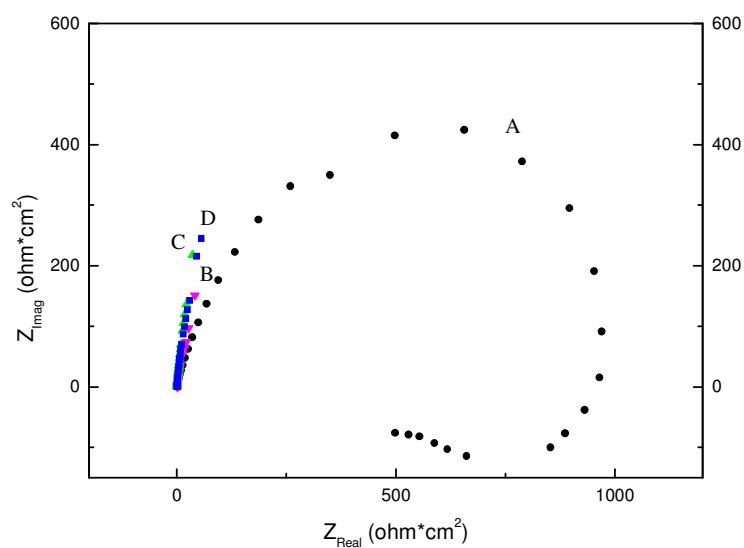


Figura IV.10: Curvas de impedância do aço carbono na solução teste saturado com CO<sub>2</sub> na presença do 4,6 Diamino-2-Mercaptopirimidina nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 5 mg/L, (C) 10 mg/L e (D) 25 mg/L.

A diferença de desempenho entre estes dois compostos deve estar relacionada com os valores de orbitais moleculares HOMO e LUMO e o momento de dipolo, descritos por F. Zucchi [51] e K.F. Khaled [52]. Onde HOMO representa uma sigla em

inglês para Orbital Molecular Ocupado de Maior energia e LUMO é o Orbital Molecular Desocupado de Menor energia.

Ambos associam o bom desempenho dos derivados de mercaptopirimidina aos que possuem maior valor de HOMO, menor diferença de energia (HOMO – LUMO) e o menor momento de dipolo.

A Figura IV.11 mostra o resultado dos ensaio de impedância na presença da imidazolina etoxilada comercial em alta frequência. Este se mostrou o mais eficiente na perda de massa em bancada à temperatura ambiente. Entretanto, a sua resistência de polarização ( $R_p = 3541,48 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) foi medida em um valor mais baixo que o obtido em 10 mg/L para os derivados de mercaptopirimidina.

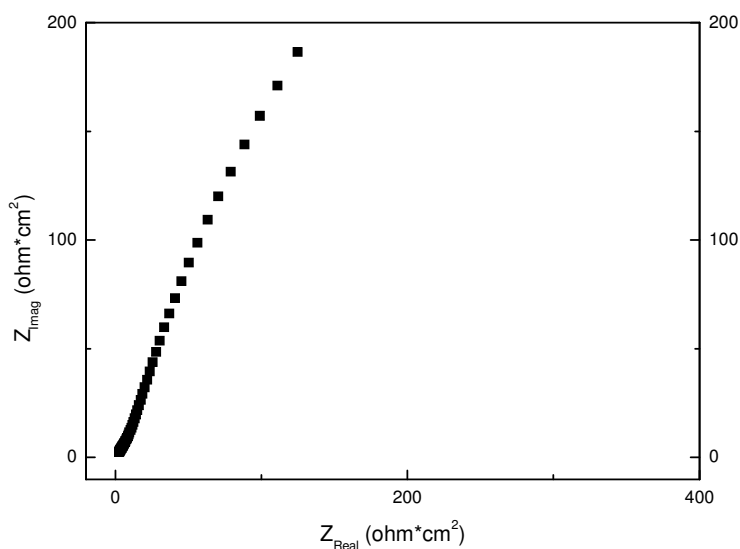


Figura IV.11: Curva de impedância do aço carbono na solução teste saturado com  $\text{CO}_2$  na presença da Imidazolina Etoxilada comercial na concentração de 300 mg/L.

O inibidor 2-MP, na concentração de 10 mg/L, encontra-se praticamente dentro do critério adotado de aprovação do inibidor de corrosão, que leva em conta valores de taxa de corrosão abaixo de 0,1mm/ano. Outro aspecto positivo é a possibilidade de utilizá-lo em baixas concentrações. Por isso, deu-se continuidade a investigação do mesmo nos ensaios na Autoclave e no Loop(80°C).

Os derivados de imidazolina, citados anteriormente na Tabela III.3, não foram testados pois os mesmos não foram solúveis na solução teste, tão pouco adiantou a

adição do etilenoglicol e etanol com co-solventes, apesar de muitos artigos não citarem a utilização de co-solventes no meio aquoso [41] [42] [43] [44] [45]. T. Hong et al [46] citaram a utilização do isopropanol, entretanto, este solvente apesar de ser bastante solúvel em água destilada não é solúvel em solução salina.

#### IV.2 -ENSAIOS NA AUTOCLAVE

Os ensaios de perda de massa realizados na Autoclave foram feitos a 80°C, com fluxo, por um período de 24 horas. Neste caso foram testados o inibidor 2-MP e o inibidor IME, que levaram a taxas de corrosão em bancada abaixo de 0,1 mm/ano. Foram testadas também algumas misturas de inibidores. Os valores de taxa de corrosão encontrados estão descritos na Tabela IV.3.

As misturas testadas levaram a taxas de corrosão superiores ao ensaio sem inibidor (0,972 mm/ano), com exceção da mistura de 2-MP+4,6-DMP, que levou a taxa de corrosão de 0,917 mm/ano. Os experimentos com os compostos isolados levaram a valores menores de taxa de corrosão se comparados às misturas.

Novamente, apesar de também ter levado a uma taxa de corrosão elevada, a Imidazolina Etoxilada comercial na concentração de 300 mg/L, apresentou o melhor desempenho neste sistema, reduzindo a taxa de corrosão, em relação ao branco para 0,623 mm/ano.

Tabela IV.3: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa na autoclave.

<b>Inibidor</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>TC (mm/ano)</b>	<b><math>\eta</math>%</b>
Branco	0	0,972	-
2-MP	5	0,784	19,4
	10	0,838	13,8
2-MP+4,6-DMP	5 + 5	0,917	5,7
2-MP+ DMTU	5 + 5	1,196	-23,0
2-MP+ DMTU	5 + 10	1,108	-14,0
IME	250	0,865	11,1
	300	0,623	36,0

Após o término do ensaio foi observado uma grande formação de produtos de corrosão.

Devido à pequena quantidade de solução utilizada nos ensaios de autoclave na estufa rotatória, cerca de 250 mL, foi analisado se a alteração do meio por produtos de corrosão era o responsável pelas altas taxa de corrosão do sistema. Esta análise foi feita reduzindo-se o tempo de exposição dos corpos de prova para um período de 4 horas. Entretanto, as taxas de corrosão foram superiores as verificadas no período de 24 horas. No ensaio sem inibidor a taxa de corrosão foi de 1,775 mm/ano e a presença de 5 mg/L do inibidor 2-MP levou a taxa de corrosão para 0,916 mm/ano. Na concentração de 10 mg/L, do mesmo inibidor, a taxa de corrosão foi próxima ao observado em 24 horas, ficando em 0,870 mm/ano. Dessa forma, não foi verificado o efeito negativo dos acúmulo de produtos de corrosão na solução e sim uma redução da taxa de corrosão devido a sua presença.

Nos ensaios com os inibidores 2-MP e 4,6- DMP (Figura IV.12 (a)) a formação de produtos de corrosão insolúveis alterou a coloração da solução, que passou de incolor para rosa. Nos ensaios com a imidazolina a solução tornou-se alaranjada ao final do ensaio, como pode ser visto na e Figura IV.12 (b). A mudança na coloração observada na solução pode ser um indicativo de produtos de corrosão provenientes de reações envolvendo o oxigênio residual. A presença do oxigênio dissolvido na solução na forma de contaminante pode ser outro fator responsável pelas altas taxas de corrosão. O que condiz com o encontrado na literatura, que cita a elevação na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> tanto para os ensaios sem inibidor [23] [24], quanto para as soluções com inibidor [23] [25], devido à presença do oxigênio residual na solução, em concentrações acima de 1 ppb.



(a)



(a)

Figura IV.12: Aparência final do ensaio da autoclave com (a) 2-MP e 4,6-DMP e (b) Imidazolina.

Para se verificar a influência da temperatura e do fluxo na inibição da corrosão por  $\text{CO}_2$ , observadas nos ensaios na autoclave, foram feitos também ensaios em um Loop que simula um escoamento linear da solução salina a  $80^\circ\text{C}$ .

### IV.3 -ENSAIOS NO LOOP ( $80^\circ\text{C}$ )

#### IV.3.1 - Resultados de Perda de Massa no Loop ( $80^\circ\text{C}$ ).

Utilizando o critério de seleção para os ensaios no Loop ( $80^\circ\text{C}$ ), foram escolhidos os inibidores de corrosão que apresentaram os melhores resultados em bancada. Assim foram testados os inibidores 2-MP e IME comercial nas concentrações de 2,5 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L e 10 mg/L para o primeiro e de 300 mg/L para o segundo.



A fim de se sanar a dúvida a respeito da descontinuidade na análise do 4,6-DMP como inibidor de corrosão por CO<sub>2</sub>, foi feito no Loop (80°C) o ensaio de perda de massa na concentração de 5 mg/L. Este composto levou a taxa de corrosão elevada no valor de 0,733 mm/ano. Desta forma, o critério de se prosseguir os ensaios apenas com o inibidor 2-MP e o inibidor IME foi mantido.

A tabela IV.3 mostra os resultados do Loop (80°C) para as diferentes concentrações dos inibidores de corrosão.

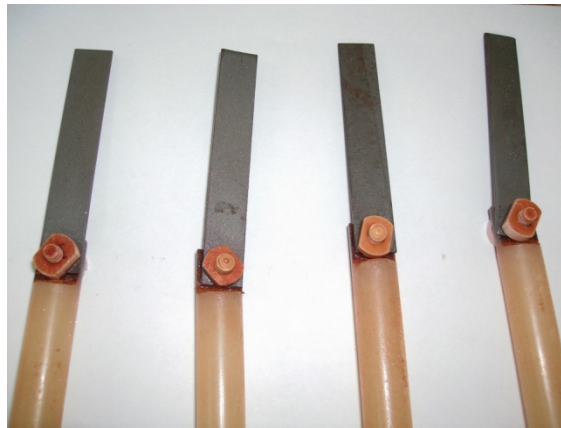
O primeiro ensaio com o inibidor 2-MP foi na concentração de 10 mg/L, que nos ensaios de bancada havia demonstrado melhor eficiência. Entretanto, no Loop a taxa de corrosão foi de 0,765 mm/ano. Então, foi testada a concentração de 5 mg/L, que levou a uma taxa de corrosão de 0,157 mm/ano. Para as demais concentrações testadas do 2-MP, foi observado um aumento da taxa de corrosão, chegando a superar a taxa de corrosão do ensaio sem inibidor.

As Figura IV.13 (a) e (b) mostram os corpos de prova após serem ensaiados na solução contendo 5 mg/L e 10 mg/L do inibidor 2-MP, respectivamente. Após 24 horas, o primeiro apresentou menos depósitos em sua superfície que os corpos de prova submetidos à solução com 10 mg/L.

Diferente do observado na autoclave e na bancada, o inibidor 2-MP na concentração de 5 mg/L levou ao menor valor de taxa de corrosão dentre os compostos testados. No Loop (80°C) o inibidor IME na concentração de 300 mg/L levou à taxa de corrosão de 0,536 mm/ano.

Tabela IV.4: Resultados experimentais dos ensaios de perda de massa no Loop (80°C).

Inibidor	Concentração (mg/L)	TC (mm/ano)	$\eta\%$
Branco	0	0,381	-
2-MP	2,5	0,728	-91,1
	5	0,157	58,8
	7	0,43	-12,9
	10	0,765	-100,8
4,6-DMP	5	0,733	-92,4
IME	300	0,536	-40,7



(a)



(b)

Figura IV.13: Corpos de prova após ensaio de perda de massa no Loop (80°C) com 2-MP na concentração de (a) 5 mg/L e (b) 10 mg/L.

É possível, que nos ensaios com 5 mg/L do inibidor 2-MP, a taxa de corrosão seja reduzida para abaixo de 0,1 mm/ano, se for removido o oxigênio residual presente no Loop, uma vez que, a presença do oxigênio, segundo a literatura, reduz a eficiência de inibição.

Segundo Kvarckval et. al. [25], o filme de inibidor não impede a difusão do  $O_2$  até a superfície do metal. Além disto, a presença do oxigênio também pode levar a erros na avaliação da influência do fluxo em um sistema. Na concentração de 100 ppb (partes por bilhão) de  $O_2$ , o aumento da velocidade de escoamento aumenta a taxa de corrosão da solução com 20 mg/L de um inibidor a base de imidazolina, o que não foi observado nos ensaios sem oxigênio. A solução utilizada neste estudo foi de 1% de NaCl Saturado com  $CO_2$ , a temperatura de 40°C e pH de 5,5 [25]. Em um meio onde há a influência da transferência de massa do  $O_2$ , o aumento da temperatura também irá agravar o

cenário de corrosão, uma vez que, o aumento da temperatura acelera os mecanismos químicos e eletroquímicos, assim como o transporte de íons [19].

Os valores mais altos dos resultados de perda de massa observadas na autoclave, em relação ao Loop, podem estar relacionados ao escoamento diferenciado em cada em tipo de ensaio. O primeiro é posto a girar em uma estufa rotatória, enquanto o segundo promove um escoamento linear.

Outro fator a ser considerado é a forma com que o meio é saturado com CO<sub>2</sub>, no caso do Loop a injeção do gás é feita durante todo o ensaio. Na autoclave a injeção de CO<sub>2</sub> é feita até a introdução dos corpos de prova. Em seguida, o sistema é fechado e colocado dentro da estufa rotatória. Nesta segunda metodologia ocorrerá uma maior contaminação da solução salina com oxigênio, o qual ficará confinado até o término do ensaio.

#### IV.3.2 - Resultados eletroquímicos no Loop (80°C).

##### IV.3.2.1 - *Curvas de Polarização no Loop.*

A Figura IV.14 mostra os resultados dos ensaios de polarização do aço carbono na presença do inibidor 2-MP durante o período de 24 horas. As concentrações de 2,5 mg/L e 10 mg/L, partiram de um potencial de corrosão mais negativo que o ensaio sem inibidor ( $E_{\text{corr}} = -683,85 \text{ mV}$  e  $I_{\text{corr}} = 7,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Na concentração de 5 mg/L o potencial de corrosão partiu de  $-640,04 \text{ mV}$ . Nesta concentração também se observou a redução da densidade de corrente de corrosão, para um valor de  $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

A Tabela IV.5 resume os parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização com o inibidor 2-MP. As eficiências obtidas nas curvas de polarização apresentam valores mais elevados do que os observados nos ensaios de perda de massa, nas mesmas concentrações do inibidor. Contudo, em ambos os tipos ensaio, a concentração de 5 mg/L do inibidor, foi o que levou à melhor eficiência, sendo a única a levar a valores positivos de 78,8% e 58,8%, nos ensaios eletroquímicos e gravimétricos respectivamente.

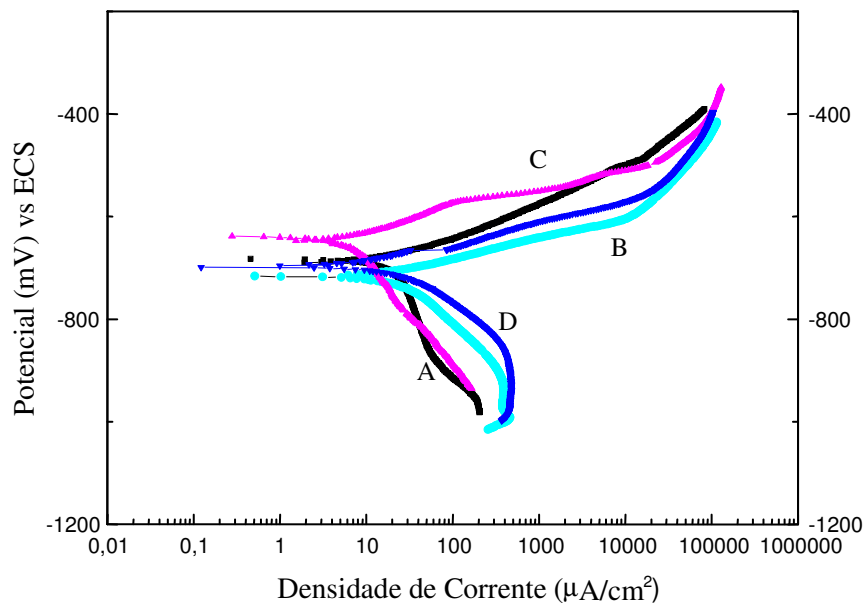


Figura IV.14: Resultado dos ensaios de polarização do aço carbono na presença do inibidor 2-MP nas concentrações de (A) 0 mg/L (B) 2,5 mg/L (C) 5 mg/L (D) 10 mg/L.

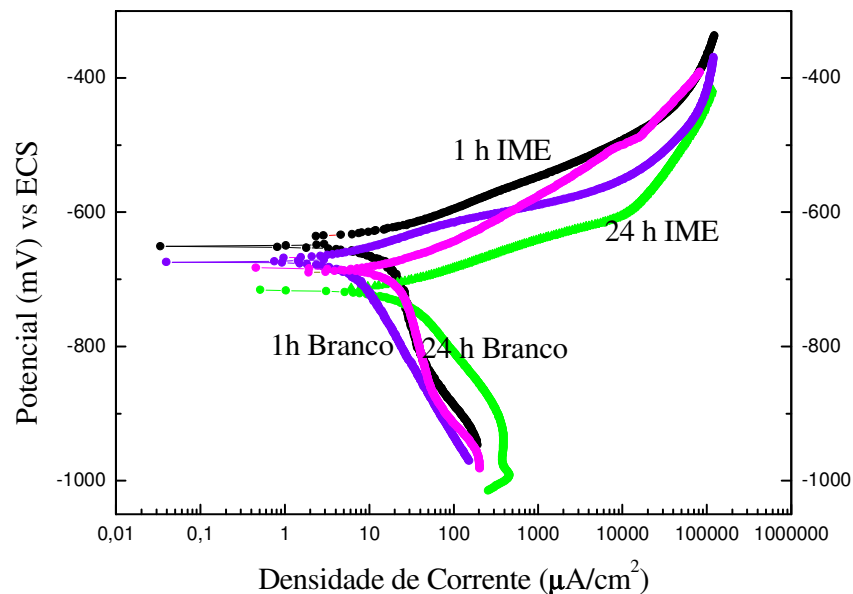
Tabela IV.5: Parâmetros eletroquímicos dos ensaios no Loop a 80°C por 24 horas.

Composto	Concentração (mg/L)	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$I_{corr}$ (µA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
Branco	0	-683,85	7,5	0,0
2-MP	2,5	-716,15	8,6	-17,3
	5	-640,04	1,6	78,7
	10	-697,33	9,3	-24,0

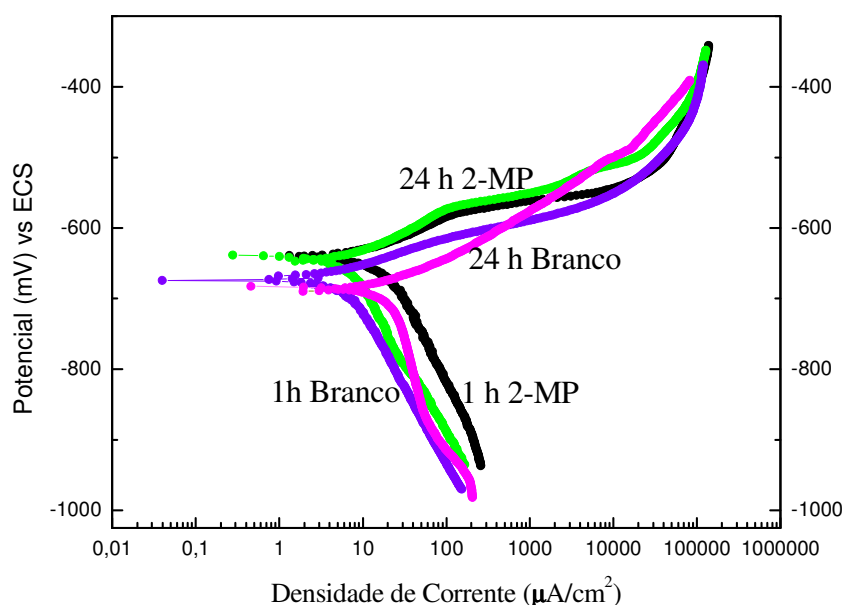
Observando as curva de polarização do aço carbono nos tempos de 1 hora e 24 horas na presença da Imidazolina comercial e do inibidor 2-MP, em relação aos ensaios sem inibidor, é possível ver algumas particularidades entre elas. Para o IME (Figura IV.15 (a)) com a variação do tempo, o potencial de corrosão tornou-se mais negativo, diminuindo cerca de 70 mV. Na Figura IV.15 (b) alteração do potencial com o tempo praticamente não se observa, no ensaio com 5 mg/L de 2MP. Sendo que, o  $E_{corr}$  fica em torno de -640 mV.

Nos ensaios contendo a IME, com 1 hora após atingir a temperatura de 80°C, o  $E_{\text{corr}}$  atingiu um valor mais positivo de -649,9 mV que o ensaio sem inibidor -673,5 mV. Após 24 horas o potencial do aço carbono na presença da imidazolina tornou-se mais negativo ( $E_{\text{corr}} = -716,45$  mV) que no ensaio em branco ( $E_{\text{corr}} = -683,85$  mV), o que era esperado já que como relatado anteriormente, a imidazolina protege a região catódica.

O inibidor 2-Mercaptopirimidina levou a uma elevação do potencial de corrosão do aço carbono para uma região mais positiva em relação ao branco, tanto para o ensaio de 1 hora, quanto para o ensaio de 24 horas, se comparado com os ensaios sem inibidor para o mesmo tempo.



(a)



(b)

Figura IV.15: Curvas de polarização do aço carbono para 1 h e 24 h na presença da (a) IME e do (b) 2-MP. Sendo, (●) o ensaio com inibidor por 1h, (●) o ensaio com inibidor por 24 h, (●) o ensaio sem inibidor com 1h e (●) o ensaios sem inibidor com 24h.

#### IV.3.2.2 - *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no Loop (80°C).*

Nos ensaios de Impedância eletroquímica, realizados com fluxo e temperatura de 80°C, a faixa de frequência de medida pôde ser de 10 HZ a 2 mHz. Os diagramas de Nyquist, para o inibidor 2-MP, apresentaram-se apenas como arcos capacitivos e no ensaio sem inibidor é possível observar o início da formação de um arco indutivo, em baixas frequências.

A Figura IV.16 mostra os resultados dos ensaios de EIS no Loop (80°C) para o aço carbono na solução salina sintética saturada com CO<sub>2</sub> e com o inibidor 2-MP em diferentes concentrações. As curvas de Impedância mostraram que a concentração de 5 mg/L levou a maior resistência de polarização no valor de 1730,09 ohm\*cm<sup>2</sup> e a R<sub>p</sub> da solução com de 2,5 mg/L de 2-MP foi quase igual ao ensaio sem inibidor. Entretanto, a taxa de corrosão nesta concentração (0,728 mm/ano) foi consideravelmente mais elevada que o ensaio sem inibidor (0,381 mm/ano).

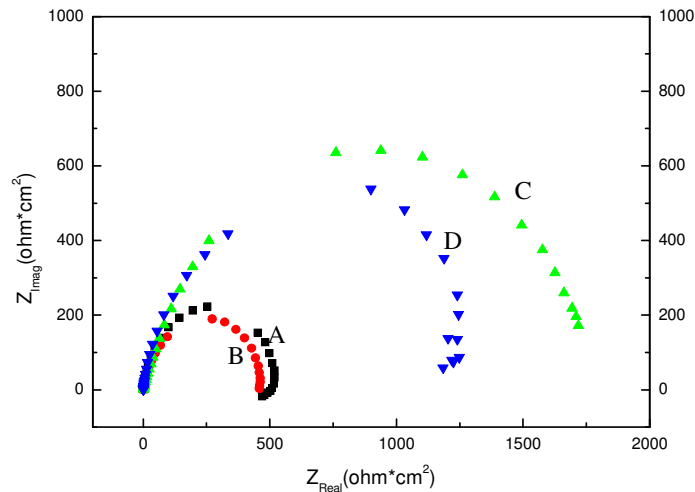


Figura IV.16: Curvas de Impedância do aço carbono na presença do inibidor 2-MP no Loop (80°C) nas concentrações de (A) 0 mg/L, (B) 2,5 mg/L, (C) 5 mg/L e (D) 10 mg/L.

Quando comparado os valores de resistência de polarização do aço carbono na presença de 5 mg/L do inibidor 2-MP com o obtido pelo aço carbono na presença de 300 mg/L do inibidor IME, o valor encontrado no primeiro caso foi inferior a do segundo caso (Figura IV.17). A resistência de polarização na presença do inibidor IME foi de 2066,15  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Apesar de um pouco maior que o 1730,09  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  observado para o 2-MP, os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza.

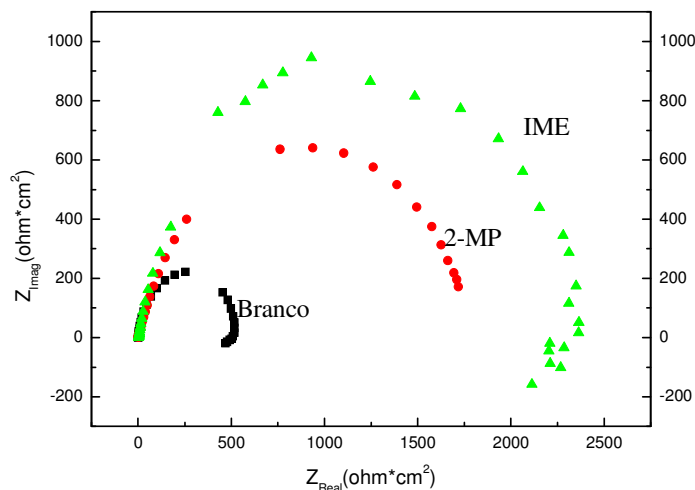


Figura IV.17: Curvas de impedância do aço carbono na presença do inibidor 2-MP e do inibidor IME no Loop (80°C).

Os ensaios de impedância do aço carbono na presença do 2-MP apontaram, nas diferentes concentrações testadas, o mesmo comportamento apresentado tanto nos ensaios eletroquímicos quanto nos ensaios gravimétricos feitos no Loop (80°C). A eficiência aumenta com o aumento da concentração até o valor de 5 mg/L, nos ensaios com fluxo e temperatura. Em seguida a performance passa a decair com o aumento da concentração. Esta concentração ótima observada no Loop (80°C) foi diferente do observado no ensaio em bancada, onde a melhor eficiência foi na concentração de 10 mg/L.

Os resultados obtidos no Loop são consideravelmente diferentes que os da autoclave. Apesar de ambos estarem a 80°C e simularem fluxo, os inibidores testados na autoclave levaram a taxas de corrosão mais elevadas que no Loop. Estas apresentaram uma diferença na taxas de corrosão de 0,627 mm/ano, para a mesma concentração de 5 mg/L do inibidor 2-MP. Sendo a dependência com a presença do O<sub>2</sub> residual um dos possíveis fatores para o aumento da taxa de corrosão, uma vez que, os ensaios realizados no Loop, a injeção contínua do CO<sub>2</sub> associada ao processo de aquecimento promovem uma redução na concentração do oxigênio residual. Nos ensaios na autoclave, a injeção é interrompida e o sistema é fechado, a elevação da temperatura até 80°C promove uma ligeira elevação da pressão, que aumenta a solubilidade do oxigênio na solução.



## V -CONCLUSÕES

Os ensaios realizados com o aço carbono para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão em um meio de alta salinidade e contendo CO<sub>2</sub> permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. Nos ensaios estáticos e a temperatura ambiente o inibidor 2-Mercaptopirimidina apresentou-se mais eficiente que o inibidor 4,6-Diamino-2- Mercaptopirimidina. Para ambos, nestas condições a concentração de 10 mg/L foi a que apresentou melhores resultados tanto para os ensaios eletroquímicos, quanto para os ensaios gravimétricos.
2. Os ensaios eletroquímicos confirmaram os ensaios gravimétricos em relação à determinação da concentração ótima. Entretanto, se for comparado as eficiências obtidas para a mesma concentração de inibidor, os resultados dos ensaios eletroquímicos exibem valores mais elevados que os ensaios gravimétricos.
3. A formação de produtos de corrosão nas soluções testadas na autoclave parece contribuir para a redução da taxa de corrosão do meio, uma vez que, para tempos inferiores de imersão a taxa de corrosão (0,916 mm/ano) foi superior ao encontrado em 24 horas (0,784 mm/ano), para a concentração de 5 mg/L do inibidor 2-MP.
4. Nos ensaios realizados no Loop (80°C) o inibidor 2-MP na concentração de 5 mg/L foi o que apresentou os melhores resultados com taxa de corrosão de 0,157 mm/ano. Entretanto, este valor pode se tornar menor se o oxigênio residual for removido do sistema.
5. O inibidor IME além de levar a uma taxa de corrosão mais elevada no Loop (80°C), a sua concentração ótima é de 300 mg/L, que é muito superior a 5 mg/L requisitado pelo inibidor 2-MP.
6. As eficiências dos inibidores de corrosão variam com o tipo de ensaio. Os ensaios realizados com fluxo e a mesma temperatura, como é o caso dos ensaios no Loop (80°C) e na Autoclave, apresentam resultados bem distintos em relação aos valores de taxas de corrosão. Para a concentração de 5 mg/L de 2-MP a taxa de corrosão encontrada no Loop foi de 0,157 mm/ano e na autoclave foi de

0,784 mm/ano. Esta diferença nos resultados está provavelmente ligada à influência do oxigênio residual. No ensaio do Loop a injeção contínua de CO<sub>2</sub> e o aquecimento do meio fazem com que a solubilidade do O<sub>2</sub> na solução reduza bastante. No ensaio da autoclave além da injeção de CO<sub>2</sub> ser interrompida o aumento da pressão devido ao aquecimento faz com que a solubilidade do oxigênio na solução aumente. Entretanto, qualitativamente os dois tipos de ensaios apresentam a mesma tendência do inibidor 2-MP obter melhor desempenho na concentração de 5 mg/L.

## **VI -SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudar formulações de misturas de inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono em um meio de alta salinidade saturado em CO<sub>2</sub>;
2. Aprofundar os estudos em relação à metodologia de ensaios para seleção de inibidores a alta pressão, alta temperatura e alta salinidade;
3. Resolver questões relativas à solubilidade dos inibidores orgânicos no meio de alta salinidade.

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MAINIER, F. B. **Inibidores de corrosão na indústria de petróleo: ontem, hoje e amanhã.** Congresso Latino Americano de Hidrocarbonetos. Rio de Janeiro: CONEXPO-ARPEL-96. 1996. p. 8.
2. MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. As formulações inibidores de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, Niterói, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.
3. FELCAN, J. **Elementos químicos importantes para a vida: cromo.** Rio de Janeiro: Editora Rebizzi, 1988.
4. WANDERLEY NETO, A. O. et al. **Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás. Salvador: [s.n.]. 2005.
5. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos.** 4º. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1977.
6. WILLIAN D. CALLISTER, J. **Ciência e engenharia de materiais; Uma Introdução.** 5º. ed. [S.l.]: [s.n.], 2002.
7. MODESTO, M. G. **Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.** USP. São Paulo, p. 92. 2008.
8. TELES, S. **Tubulações Industriais: Materias, Projetos, Montagem.** 10. ed. [S.l.]: LTC, 2001.
9. GENTIL, V. **Corrosão. LTC, 4º. ed., 2003.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
10. GASKELL, D. R. **Intruduction to the thermodinamics of materials.** 4º. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Kogakusha, 2009.

11. MAINIER, F. B. **Corrosão e inibidores de corrosão**. UFF. Niterói, p. 197. 2007.
12. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
13. UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering**. 2. ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1971.
14. ABRANTES, A. C. T.; PONTES, H. A. Análise da corrosão de da erosão-corrosão do aço carbono em meio com  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$ . **Revista Petroquímica**, n. 307, 2008.
15. IKEDA, A.; UEDA, M.; MUKAI, S.  $\text{CO}_2$  corrosion behavior and mechanisms of carbon steel and alloy steel. **NACE, Corrosion**, n.45, Houston, 1983.
16. LI, T. et al. Mechanism of protective film formation during  $\text{CO}_2$  corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, n.702, December 2008.
17. ROZENFELD, I. L. **Corrosion Inhibitors**. [S.l.]: McGraw-Hil, 1981.
18. MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S.  $\text{FeCO}_3$  influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous  $\text{CO}_2$  systems under turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1223-1246, June 2002.
19. NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308–4338, December 2007.
20. GAO, K. et al. Mechanical properties of  $\text{CO}_2$  corrosion product scales and their relationship to corrosion rates. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2796–2803, October 2008.
21. FERRAPONTOFF, M. L. **Avaliação da vida útil de juntas soldadas de aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de  $\text{CO}_2$** . UFRGS. Porto Alegre, p. 1-77, 2009.
22. LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in  $\text{CO}_2$  corrosion. A state-of-the-

- art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, p. 561-575, December 2003.
23. MARTIN, R. L. Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines. **Corrosion**, n. 02270, Denver, 2002.
  24. JOHN, D. et al. Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the interference of trace dissolved oxygen. **Corrosion**, n.07315, Nashville, 2007.
  25. GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion**, n.01054, Houston 2001.
  26. CHOI, Y.-S.; SRDJAN NEŠIĆ, S. L. Effect of H<sub>2</sub>S on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, Article in press, August 2010.
  27. YIN, Z. F. et al. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3690-3700, April 2008.
  28. FANG, H. et al. **General CO<sub>2</sub> corrosion in high salinity brines**. 61<sup>o</sup> conference & exposition. [S.l.]: corrosion nacepo. 2006.
  29. JIANG, X. et al. Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel, *Corrosion Science*, v. 48, p. 3091–3108, 2006. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3091–3108, October 2006.
  30. MA, H. Y. et al. Influence of nitrate and chloride ions on the corrosion of iron. **Corrosion Science**, v. 59, p. 1112, 2003.
  31. SCHASCHL, E. Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: NATHAN, C. C. **NACE - Corrosion Inhibitors**, p. 28-42, Houston, 1974.
  32. ANÔNIMO. **ASTM G 31 - 72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. ASTM. [S.l.], p. 107-113. reapproved 1990.
  33. CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão**. Rio de Janeiro: Tese, COPPE/UFRJ, 2005.

34. OLEN L. RIGGS, J. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition. In: NATHAN, C. C. **NACE - Corrosion Inhibitors**, p. 7-28, Houston, 1974.
35. SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDANI, M. **Corrosion prevention and protection practical solutions**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
36. BENTISS, F. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. **Corrosion Science**, v. 30, p. 678-792, 1999.
37. CRUZ, J. et al. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, p. 111–121, May 2004.
38. QURAIISHI, M. A.; JAMAL, D. Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, p. 202–205, August 2001.
39. REZNIK, V. S. et al. Mercaptopyrimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron. **Corrosion Science**, v. 50, p. 392–403, 2008.
40. CHEN, Y. et al. EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 979-990, June 2000.
41. VILLAMIZAR, W. et al. An EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbon steel in CO<sub>2</sub> environments. **materials corrosion**, v. 57, p. 696-704, 2006.
42. RODRIGEZ-VALDEZ, L. M. et al. Computacional simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4053-4064, December 2006.
43. LIU, J. et al. Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO<sub>2</sub> corrosion. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4729–4733, 2001.
44. ORTEGA-TOLEDO, D. M. et al. The CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of a high strength

- pipeline steel by hydroxyethyl imidazoline. **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, p. 485-490, 2010.
45. ZHANG, G. et al. Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-containing aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, p. 331-340, 2007.
46. HONG, T.; JEPSON, W. P. Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1839-1849, October 2001.
47. PAPAVINASAM, S. Evaluation and selection of corrosion inhibitors. In: UHLIG, H. H. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2<sup>o</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000.
48. CHESNUT, G.; CHOI, H. J. Laboratory testing and selection of corrosion inhibitors for continuous application in multiphase pipeline. **Corrosion**, n. 35 Houston, 1994.
49. ANÔNIMO. **Standard guide for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory**. ASTM. [S.l.], p. 1-16. (ASTM G 170 -6).
50. KAPUSTA, S. D. Corrosion inhibitor testing and selection for E&P: user's perspective. **Corrosion**, n. 99016, Houston, 1999.
51. MCGREGOR, W. M. **Novel synergistic water soluble corrosion inhibitors**. First International Symposium on Oilfield Corrosion. Aberdeen, UK: [s.n.]. p. 1-5, 28 May 2004.
52. LUKOVITS et al. Corrosion Inhibitors - correlation between electronic structure and efficiency. **Corrosion**, n. 99242, San Antonio, 1999.
53. KHALED; K.F. Modeling corrosion inhibition of iron in acid medium by genetic function approximation method: A QSAR model. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3457-3465, January 2011.