



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALURGICA

MARJORY MOREIRA LEVY

**AVALIAÇÃO DE INIBIDOR ANTICORROSIVO EM MEIO CONTENDO CLORETO
E CO₂ PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA: EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONTAMINAÇÃO POR O₂**

FORTALEZA

2024

MARJORY MOREIRA LEVY

AVALIAÇÃO DE INIBIDOR ANTICORROSIVO EM MEIO CONTENDO CLORETO E
CO₂ PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA: EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONTAMINAÇÃO POR O₂

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia
Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
bacharel em Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Walney da Silva Araújo.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M838a Moreira Levy, Marjory.
Avaliação de inibidor anticorrosivo em meio contendo cloreto e CO₂ para sistemas de aço carbono utilizados na indústria petroquímica: : efeito da temperatura e da contaminação por O₂. / Marjory Moreira Levy. – 2024.
43 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.

1. Aço carbono. 2. eficiência de inibição. 3. temperatura. 4. inibidor de corrosão. I. Título.

CDD 669

MARJORY MOREIRA LEVY

AVALIAÇÃO DE INIBIDOR ANTICORROSIVO EM MEIO CONTENDO CLORETO E
CO₂ PARA SISTEMAS DE AÇO CARBONO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA: EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONTAMINAÇÃO POR O₂

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia
Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
bacharel em Engenharia Metalúrgica

Aprovada em: 20/12/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Daniel de Castro Girão
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Jorge Luiz Cardoso
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este TCC aos que nunca soltaram a
minha mão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha sincera gratidão à minha mãe, minha irmã e meu irmão pelo apoio incondicional e incentivo ao longo desta jornada. Agradeço por estarem presentes nos momentos desafiadores e por me oferecerem suporte sempre que precisei me ausentar. Não posso deixar de mencionar a contribuição especial da Hera e da Athena, nossas adoráveis cadelinhas, que assistiram em primeira mão a todas as minhas apresentações acadêmicas e me lembraram da importância de fazer pausas e desacelerar o ritmo da vida. Agradeço também ao meu pai (*in memoriam*) por todos os conselhos, os guardo ao lado esquerdo do peito.

Agradeço ao Prof. Dr. Walney Silva Araújo pela oportunidade de integrar o Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), onde tive minha primeira experiência no campo da pesquisa e pude aprofundar meus conhecimentos. Sou grata por sua orientação, incentivo e acompanhamento ao longo desses cinco anos.

A todos os membros do LPC e “agregados”, agradeço pelo conhecimento compartilhado, apoio e suporte, que tornaram minha vida acadêmica mais interessante e repleta de risadas. Um agradecimento especial à minha orientadora, Roberta Bastos Vasques, que me ensinou muito do que sei. Foi um prazer ser sua bolsista e aprender sobre dedicação e compromisso, e sou grata por toda a atenção e paciência que me dedicou.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará pelos recursos essenciais para minha formação acadêmica e profissional. As oportunidades recebidas foram fundamentais para meu crescimento. Também sou grata ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Engenharia e Ciências do Petróleo e Gás Natural (PRH-31.1), promovido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), pelo financiamento das pesquisas nas quais participei, o que aprimorou ainda mais minha experiência na Iniciação Científica.

Um agradecimento especial ao meu parceiro de sala de aula, laboratório, intercâmbio e vida, Carlos Vinícius. Obrigada por entender minha rotina não convencional e vivê-la comigo, além de todo incentivo para me fazer ser melhor e por nunca soltar minha mão.

Por fim, agradeço aos meus amigos incríveis, Saulo Melo e Suyanny Freire, por compartilharem todas as trincheiras da vida acadêmica comigo e tornarem os trabalhos em grupo bem menos complicados. Foi um prazer dividir risadas e copos de café com vocês.

“Se um dia fecharem-lhe as portas da vida, pule a janela.” (AUGUSTO CURY).

RESUMO

O aço carbono tem sido amplamente utilizado em equipamentos de produção industrial, como sistemas de torres de resfriamento, tanques de armazenamento e dutos de transmissão. No entanto, mesmo com excelente resistência à tração e ao escoamento, o aço pode apresentar baixa resistência à corrosão em função dos seus elementos de liga. Para prevenir a deterioração, inibidores de corrosão são utilizados para adsorver na superfície de forma química, física ou mista, levando à formação de uma camada de filme inibidor e diminuindo a taxa de corrosão, tornando-se uma opção econômica e útil. O presente trabalho estudou a influência da temperatura e da presença de oxigênio no comportamento de um inibidor à base de amina terciária em aço baixo carbono. As análises de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a 25 °C e 60 °C em solução salina a 3,5 % p/p de NaCl saturada com CO₂ e com a presença de oxigênio (CO₂ + 500 ppb de O₂), com diferentes concentrações do inibidor. A caracterização superficial deste derivado de amina terciária foi realizada por Microscopia Óptica. Os resultados mostram que a adsorção do inibidor orgânico na superfície do aço obedece à isoterma de adsorção de Langmuir e que o mecanismo é do tipo quimiossorção e fisisorção. A eficiência obtida do inibidor na temperatura de 25 °C não apresenta grande discrepância entre os meios com e sem O₂, atingindo valores em torno de 90 %. Com as maiores densidades de corrente e os menores arcos capacitivos, os resultados indicam que a maior eficiência deste inibidor ocorre a 60 °C, com eficiência de até 95 % para a concentração de 25 ppm.

Palavras-chave: Aço carbono; eficiência de inibição; temperatura; inibidor de corrosão.

ABSTRACT

Carbon steel is widely used in industrial production equipment, such as cooling tower systems, storage tanks, and transmission ducts. However, despite its excellent tensile and yield strengths, steel can exhibit low corrosion resistance depending of its alloying elements. To prevent deterioration, corrosion inhibitors are used to adsorb on the surface in a chemical, physical, or mixed manner, leading to the formation of an inhibitor film layer and reduction of the corrosion rate, making it an economical and useful option. This study investigated the influence of temperature and the presence of oxygen on the behavior of a tertiary amine-based inhibitor in low carbon steel. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy analyses were conducted at 25 °C and 60 °C in a saline solution of 3.5 % w/w NaCl saturated with CO₂ and with the presence of oxygen (CO₂ + 500 ppb O₂), with different concentrations of the inhibitor. Surface characterization of this tertiary amine derivative was performed using Optical Microscopy. The results show that the adsorption of the inhibitor on the steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm and that the mechanism involve both chemisorption and physisorption. The efficiency obtained from the inhibitor at a temperature of 25 °C shows little discrepancy between environments with and without O₂, reaching values around 90 %. With higher current densities and lower capacitive arcs, the results indicate that the highest efficiency of this inhibitor occurs at 60 °C, achieving up to 95 % efficiency for a concentration of 25 ppm.

Keywords: Carbon Steel, Inhibition efficiency; temperature; corrosion inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação teórica de curva de polarização.....	17
Figura 2 - Representação esquemática da formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.....	19
Figura 3 - Representação de célula eletroquímica de 3 eletrodos	19
Figura 4 - Modelo de eletrodo de Referência	20
Figura 5 - Esquema das condições avaliadas	21
Figura 6 - Exemplo de eletrodo de trabalho	21
Figura 7 - Resultado de OCP para meio saturado com CO ₂ . (a) a 25 °C e (b) a 60 °C.....	24
Figura 8 - Resultado de OCP para meio com contaminação por O ₂ . (a) a 25 °C e (b) a 60 °C.	24
Figura 9 - Diagrama de Nyquist para meio saturado com CO ₂ a 25 °C.....	26
Figura 10 - Diagrama de Nyquist em meio saturado com CO ₂ a 60 °C.....	26
Figura 11 - Diagrama de Nyquist em meio com a mistura CO ₂ -O ₂ a 25°C.	27
Figura 12 – Diagrama de Nyquist em meio com a mistura CO ₂ -O ₂ a 60°C.	28
Figura 13 – Diagrama de Nyquist de comparativo entre condições para a concentração de 25 ppm.	29
Figura 14 – Curva de Polarização para meio saturado com CO ₂ a 25 °C.	29
Figura 15 - Curva de Polarização para meio saturado com CO ₂ a 60 °C.....	30
Figura 16 - Curva de Polarização para meio com a mistura CO ₂ -O ₂ a 25 °C.....	30
Figura 17 - Curva de Polarização para meio com a mistura CO ₂ -O ₂ a 60 °C.....	31
Figura 18 – Curva de polarização de comparativo entre condições para a concentração de 25 ppm.	32
Figura 19 - Isoterma de Langmuir aplicado às condições analisadas.....	33
Figura 20 – Micrografia Óptica de amostra em meio saturado com CO ₂ a 25 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).....	34
Figura 21 - Micrografia Óptica de amostra em meio com CO ₂ -O ₂ a 25 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).....	35
Figura 22 - Micrografia Óptica de amostra em meio saturado com CO ₂ a 60 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).....	36
Figura 23 - Micrografia Óptica de amostra em meio com CO ₂ -O ₂ a 60 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do aço carbono AISI 1018 conforme estabelecido na norma.	22
Tabela 2 - Eficiência de inibição calculada para cada condição.....	33
Tabela 3 - Coeficientes estatísticos do ajuste dos dados à Isoterma de Langmuir.	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ORSOL – Oleoduto Rio Solimões

BSW – *Basic Sediment and Water* ou Sedimentos Básicos e Água

LUC – Campo Leste de Urucu

PPB – Partes por bilhão

OCP – Potencial de Circuito Aberto

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

NaCl – Cloreto de Sódio

AISI – *American Iron and Steel Institute* ou Instituto Americano de Ferro e Aço

P.A – Puro para Análise

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1 OBJETIVOS	12
1.1 Geral	12
1.2 Específicos	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Corrosão	13
2.2 Proteção contra a corrosão	14
2.2.1 <i>Inibidores de corrosão</i>	14
2.3 Técnicas eletroquímicas para avaliar a corrosão.....	16
2.3.1 <i>Potencial de Circuito Aberto – OCP</i>	16
2.3.2 <i>Polarização Potenciodinâmica</i>	16
2.3.3 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	18
2.3.4 <i>Isotermas de Adsorção</i>	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Célula eletroquímica.....	19
3.2 Preparação da solução.....	20
3.3 Preparação dos eletrodos	21
3.4 Ensaios Eletroquímicos	22
3.5 Isotermas de Adsorção	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Potencial de Circuito Aberto	24
4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	25
4.3 Polarização Potenciodinâmica.....	29
4.4 Isotermas de Adsorção	32
4.5 Microscopia Óptica.....	34
CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno natural e inevitável que representa um dos principais desafios enfrentados pela indústria petroquímica. Os componentes metálicos, amplamente utilizados em processos que vão desde a extração até o refino, transporte e armazenamento de produtos químicos, estão constantemente expostos a ambientes agressivos. A presença de agentes corrosivos, como íons cloretos (CaCl_2 , MgCl_2 e dióxido de carbono (CO_2), em combinação com variações de temperatura e teores de oxigênio (O_2), pode acelerar significativamente o processo de degradação dos materiais, resultando em elevados custos operacionais e riscos à segurança. Assim, o combate à corrosão não é apenas uma questão de preservação dos ativos, mas também uma necessidade crítica para garantir a segurança operacional e a sustentabilidade econômica das operações (MORTELARI, Denis 2021).

A indústria petrolífera utiliza amplamente o aço carbono como elemento de construção de dutos para transmissão de óleo e gás. Um exemplo significativo é o oleoduto ORSOL I, que transporta petróleo produzido no campo de Urucu para o Terminal de Solimões (Coari/AM). Este oleoduto foi projetado para escoar petróleo com baixo BSW (*Basic Sediment and Water* ou Sedimentos Básicos e Água), inferior a 1,0 %, minimizando problemas relacionados à corrosividade do aço carbono. O BSW é uma medida que indica a quantidade de água e sedimentos presentes no petróleo; valores baixos são desejáveis, pois indicam uma menor presença de contaminantes que podem causar corrosão interna nos dutos. No entanto, devido ao tipo de óleo leve exportado e ao regime de escoamento, ocorre a formação de água livre que se acumula no interior do duto, tornando necessária a aplicação de inibidores de corrosão para controlar essa degradação interna (SHAMSA et al, 2020).

Neste contexto, a utilização de inibidores anticorrosivos se destaca como uma estratégia eficaz para mitigar os efeitos adversos da corrosão. Esses inibidores são substâncias químicas que atuam formando um filme protetor sobre a superfície metálica, reduzindo assim a taxa de corrosão em ambientes desafiadores. Estudos anteriores indicaram que os inibidores qualificados para o oleoduto ORSOL não apresentavam eficiência acima de 90 % nas dosagens recomendadas na presença de O_2 , devido ao ataque oxidante do oxigênio que comprometeu sua eficácia. Além disso, no campo LUC, recomenda-se a injeção desses inibidores em oleodutos multifásicos que transportam fluidos corrosivos com elevada salinidade (SHAMSA et al, 2020).

Os inibidores orgânicos têm ganhado destaque devido à sua capacidade de criar interações específicas com as superfícies metálicas. Com elétrons π e heteroátomos como

oxigênio, enxofre, fósforo e nitrogênio, esses compostos desempenham um papel crucial na proteção contra a corrosão ao facilitar a formação de um filme adsorvido que atua como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. Portanto, existe uma demanda crescente por estudos que avaliem inibidores capazes de manter alta eficiência mesmo na presença de contaminação por oxigênio e/ou elevada salinidade da água produzida.

A pesquisa se concentrará na análise do comportamento de inibidor comercial orgânico a base de amina terciária sob diferentes condições experimentais, buscando compreender fatores como concentração do inibidor, presença de oxigênio e dióxido de carbono e variações de temperatura influenciam sua eficácia. Para isso, as propriedades protetivas do inibidor serão analisadas em meio aquoso contendo íons cloreto (NaCl 3,5 % p/p), saturados com dióxido de carbono com e sem contaminação de oxigênio (500 ppb). Ambos os meios serão avaliados nas temperaturas de 30 °C e 60 °C.

1 OBJETIVOS

1.1 Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de um inibidor de corrosão específico em meios aquosos contendo cloreto saturados com dióxido de carbono (CO₂) e na presença de contaminação por oxigênio (O₂), analisando a eficiência do inibidor em diferentes concentrações e temperaturas, visando compreender sua eficácia na mitigação da corrosão em sistemas de aço carbono utilizados na indústria petroquímica.

1.2 Específicos

- Avaliar a eficiência da inibição para inibidor de corrosão em meios aquosos saturados com CO₂ e com contaminação por oxigênio;
- Investigar a influência da temperatura no desempenho anticorrosivo do inibidor;
- Caracterizar o mecanismo de proteção proporcionado pelo inibidor analisado;
- Determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos relacionados ao processo de corrosão;
- Realizar uma caracterização superficial das amostras por meio da microscopia óptica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corrosão

A corrosão pode ser definida como o ataque destrutivo de um material em decorrência de reações com o seu ambiente. Essa degradação resulta na perda das propriedades mecânicas das estruturas, incluindo resistência, ductilidade e resistência ao impacto. Como consequência, a deterioração do material pode levar à perda de massa e, em alguns casos, à falha completa da estrutura (BHANDARI et al., 2015). Este fenômeno, que geralmente ocorre de forma espontânea, transforma continuamente os metais, comprometendo sua durabilidade e desempenho em relação às funções para as quais foram projetados.

Nos sistemas de aço carbono utilizados na indústria petroquímica, a corrosão surge principalmente devido à exposição a ambientes agressivos que contêm agentes corrosivos, como cloretos e dióxido de carbono (CO₂). Esses compostos, frequentemente presentes em fluidos e vapores durante processos de extração, refino e transporte, aceleram a degradação do metal. Além disso, a contaminação por oxigênio (O₂) intensifica o processo corrosivo, favorecendo reações que resultam na oxidação do aço (ROSLI et al, 2014).

Nesse contexto, a corrosão pode ser vista como um processo inverso ao metalúrgico, que busca a extração e purificação dos metais a partir de seus minérios; enquanto a metalurgia visa preservar o metal, a corrosão promove sua degradação. A perda de íons de ferro compromete a integridade estrutural do aço e o fragiliza (DE ARAUJO, 2022).

A oxidação do ferro (Fe) é uma preocupação significativa, uma vez que esse metal é termodinamicamente instável na presença de O₂, conforme as energias livres de formação desses óxidos apresentadas abaixo:

$$\Delta G_f^0 FeO_{(s)} = -251,5 \frac{kJ}{mol} \quad (1)$$

$$\Delta G_f^0 Fe_3O_4_{(s)} = -1014 \frac{kJ}{mol} \quad (2)$$

$$\Delta G_f^0 Fe_2O_3_{(s)} = -741,9 \frac{kJ}{mol} \quad (3)$$

Quando exposto ao ar e à umidade, o ferro se oxida, formando óxidos e hidróxidos que se acumulam como uma camada porosa conhecida como ferrugem, composta principalmente por diferentes fases de hidróxido de ferro (FeOOH). A formação dessa camada é influenciada por fatores ambientais, incluindo poluentes e condições climáticas. Compreender esses mecanismos de corrosão é essencial para o desenvolvimento de inibidores anticorrosivos

eficazes, que visam proteger o aço carbono (ferro) contra a degradação em ambientes desafiadores típicos da indústria petroquímica (ELGADDAFI et al., 2021).

Em decorrência dos processos mencionados, pode-se concluir que a superfície dos aços carbono deve ser continuamente protegida do ambiente. Quando essa proteção não é viável, é essencial adotar um procedimento alternativo que dificulte o avanço das reações anódicas ou catódicas, o que, por sua vez, diminuirá a taxa de corrosão. Os métodos mais comuns de proteção geralmente incluem a aplicação de um revestimento (metálico, inorgânico ou orgânico) ou a utilização de inibidores de corrosão, visando isolar o material do meio corrosivo ou reduzir as reações de oxidação na interface entre o material e o ambiente.

2.2 Proteção contra a corrosão

Devido às significativas perdas causadas pela corrosão, existem diversos métodos para prevenir esse fenômeno em materiais metálicos. Embora a corrosão não possa ser completamente eliminada, sua cinética pode ser reduzida por meio de estratégias adequadas.

Entre os procedimentos disponíveis estão a modificação do processo (como o projeto da estrutura e proteção catódica), a alteração do meio corrosivo (como a desaeração e a adição de inibidores), a modificação do metal (adição de elementos de liga e aumento da pureza) e a aplicação de revestimentos protetores (orgânicos, inorgânicos ou metálicos). A escolha do método deve ser feita com base na análise específica de cada caso, considerando também os custos envolvidos para garantir uma relação custo-benefício favorável (GENTIL, 2011).

2.2.1 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias químicas aplicadas em baixas e otimizadas concentrações para proteger metais em ambientes agressivos. Esses compostos atuam retardando o processo corrosivo, minimizando a taxa de degradação e, conseqüentemente, prevenindo perdas econômicas associadas à corrosão. Para serem eficazes, os inibidores devem atender a requisitos específicos relacionados à sua estrutura e comportamento químico (X. WANG, 2023).

Existem diferentes tipos de inibidores, que se diferenciam quanto as suas características e aplicações. São eles:

- a) **Inibidores Orgânicos:** Inibidores de origem orgânica que contêm insaturações e grupamentos polares, geralmente com átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, e são eficazes na proteção de materiais metálicos em ambientes ácidos. Esses inibidores atuam

por meio de adsorção nas regiões catódicas e anódicas do metal, formando um filme monomolecular que protege a superfície e pode retardar a penetração de íons cloretos. A adsorção é facilitada por grupos polares que atuam como centros de quelação, enquanto cadeias não polares hidrofóbicas se orientam perpendicularmente à superfície do metal (FREIRE, 2005). Exemplos de inibidores orgânicos incluem aminas, ésteres solúveis em água, benzoato de sódio, benzotriazol, formaldeído e ácidos carboxílicos solúveis em água (NMAI, 2004).

- b) **Inibidores Inorgânicos:** Os inibidores inorgânicos podem ser tanto sintéticos quanto naturais, enquanto uma variedade de compostos inorgânicos é utilizada para controlar a corrosão em ambientes agressivos. Exemplos de inibidores inorgânicos incluem nitrito de sódio e cálcio, cloreto estanhoso, cromato de potássio, molibdato de sódio e fluorfosfato de sódio (LIU, Z. et al, 2021).
- c) **Inibidores Anódicos:** Os inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a corrosão no ânodo. Eles funcionam reagindo com os produtos de corrosão formados inicialmente, gerando um filme aderente e altamente insolúvel na superfície do metal, o que resulta na polarização anódica (ABRACO, 2006).
- d) **Inibidores Catódicos:** Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações catódicas ao fornecer íons metálicos que reagem com a alcalinidade do meio, formando compostos insolúveis. Esses compostos dificultam a difusão de oxigênio e a condução de elétrons na área catódica, inibindo assim o processo corrosivo. Além disso, esses inibidores deslocam o potencial de corrosão para valores mais negativos, aumentam o pH do meio e reduzem a solubilidade do íon ferro. Exemplos incluem sulfitos, hidrazinas, sais de cálcio e magnésio, óxido de alumínio, hidróxidos de sódio e carbonatos de sódio (ABRACO, 2006, MELGES, 2022).
- e) **Inibidores Mistos:** Os inibidores mistos, conhecidos também como inibidores de adsorção, formam películas protetoras que podem ser adsorvidas na superfície do metal e na película passivadora, criando uma camada contínua que protege tanto as áreas catódicas quanto as anódicas. Eles interferem nas reações anódicas e catódicas, podendo deslocar o potencial de corrosão em ambas as direções. Algumas dessas substâncias, especialmente as orgânicas com grupos polares, são eficazes na formação de películas

por adsorção e influenciam a atividade eletroquímica. Exemplos incluem coloides, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos, nitrogenados, polifosfatos e ureia (CARDOSO, 2005).

2.3 Técnicas eletroquímicas para avaliar a corrosão

Para avaliar a atuação do inibidor em questão nas diferentes condições propostas neste trabalho, análises eletroquímicas foram realizadas para obter mais informações quanto a evolução do comportamento do inibidor ao longo dos ensaios e definir os parâmetros termodinâmicos de adsorção do composto orgânico. Nesta seção, são apresentadas as técnicas utilizadas para monitorar e avaliar a evolução da corrosão em cada situação.

2.3.1 *Potencial de Circuito Aberto – OCP*

Consiste no acompanhamento do valor do potencial de corrosão do metal em solução ao longo do tempo, até que ele atinja um patamar de estabilidade. É uma técnica passível de ser utilizada para a avaliação do comportamento de inibidores de corrosão para a observação do deslocamento do valor do potencial em relação à solução sem inibidor (WANG, C.-J, 2024). Além disso, através desse monitoramento pode-se observar o tempo de estabilização do sistema eletroquímico montado e a influência das condições do meio estabelecidas, tais como a temperatura e a concentração do inibidor.

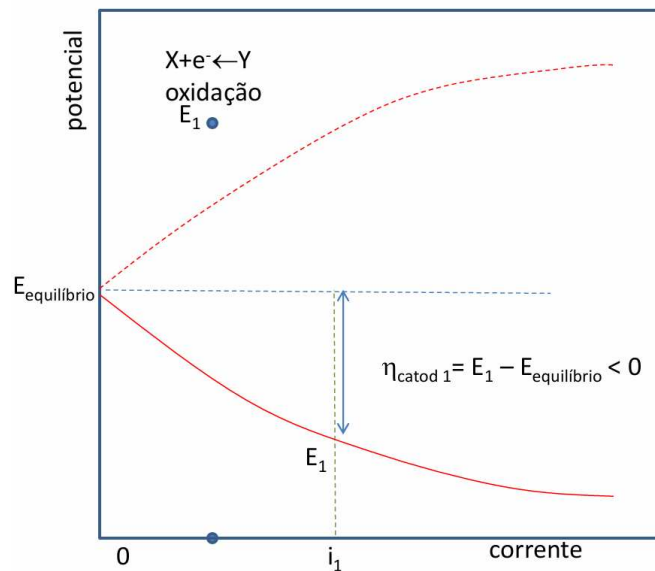
O objetivo desta técnica é aproximar o sistema eletroquímico do equilíbrio após um tempo definido. O valor do potencial obtido no fim do ensaio é usado como ponto de partida para outras medidas, como a Polarização Potenciodinâmica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, que serão detalhadas a seguir.

2.3.2 *Polarização Potenciodinâmica*

O objetivo desta técnica é medir a resistência que um dado material, exposto a determinado meio, oferece a oxidação durante a aplicação de um potencial externo aplicado por um potenciostato. Neste método, uma tensão regulada variada é aplicada a uma superfície metálica (o corpo de prova) imersa em uma solução eletrolítica que contém um eletrodo de referência e um inibidor. Ao monitorar as respostas obtidas ao longo do ensaio e avaliar os dados, é possível determinar a evolução da corrente com a varredura de uma faixa de potencial

e o potencial de corrosão. As variações no potencial e na corrente indicam a eficácia do inibidor em retardar a corrosão (R. ASLAM, 2023).

Figura 1 – Representação teórica de curva de polarização



Fonte: (Revie, 2008).

As curvas de polarização (Figura 1) ilustram a relação entre o desvio do equilíbrio de uma reação eletroquímica e a velocidade resultante dessa reação. O $E_{\text{equilíbrio}}$ é definido durante o ensaio de OCP e o desvio do equilíbrio é representado pela chamada sobre-tensão, denotada por η , que é calculada como

$$\eta = E - E_{\text{equilíbrio}} \quad (5)$$

cuja unidade é Volts. Dessa forma, a relação entre o desvio do equilíbrio em uma reação eletroquímica e a velocidade resultante da reação é semelhante à lei de Ohm, que relaciona tensão (V) com corrente (A). A principal diferença é que o efeito eletroquímico não apresenta um comportamento linear, como podemos ver nessa ilustração.

Durante a análise da evolução dessas curvas, chamadas de Curvas de Tafel, define-se a evolução da corrente como sendo logarítmica e, nesta pesquisa, o eixo X e Y serão representados respectivamente pela Sobre-tensão (ou Sobrepotencial) e o logaritmo da corrente medida.

2.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica, ou EIS, é uma técnica que consiste na aplicação de uma pequena perturbação senoidal de potencial em torno de um potencial estacionário (E_0) medido na etapa de OCP (HUANG, J, 2019).

Esse método possibilita estudar as reações de oxirredução do processo corrosivo, além de medir taxas de corrosão mesmo em meios de baixa condutividade, e medir a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica.

Os resultados aferidos formam o Diagrama de Nyquist, que será utilizado para obter informações sobre a resistência do meio com e sem inibidor, além de entender a possível influência dos parâmetros analisados neste trabalho com as características do arco capacitivo formado.

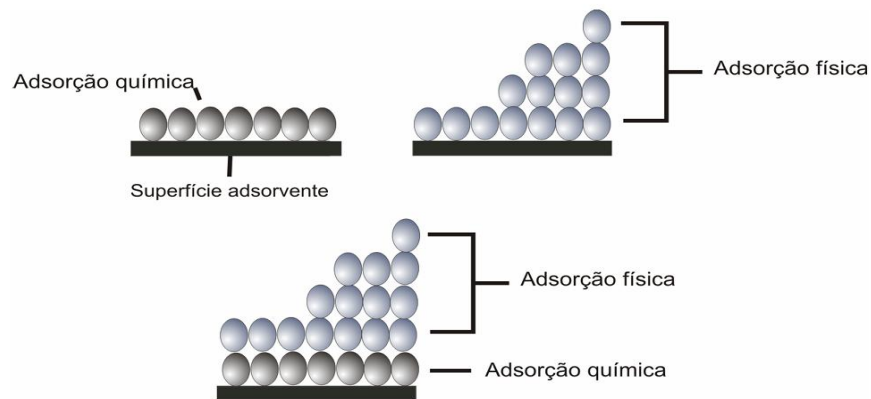
2.3.4 Isotermas de Adsorção

O estudo do comportamento de inibição depende do processo de adsorção deste inibidor na superfície do corpo de prova. Esse processo de adsorção pode ocorrer de diferentes formas, como:

- a) Interação bipolar entre elétrons de pares isolados da superfície do metal (que contém carga positiva) e do inibidor de corrosão;
- b) Atração eletrostática entre a superfície metálica do corpo de prova e os íons dos inibidores de corrosão;
- c) Combinação entre os mecanismos acima.

Além disso, o processo de adsorção pode ser classificado quanto ao tipo de interação, isto é, adsorção por fisissorção ou por quimissorção. No primeiro tipo, observa-se interações fracas sem transferência de carga ou modificações da superfície entre o adsorbato e a superfície metálica. Já na quimissorção observa-se a formação de ligações químicas entre o substrato e o adsorbato.

Figura 2 - Representação esquemática da formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.



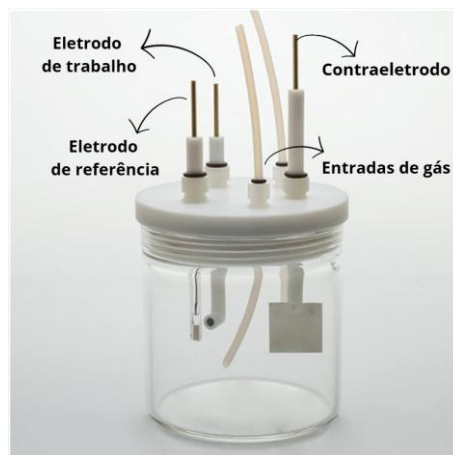
Fonte: GUIMARÃES, V. Garcia, 2015.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Célula eletroquímica

Os testes para avaliar a eficiência do inibidor de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 3. A configuração do sistema inclui um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo.

Figura 3 - Representação de célula eletroquímica de 3 eletrodos



Fonte: Célula DHVIJA adaptada, 2024.

O eletrodo de referência empregado neste estudo é um cilindro de Hastelloy (Figura 4). Essa liga foi escolhida devido a sua capacidade de se manter estável quimicamente nos meios analisados neste trabalho. O eletrodo de referência de hidrogênio ou calomelano, geralmente utilizados nesses tipos de análises, possuem uma extremidade porosa, permitindo a contaminação da solução do eletrodo com o inibidor de corrosão presente no sistema. Para o contraeletrodo, foi utilizada uma rede de platina, enquanto o eletrodo de trabalho consistiu em

aço carbono. Essa combinação de eletrodos permite uma análise precisa das reações eletroquímicas envolvidas.

Figura 4 - Modelo de eletrodo de Referência



Fonte: Advanced Materials STANFORD, 2022.

No preparo da célula eletroquímica, a solução foi agitada com um agitador magnético, garantindo homogeneização por um período de 30 minutos. Durante esse tempo, a temperatura da solução foi ajustada conforme as condições experimentais estabelecidas. A introdução de gás na solução foi realizada através de uma mangueira, que borbilhava o gás durante a agitação. Durante os primeiros 15 min, gás nitrogênio foi utilizado para desaerar o sistema, em seguida CO_2 é purgado por mais 15 min para garantir a sua saturação no meio. Após o tempo de homogeneização, a vazão do gás foi reduzida e a mangueira foi retirada da solução para dar início ao ensaio eletroquímico.

O tempo de imersão do eletrodo na solução foi determinado com o auxílio de um sensor de oxigênio dissolvido VisiFerm da Hamilton® previamente calibrado, assegurando a precisão nas medições e a confiabilidade dos resultados obtidos durante os experimentos.

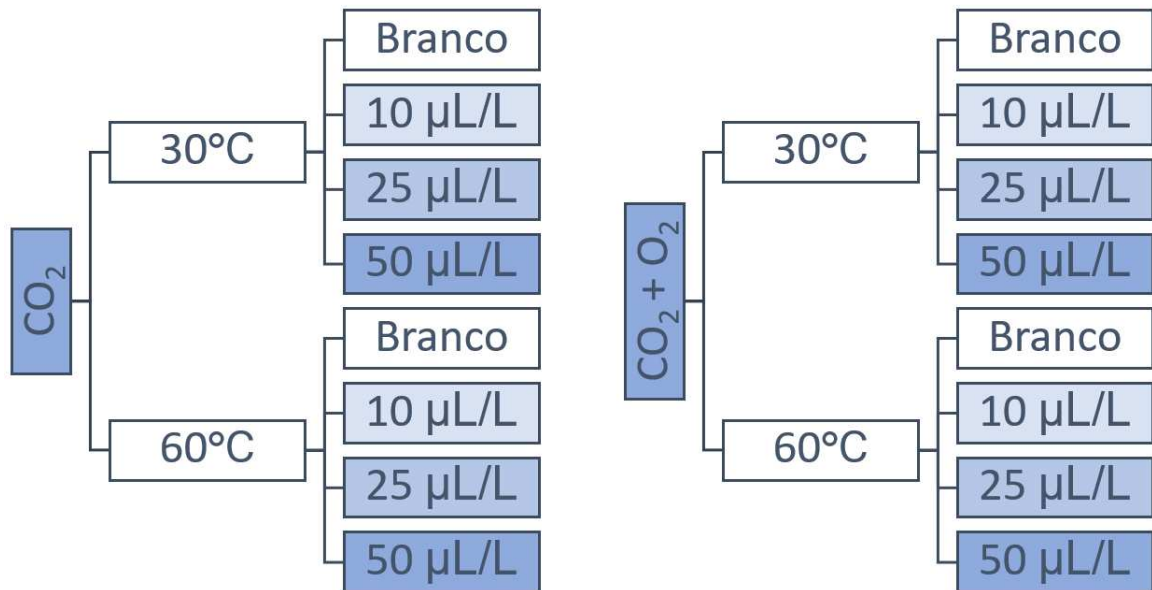
3.2 Preparação da solução

A solução eletrolítica utilizada neste estudo consiste em NaCl a 3,5 %. Para sua preparação, o Cloreto de Sódio P.A é adicionado à água destilada deionizada na proporção de 3,5 % em peso. Essa formulação assegura a obtenção de uma solução adequada para os experimentos propostos.

A célula eletroquímica utilizada para realizar os ensaios eletroquímicos contém 100 mL dessa solução, que é, em seguida adicionada do inibidor de corrosão e saturada com CO_2 ou a mistura gasosa ($\text{CO}_2 + 500$ ppb de O_2). O sistema de referência para avaliar a eficiência de inibição dos inibidores é o seguinte: realização dos ensaios eletroquímicos em meio de NaCl 3,5 % desaerado e saturado com a mistura gasosa sem adição de inibidor submetidos às diferentes condições de temperatura.

As condições de ensaio analisadas nesta pesquisa, são:

Figura 5 - Esquema das condições avaliadas



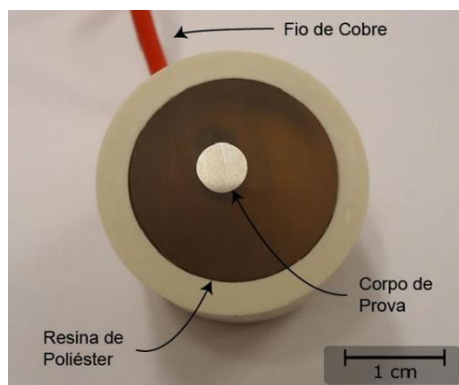
Fonte: Autora

Os testes sem inibidor de corrosão são chamados de Branco e a aplicação do inibidor foi realizada com a utilização de uma micropipeta.

3.3 Preparação dos eletrodos

O eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na imagem abaixo, foi confeccionado a partir do embutimento a frio de uma amostra de aço carbono AISI 1018 em resina de poliéster. Para assegurar um contato elétrico eficiente, o corpo de prova embutido foi conectado por meio de um fio de cobre.

Figura 6 - Exemplo de eletrodo de trabalho



Fonte: Vasques, Roberta Bastos, 2022.

A composição química do aço utilizado como eletrodo de trabalho está detalhada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do aço carbono AISI 1018 conforme estabelecido na norma.

C (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	Fe (%)
0,14 - 0,20	0,60 – 0,90	0,05	0,04	Balanceado

Antes de cada ensaio eletroquímico, o corpo de prova passou por um processo de lixamento para garantir a uniformidade da condição superficial. Esse procedimento foi realizado com o auxílio de uma politriz e lixas de três granulações diferentes: 220, 400 e 600. Para isolar a área a ser analisada e minimizar erros de medição, uma camada de esmalte transparente foi aplicada sobre a superfície do corpo de prova. Essa camada define uma zona quadrada que exclui as bordas da circunferência, reduzindo assim a possibilidade de infiltração da solução na interface entre a resina e o corpo de prova.

Durante a preparação do meio, que envolve ajustes na temperatura e na saturação com gás, a amostra permanece suspensa dentro da célula, fora da solução. O eletrodo de trabalho é inserido no sistema apenas quando os testes eletroquímicos são iniciados, garantindo que as condições experimentais sejam mantidas adequadas para a análise.

3.4 Ensaios Eletroquímicos

Com a solução preparada, os tubos de gás foram elevados acima da lâmina de água, o eletrodo de trabalho é submerso e a agitação magnética é interrompida. Os 3 eletrodos foram conectados ao AUTOLAB Metrohm, modelo PGSTAT30, via cabo e o ensaio foi iniciado com o software NOVA 2.1. Os ensaios podem ser:

- a) Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto + Polarização Potenciodinâmica;
- b) Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto + Espectroscopia de Impedância eletroquímica.

Inicialmente, o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) foi avaliado durante 3600 s para verificação e estabilização da dupla camada elétrica formada na interface metal-solução. Após esse período, o valor do potencial final aferido foi utilizado como referência para o teste eletroquímico que se segue.

O teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi realizado em intervalo de frequência de 10^5 Hz até 10^{-1} Hz, com sinal de 10 mV de amplitude de perturbação. Já a

polarização potenciodinâmica foi traçada com velocidade de varredura igual a 1 mV/s com uma varredura de -200 até 200 mV do Potencial de OCP.

Após a conclusão dos ensaios eletroquímicos, a célula eletroquímica foi desmontada, e o eletrodo de trabalho foi cuidadosamente removido para limpeza. O primeiro passo na lavagem consiste na aplicação de álcool isopropílico, que tem como objetivo remover o inibidor de corrosão presente na superfície do eletrodo. Em seguida, foi utilizada água deionizada para eliminar possíveis sais dissolvidos e para remover qualquer resíduo de álcool.

Após a lavagem, a amostra foi secada com ar quente, preparando-a para análise posterior por meio de um Microscópio Óptico Leica DMI 3000M. Os demais componentes da célula eletroquímica também passaram por um processo de higienização. Inicialmente, aplicou-se álcool isopropílico, seguido por um enxágue com água deionizada. Além disso, a célula foi lavada com detergente antes de ser novamente enxaguada com água deionizada. Este procedimento de limpeza é repetido após a realização de cada ensaio, garantindo a integridade e a reprodutibilidade dos testes subsequentes. Cada ensaio foi realizado em triplicata para confirmar reprodutibilidade dos resultados.

3.5 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção foram utilizadas para avaliar o processo de adsorção dos inibidores sobre a superfície metálica. Na literatura é possível encontrar diferentes maneiras de traçá-las, cada uma descrita por diferentes autores, como Freundlich, Temkim e Langmuir.

Estas isotermas podem ser determinadas por meio da avaliação da cobertura superficial (θ) em função da concentração do inibidor de corrosão (C), obtendo-se a melhor correlação entre os dados extraídos e os modelos isotérmicos propostos. Como indicador dessa correlação é utilizado o R^2 para definir qual das isotermas é mais adaptada ao comportamento do inibidor.

A cobertura da superfície pode ser determinada pelos métodos de perda de massa, polarização e impedância. Neste trabalho optaremos por utilizar o método de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a cobertura superficial (θ) de cada condição analisada. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\theta = \frac{R_p(\text{inibidor}) - R_p(\text{branco})}{R_p(\text{branco})} \quad (6)$$

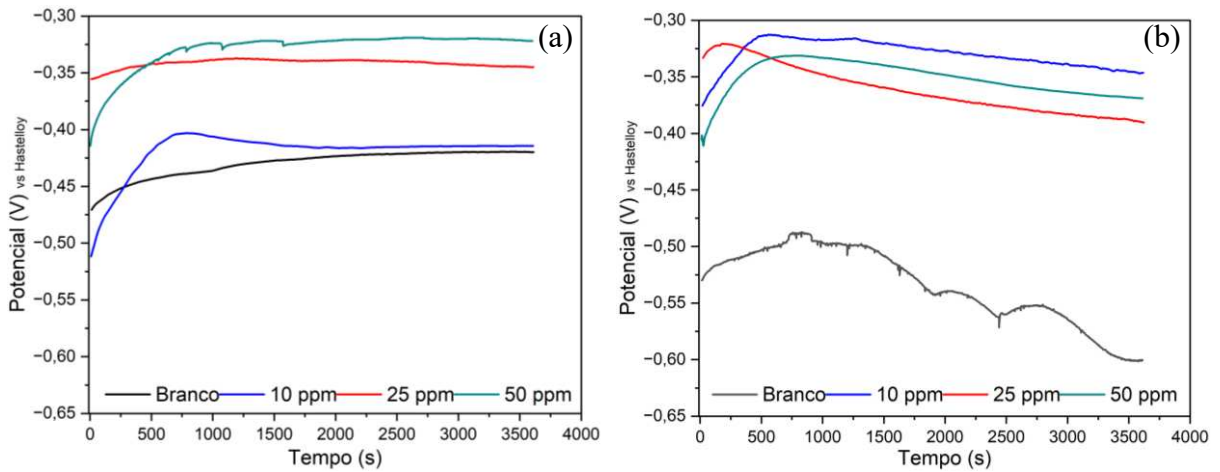
onde, $R_p(\text{inibidor})$ é a resistência à polarização da solução com inibidor e $R_p(\text{branco})$ é a resistência à polarização da solução sem inibidor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Potencial de Circuito Aberto

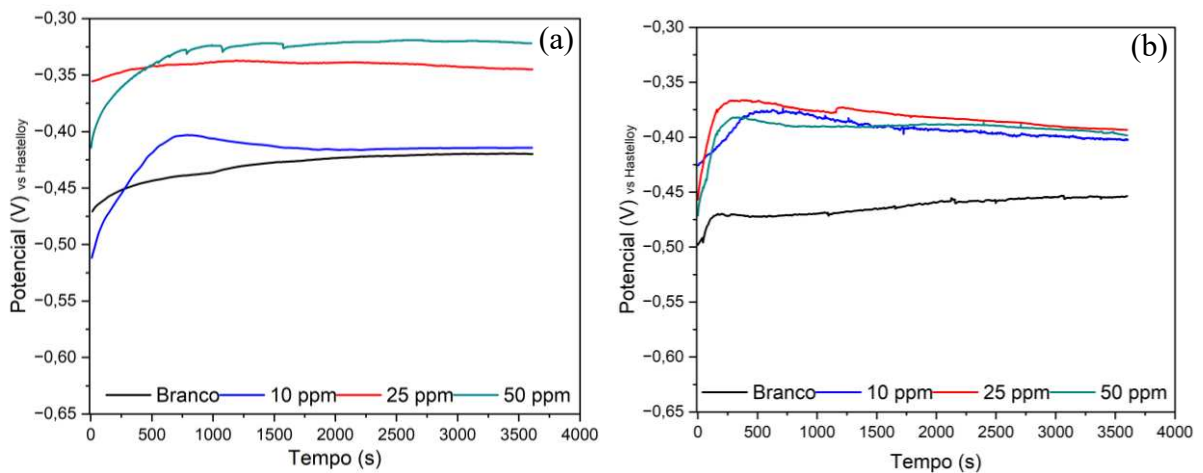
Os resultados apresentados nas figuras 7 e 8 a seguir demonstram o comportamento das curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) para os quatro meios estudados. Observa-se que as curvas correspondentes às amostras que contêm inibidores deslocam-se para valores mais positivos de potencial. Esse fenômeno pode ser explicado pela adsorção das moléculas inibidoras nos sítios ativos do metal ou pela formação de um filme protetor sobre a superfície do eletrodo. Essa proteção é crucial, pois pode reduzir a reatividade do metal, aumentando sua resistência à corrosão.

Figura 7 - Resultado de OCP para meio saturado com CO₂. (a) a 25 °C e (b) a 60 °C.



Fonte: Autora.

Figura 8 - Resultado de OCP para meio com contaminação por O₂. (a) a 25 °C e (b) a 60 °C.



Fonte: Autora.

O ensaio de OCP é fundamental para garantir um estado inicial de estabilização do potencial na interface entre o metal e a solução. Essa estabilização é claramente evidenciada pelos gráficos apresentados, que mostram uma tendência de estabilização do sistema ao longo dos 3600 segundos avaliados. No entanto, nota-se uma diferenciação no comportamento dessa estabilização nas condições a 60 °C, onde as curvas exibem mais picos e vales. Esses padrões flutuantes podem ser indicativos de perturbações no sistema, possivelmente causadas pela variação da temperatura.

Além disso, a presença de contaminação por oxigênio, em comparação ao meio saturado com CO₂, resulta em valores de OCP mais positivos. Isso sugere que a oxidação promovida pelo oxigênio pode influenciar negativamente a proteção oferecida pelos inibidores (MARIA AGOSTINHO; FVV JAIMES; GUSTAVO BARBOSA, 2010).

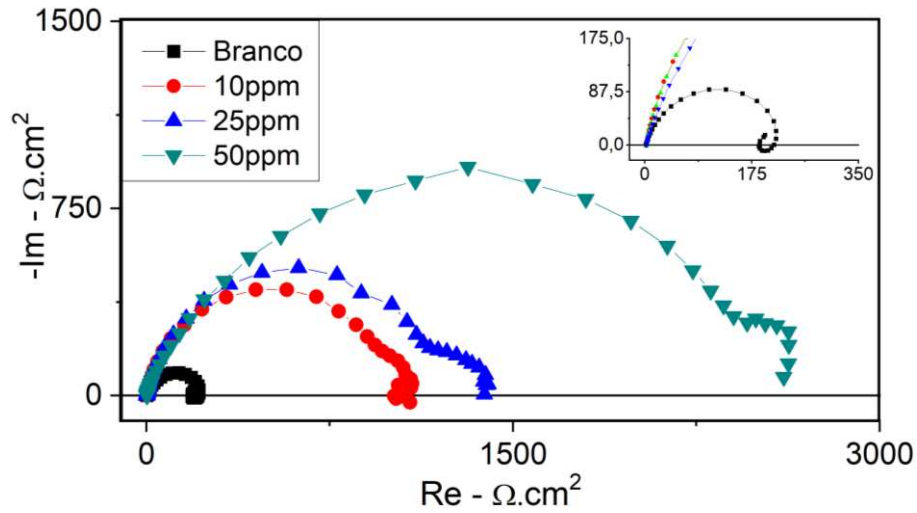
Por meio da análise qualitativa dos dados, verifica-se que o mecanismo de evolução do potencial de circuito aberto ao longo do tempo depende diretamente da temperatura, à medida que a temperatura aumenta, os potenciais tendem a se tornar mais negativos. Essa tendência indica que a superfície do eletrodo de trabalho, quando exposta à solução de NaCl 3,5 %, torna-se mais ativa e suscetível à corrosão (FERREIRA, M. V. F. et al., 2022).

4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para investigar como um composto orgânico atua como inibidor de corrosão no aço carbono AISI 1018. Os testes foram realizados em dois tipos de ambientes: um com oxigênio e outro sem, além de serem analisados nas temperaturas de 25 °C e 60 °C. Isso permitiu entender como a temperatura e a presença de oxigênio ou não no meio influenciam a capacidade do inibidor de proteger a superfície do corpo de prova.

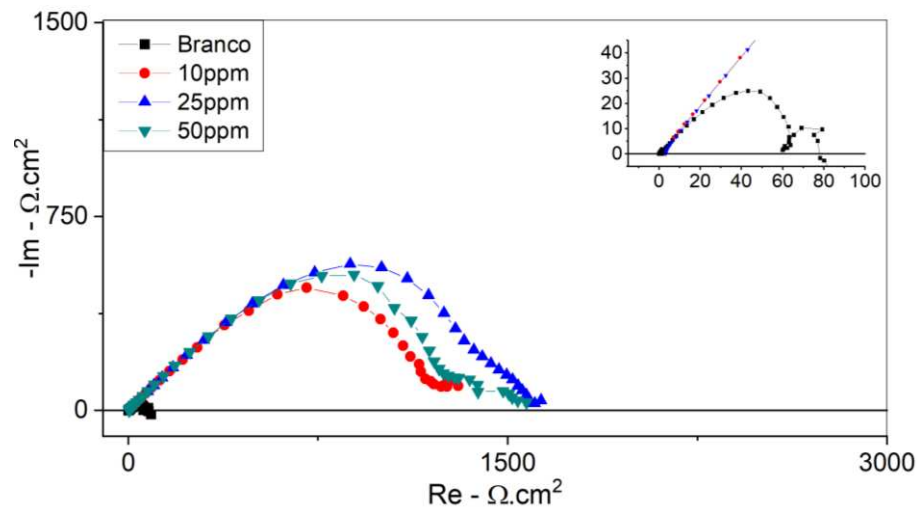
As figuras 9, 10, 11 e 12 mostram os diagramas de Nyquist, que revelam o comportamento do aço em duas situações: uma em solução saturada com CO₂ e outra em solução saturada com CO₂ contaminada com O₂ (500 ppb), nas temperaturas de 25 °C e 60 °C.

Figura 9 - Diagrama de Nyquist para meio saturado com CO₂ a 25 °C.



Fonte: Autora.

Figura 10 - Diagrama de Nyquist em meio saturado com CO₂ a 60 °C.



Fonte: Autora.

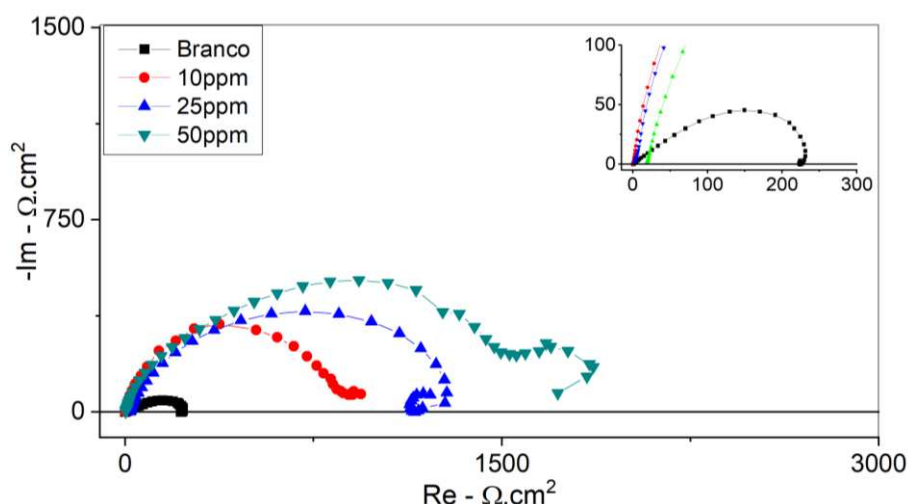
Como é possível observar nas Figuras 9 e 10, existe uma grande diferença no diâmetro do arco entre a condição sem inibidor (Branco) e a condição com inibidor. O aumento do diâmetro do arco medido quando o inibidor é adicionado, indica que a adsorção do inibidor na superfície do aço aumentou a resistência à troca de carga entre o metal e a solução. Observa-se também que há um aumento do diâmetro do arco capacitivo, que se torna maior à medida que a concentração do inibidor na solução aumenta. Esse aumento está relacionado ao crescimento da resistência à polarização (R_p), o que sugere que o inibidor foi eficaz na proteção contra corrosão em ambientes com CO₂, independentemente da temperatura.

Quanto ao efeito da temperatura, observa-se que ao aumentar a temperatura, o diâmetro do arco capacitivo diminui ao analisarmos as condições “Branco” de cada temperatura. No entanto, a elevação da temperatura não tem grandes impactos na eficiência de proteção do inibidor (conforme mostrado na tabela 2), isso porque ao se comparar as eficiências para cada concentração e temperatura, observa-se uma taxa de proteção bastante similar entre eles. Isso indica que as moléculas do inibidor permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho são estáveis mesmo em temperaturas mais altas.

Além disso, a 60 °C, foram obtidos os diâmetros dos arcos para as concentrações de 25 e 50 ppm bastante semelhantes, diferentemente do observado para o mesmo meio a 25 °C. O resultado mostrado na Figura 10 sugere que aumentar a concentração do inibidor não melhora sua eficiência, isto é, não há um aumento da adsorção do inibidor pela superfície mesmo com o aumento da concentração do inibidor (VASQUES, R.B, 2022).

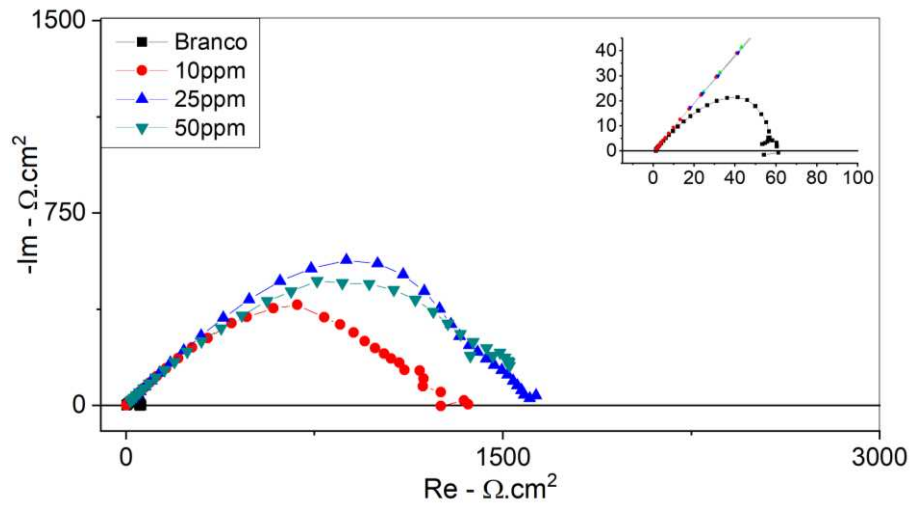
Ao analisar o efeito da contaminação por oxigênio mostrado na Figura 11 e 12 e compará-lo com o resultado apresentado na Figura 9 e 10, conclui-se que a presença de O₂ não alterou de maneira significativa o comportamento dos arcos capacitivos, que apresentaram diâmetros de arco semelhantes. É importante ressaltar que, conforme encontrado na literatura, a maioria dos inibidores de corrosão comumente utilizados apresenta um desempenho de inibição reduzido na presença de O₂ (E. GULBRANDSEN et al., 2005).

Figura 11 - Diagrama de Nyquist em meio com a mistura CO₂-O₂ a 25°C.



Fonte: Autora.

Figura 12 – Diagrama de Nyquist em meio com a mistura CO₂-O₂ a 60°C.



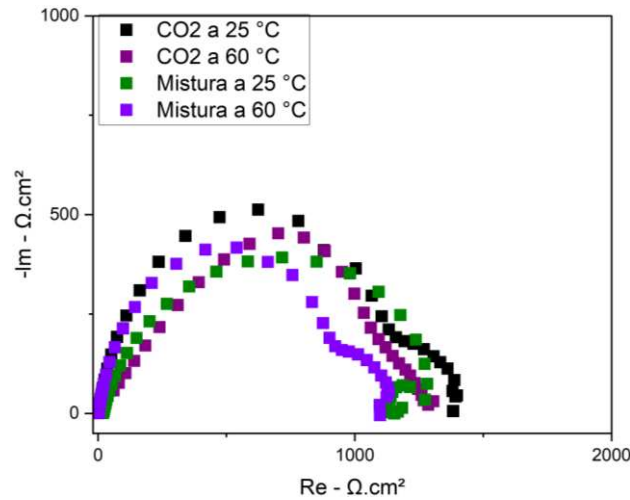
Fonte: Autora.

Assim como observado nos testes realizados em meio saturado com CO₂, também se constata uma boa eficiência de inibição mesmo na condição com contaminação por oxigênio. Observa-se uma pequena redução nos diâmetros dos arcos ao se comparar os arcos obtidos para o meio sem contaminação. Assim como nos demais casos, o aumento na concentração de inibidor na solução aumenta também o diâmetro do arco nos diagramas de Nyquist apresentados.

À 60 °C, temos um comportamento semelhante àquele obtido para o meio saturado com CO₂, em que os arcos para as concentrações de 25 e 50 ppm são bastante semelhantes entre si, indicando que o aumento da concentração do inibidor não aumenta o poder de inibição do composto para essa temperatura (HUANG, J et al, 2019).

Na figura 13 podemos analisar um comparativo para as condições definidas nesse estudo em uma mesma concentração do inibidor (25 ppm), reforçando a discussão anterior referente aos resultados obtidos.

Figura 13 – Diagrama de Nyquist de comparativo entre condições para a concentração de 25 ppm.



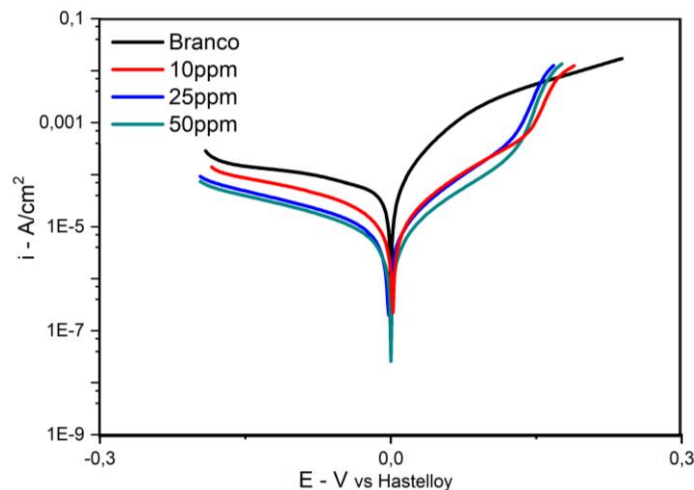
Fonte: Autora.

4.3 Polarização Potenciodinâmica

Nesta seção, foi abordada a eficiência de inibição de corrosão orgânico no aço carbono AISI 1018, utilizando curvas de polarização obtidas em solução saturada de CO₂ com ou sem contaminação por O₂, em solução de NaCl 3,5 % p/p a 25 °C e 60 °C. A análise se concentrou em três fatores principais que influenciam o desempenho do inibidor: a concentração do inibidor, a temperatura da solução e a presença ou ausência de oxigênio no sistema.

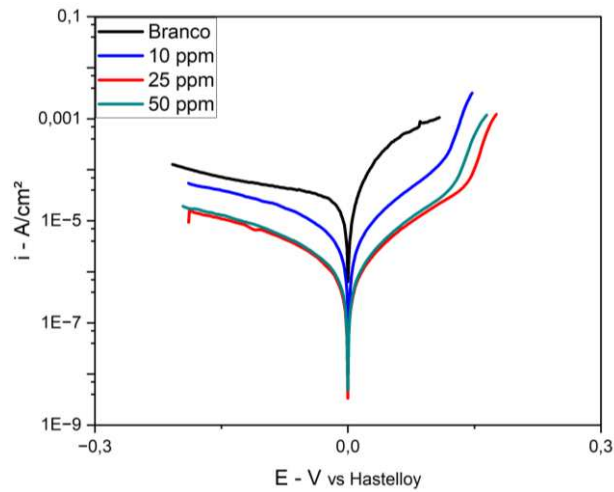
Conforme se observa na Figura 13, a adição de concentrações do inibidor à base de amina mudam o comportamento das curvas de polarização. Ao comparar as densidades de corrente, observa-se uma redução desta com o aumento da concentração.

Figura 14 – Curva de Polarização para meio saturado com CO₂ a 25 °C.



Fonte: Autora.

Figura 15 - Curva de Polarização para meio saturado com CO₂ a 60 °C.

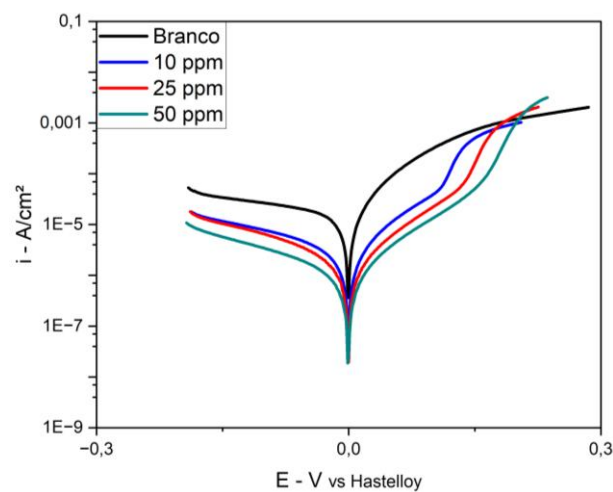


Fonte: Autora.

O efeito da temperatura nas curvas de polarização pode ser observado comparando o resultado apresentado nas Figuras 13 e 14. Ao analisá-las, pode-se concluir que há um aumento nas densidades de corrente para a condição a 60 °C quando comparadas à curvas obtidas para a temperatura de 25 °C, sendo, portanto, a temperatura é um fator importante que afeta a corrosão do aço carbono. Geralmente, um aumento na temperatura acelera todos os processos corrosivos, resultando em uma taxa de degradação do metal mais alta (KM,S et al, 2024).

Nas Figuras 15 e 16, nota-se que a presença de oxigênio não altera o comportamento dos ramos catódicos e anódicos da curva para uma mesma concentração; no entanto, há um leve aumento nas densidades de corrente entre as diferentes condições.

Figura 16 - Curva de Polarização para meio com a mistura CO₂-O₂ a 25 °C.

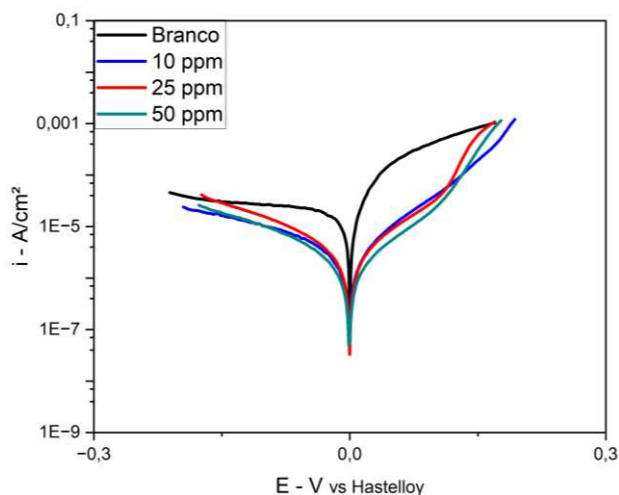


Fonte: Autora.

As curvas obtidas com a adição do inibidor apresentam um comportamento semelhante entre si, diferenciando-se daquela observada na curva de polarização de concentração “Branco”,

especialmente no ramo anódico, que é o que mais se altera. Apesar disso, o inibidor ainda demonstrou boa eficiência na inibição, reduzindo as densidades de corrente e limitando o ataque ao metal em ambas as condições analisadas (XHANARI, K., 2025).

Figura 17 - Curva de Polarização para meio com a mistura $\text{CO}_2\text{-O}_2$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autora.

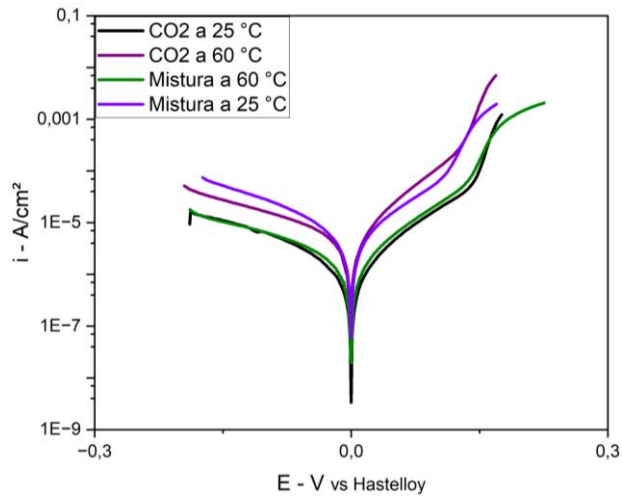
A análise das imagens acima revela que as densidades de corrente diminuem à medida que a concentração do inibidor aumenta, tanto nas curvas anódicas quanto nas catódicas. Isso sugere que o composto orgânico estudado oferece um bom nível de proteção à amostra.

Ao examinar os ramos das curvas, observa-se que, de maneira geral, os ramos catódicos não apresentam alterações significativas, indicando que o inibidor analisado não afeta as reações catódicas do processo corrosivo. Em contrapartida, os ramos anódicos mostram mudanças importantes quando se comparam as curvas com e sem o inibidor em todas as condições analisadas. Essa diferença indica que o inibidor exerce influência nas reações anódicas do processo.

O aumento da temperatura do meio resulta em um incremento nas densidades de corrente observadas neste ensaio, em ambientes com e sem contaminação por O_2 . Espera-se que a taxa de corrosão do aço carbono aumente rapidamente em um meio ácido, devido à aceleração normal da evolução do gás hidrogênio causada pelo aumento da temperatura. Como consequência, esse aumento na temperatura acelera a dissolução da superfície do aço e reduz a quantidade de adsorção do inibidor (AL-AMIERY, 2021).

Um comparativo entre as condições avaliadas para o ensaio de Polarização Potenciostática é apresentado na Figura 18 para a concentração de 25 ppm a fim de enfatizar a influência das condições do meio nos resultados obtidos.

Figura 18 – Curva de polarização de comparativo entre condições para a concentração de 25 ppm.



Fonte: Autora.

4.4 Isotermas de Adsorção

Os dados de Resistência à Polarização (R_p), obtidos por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, foram utilizados para calcular a cobertura de superfície (θ), conforme observa-se na tabela 2 abaixo. Em seguida, esses valores foram aplicados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para avaliar o ajuste dos modelos. A análise revelou que a melhor correlação foi observada com a isoterma de adsorção de Langmuir, apresentada abaixo:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

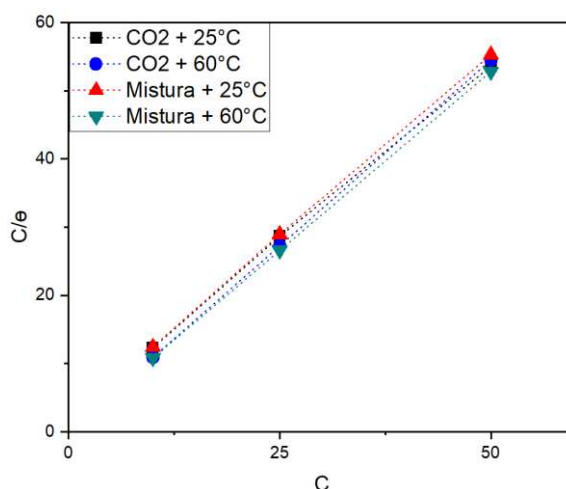
onde K_{ads} representa a constante de equilíbrio do processo de adsorção, θ é o grau de cobertura da superfície e C é a concentração do inibidor. Em seguida, foi plotado um gráfico de C/θ em função de C , resultando em uma linha reta, conforme ilustrado na figura 17.

Tabela 2 - Eficiência de inibição calculada para cada condição.

	CO ₂ a 25 °C	CO ₂ a 60 °C	CO ₂ -O ₂ a 25 °C	CO ₂ -O ₂ a 60 °C
10 ppm	82 %	92 %	80 %	93 %
25 ppm	87 %	95 %	86 %	94 %
50 ppm	93%	93 %	90 %	95 %

Fonte: Autora.

Figura 19 - Isoterma de Langmuir aplicado às condições analisadas.



Fonte: Autora.

Como é possível analisar na Figura 17, a Isoterma de Langmuir é bem ajustada às condições sem (CO₂) e com contaminação (mistura) por oxigênio, em ambas as temperaturas analisadas. Os demais coeficientes estatísticos desta análise são mostrados na tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Coeficientes estatísticos do ajuste dos dados à Isoterma de Langmuir.

	CO ₂ a 25 °C	CO ₂ a 60 °C	CO ₂ -O ₂ a 25 °C	CO ₂ -O ₂ a 60 °C
Equação	$Y = a \cdot x + b$			
Inclinação (a)	1,029 ± 0,0252	1,089 ± 2E-15	1,071 ± 0,012	1,049 ± 7,8E-4
Interseção (b)	2,335 ± 0,8291	-1,065E-14 ± 6E-14	1,914 ± 0,419	0,320 ± 0,0257
R²	0,9994	1	0,9997	1

Fonte: Autora.

Ao avaliar o valor de R² para as condições analisadas, nota-se que ele está próximo de 1. Isso indica um excelente ajuste à isoterma em questão, levando ao descarte das outras isotermas. Essa forte correlação sugere que o modelo de Langmuir é o mais adequado para

descrever o processo de adsorção do inibidor na superfície do aço carbono, confirmando a eficácia do composto em inibir a corrosão sob as condições experimentais testadas.

O modelo de Langmuir descreve a adsorção como ocorrendo em uma monocamada, onde cada molécula se fixa em locais idênticos e equivalentes.

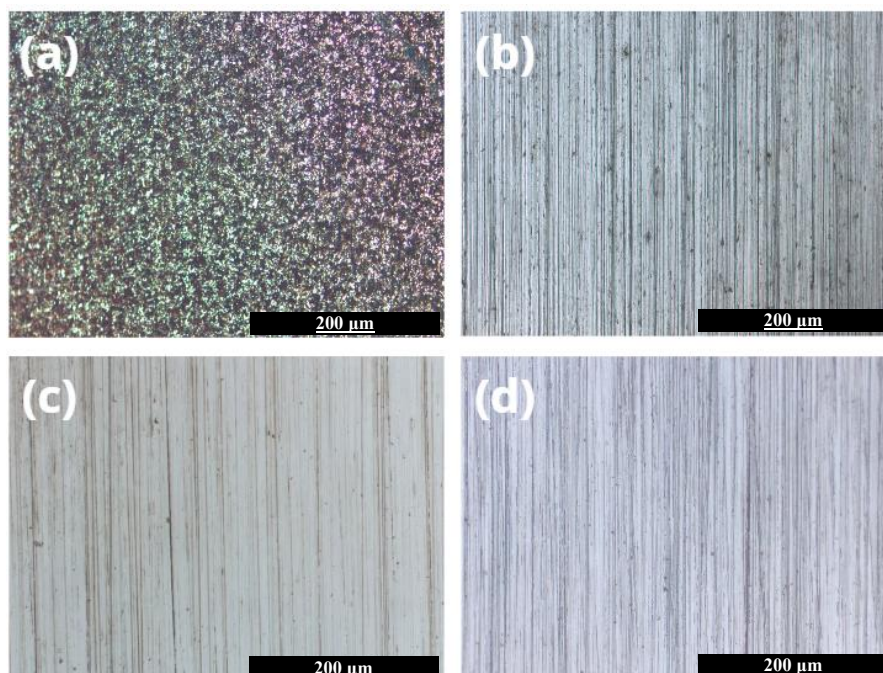
Nesse modelo, a adsorção é limitada a um número fixo de locais, sem interação lateral ou impedimentos entre as moléculas, o que caracteriza um processo homogêneo. Assim, todas as moléculas apresentam entalpia e energia livre de adsorção semelhantes, refletindo uma tendência uniforme para todos os locais disponíveis (FOO; HAMEED, 2010).

4.5 Microscopia Óptica

Nas figuras abaixo, pode-se observar a evolução da eficiência de inibição na superfície da amostra conforme evolui a concentração de inibidor da solução. É possível observar também como se comporta a corrosão com a variação de temperatura e com o tipo de gás no meio. Todas as imagens foram capturadas com a mesma lente e aumento para facilitar a comparação.

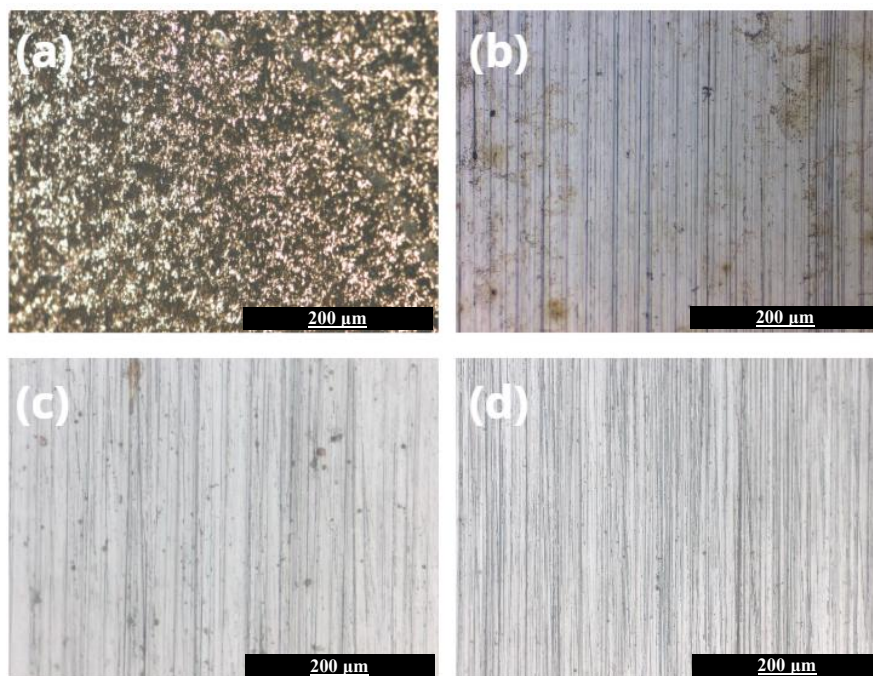
Nas Figuras 18 e 19, observa-se que a presença do inibidor de corrosão reduz significativamente a corrosão, mesmo em concentrações baixas, como os 10 ppm mostrados na Figura 19(b). Observa-se ainda uma evolução dessa eficiência de proteção quando se analisa o estado da superfície para as demais concentrações, sendo a concentração de 50 ppm a superfície menos afetada pela corrosão.

Figura 20 – Micrografia Óptica de amostra em meio saturado com CO_2 a 25 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).



Fonte: Autora.

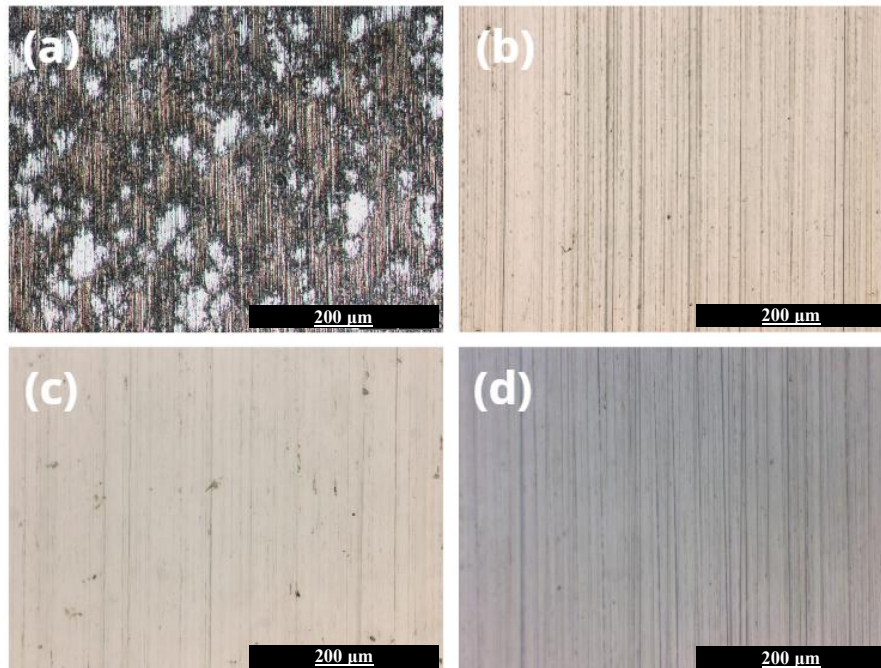
Figura 21 - Micrografia Óptica de amostra em meio com $\text{CO}_2\text{-O}_2$ a 25 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).



Fonte: Autora.

O efeito da contaminação por oxigênio pode ser observado na Figura 19. Os 500 ppb de oxigênio presentes são responsáveis pela mudança na coloração do material oxidado, que ganha uma cor em tom alaranjado característico. Ainda na temperatura de 25 °C, é possível também avaliar a evolução da proteção da superfície com o aumento da concentração de inibidor no sistema.

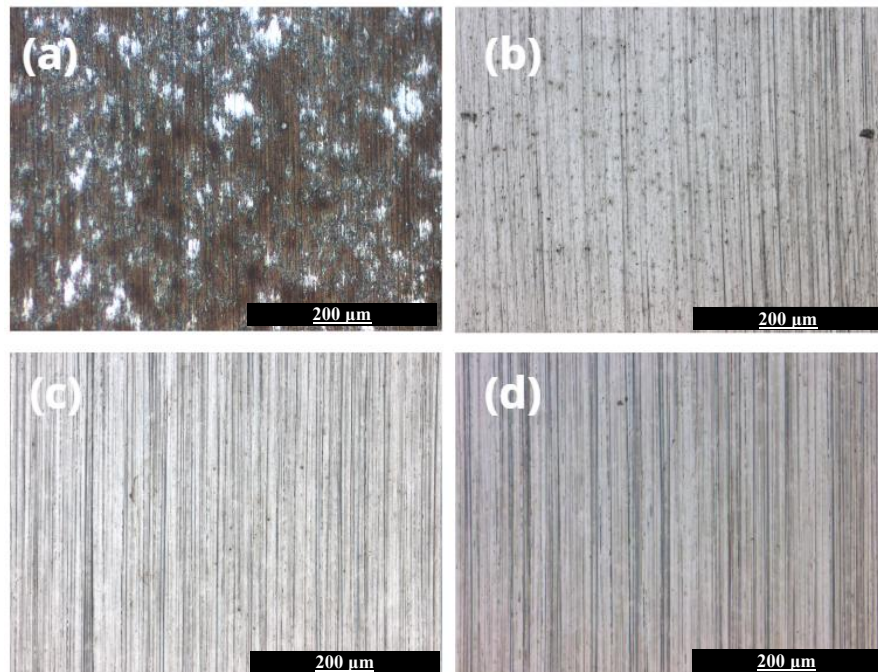
Figura 22 - Micrografia Óptica de amostra em meio saturado com CO₂ a 60 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).



Fonte: Autora.

Quanto a variação da temperatura, comparando os resultados das Figuras 19(a) e 21(a), percebe-se a mudança no comportamento da corrosão para as condições sem nenhum inibidor, em que a zona oxidada é mais contínua e intensa para a condição de temperatura mais elevada. Assim como para as demais condições, o composto orgânico também consegue proteger a superfície com o incremento da sua concentração, reiterando os demais resultados que mostram que a eficiência de inibição desse composto se mantém estável mesmo com a elevação da temperatura.

Figura 23 - Micrografia Óptica de amostra em meio com CO₂-O₂ a 60 °C. (a) Branco, (b) 10 ppm, (c) 25 ppm e (d) 50 ppm).



Fonte: Autora.

A presença de oxigênio combinada com uma temperatura um pouco mais elevada é percebida pela coloração do óxido e a sua uniformidade sob a superfície. No entanto, é possível concluir que mesmo sob tais condições o inibidor é capaz de manter a proteção da superfície.

CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a eficácia de um inibidor de corrosão comercial específico em meios aquosos saturados com dióxido de carbono (CO_2) e contaminados com oxigênio (O_2), focando na análise da eficiência em diferentes concentrações e temperaturas.

A análise dos diagramas de Nyquist obtidos através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) revelou que a adição do inibidor resulta em um aumento significativo no diâmetro do arco capacitivo, indicando uma maior resistência à corrosão e, portanto, uma proteção eficaz do aço carbono AISI 1018. Este fenômeno é associado ao aumento da resistência à polarização (R_p), que se correlaciona diretamente com a eficiência do inibidor em mitigar os processos corrosivos. Além disso, a presença de oxigênio não alterou substancialmente o comportamento eletroquímico observado.

As curvas de Polarização Potenciodinâmica evidenciam a eficácia do inibidor em ambientes aquosos saturados com CO_2 , tanto na presença quanto na ausência de oxigênio. As análises mostraram que a adição do inibidor resulta em uma diminuição significativa nas densidades de corrente, indicando uma redução na taxa de corrosão do aço analisado. Observou-se que, enquanto a presença de oxigênio não alterou de maneira significativa as reações anódicas e catódicas, a concentração do inibidor influenciou positivamente o comportamento anódico, sugerindo que as moléculas do inibidor modificam o mecanismo de dissolução do metal. Além disso, as curvas indicaram que, apesar de um leve aumento nas densidades de corrente em condições contaminadas, o inibidor ainda demonstrou um bom desempenho anticorrosivo, reforçando sua capacidade de proteger a superfície metálica contra o ataque corrosivo.

A caracterização do mecanismo de proteção revelou que o inibidor atua por meio da formação de uma monocamada na superfície do metal, bloqueando os sítios anódicos e retardando a corrosão. Este comportamento foi corroborado pelas análises das isotermas de adsorção, que mostraram melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Em suma, os resultados deste trabalho não apenas confirmam a eficácia do inibidor em condições desafiadoras, mas também contribuem para o entendimento dos mecanismos de proteção anticorrosiva em ambientes industriais. A capacidade do inibidor de manter sua eficácia sob variações de temperatura e contaminação por oxigênio destaca seu potencial para aplicação na indústria petroquímica, oferecendo uma solução promissora para a mitigação da corrosão em sistemas críticos. Este estudo abre caminho para futuras pesquisas sobre o desenvolvimento e otimização de inibidores de corrosão mais eficientes.

REFERÊNCIAS

- ABD WAFTI, N. S. et al. Enzymatic synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as biolubricant base stock catalyzed by Lipozyme 435. **Energy (Oxford, England)**, v. 260, n. 125061, p. 125061, 2022.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Corrosão Atmosférica – **Classificação da Corrosividade de Atmosferas**. ABNT NBR 14643, Rio de Janeiro, 2001.
- AGOSTINHO M. S, FVV Jaimes R, Barbosa, L. **O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?**. INTERCORR 2010. (2010) 2010-163.
- AL-AMIERY, A.A., KADHIM, A., AL-ADILI, A., TAWFIQ, Z.H., 2021. **Limits and developments in ecofriendly corrosion inhibitors of mild steel: a critical review**. Part 1: coumarins. *Int. J. Corros. Scale Inhib* 10 (4), 1355. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-1>.
- ARAÚJO, F.W.C. **Contribuição à viabilização da técnica de realcalinização do concreto carbonatado através da absorção/difusão de soluções alcalinas**. Goiânia, 2004. 204 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Goiás.
- BHANDARI, J. et al. **Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures—A technical review**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 37, p. 39-62, 2015.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; **Química: a ciência central**, 9ª ed., São Paulo: Pearson Education, 2005.
- DE ARAÚJO PONTE, D. H. **ELETROQUÍMICA APLICADA E CORROSÃO**. 2022. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br>>.
- E. GULBRANDSEN, H. MILAND, J. KVAREKVAL, **Effect of oxygen contamination on inhibition studies in carbon dioxide corrosion**, *Corrosion* 61 (2005), <https://doi.org/10.5006/1.3280625>.
- EL-ETRE, A. Y. J. **Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves**. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007.
- EL-DAHAN, H. A.; SOROR, T. Y.; EL-SHERIF, R. M. Studies on the inhibition of aluminum dissolution by hexamine–halide blends. **Materials chemistry and physics**, v. 89, n. 2–3, p. 260–267, 2005.
- ELGADDAFI, R., AHMED, R. SHAH, S., **Corrosion of carbon steel in CO2 saturated brine at elevated temperatures**, *J. of Petroleum Scie. and Eng.*, 196, p. 107638, 2021.
- FOO, K.y.; HAMEED, B.h.. Insights in to the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FREIRE, K.R.R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. Curitiba, 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro, 2007. Livros Técnicos e Científicos Editora

GUIMARÃES, V. Garcia. **Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas**. Maringá, 2015. viii, 52 f. : figs.

HARUNA, K.; et al. Gelatin: **A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment**, *J. of Molecular Liquids* 264, p. 515–525, 2018.

HUANG, J. et al. Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations. **Journal of power sources**, v. 309, p. 82–98, 2019.

LEBRINI, M. et al. **Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium**. *Corrosion science*, v. 47, n. 2, p. 485–505, 2005.

LIU, Z. et al. **A review of penetrating corrosion inhibitors (PCIs): Molecular and compositions design, transport performance, anti-corrosion mechanisms, and long-term performance evaluation in engineering applications. Case studies in construction materials**, v. 21, n. e04031, p. e04031, 2024.

MELGES, F. C. **Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona**. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MENDONÇA, F. Compreenda o que é corrosão e quais são os impactos dela na manutenção. Disponível em: <<https://revistamanutencao.com.br/literatura/tecnica/mecanica/compreenda-o-que-e-corrosao-e-quais-sao-os-impactos-dela-na-manutencao.html>>. Acesso em: 6 nov. 2024.

NMAI, C.K. **Multi-functional organic corrosion inhibitor**. Cleveland, OH 44122, USA, 2004. Master Builders, Inc., 23700 Chagrin Boulevard. Cement and Concrete Composites. Vol. 26, Issue 3, pages 199-207.

R. Aslam, **Potentiodynamic polarization methods for corrosion measurement**, in: *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*, Elsevier, 2023, <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15783-7.00003-7>.

ROSLI, N. R, CHOI, Y-S, YOUNG, D, **Impact of Oxygen Ingress in CO₂ Corrosion of Mild Steel**, Paper 4299, *Corrosion* 2014, San Antonio, Texas, p 1-15, 2014.

SHAMSA, A.; et al. **Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion**. *Corrosion Science*, 176, p. 108916, 2020.

VASQUES, R. B. **Estudo do éster de fosfato como inibidor de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios contendo CO₂ e CO₂ O₂: influência da salinidade, pH,**

temperatura e pressão. Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2022.

WOLYNEC, Stephan Apostila do curso: pmt 2507 - **corrosão e proteção dos materiais, capítulo 5 - principais reações eletroquímicas em corrosão.** Outubro 1996 (revisto em agosto 1998).

WANG, C.-J.; KUSDIYARTO, P.; LI, Y.-H. **Potentiodynamic polarization analysis with various corrosion inhibitors** on A508/IN-182/IN-52M/308L/316L welds. *مجلة العلوم الكويت*, v. 51, n. 2, p. 100202, 2024.

XHANARI, K. et al. 2-Amino-6-methylbenzothiazole as corrosion inhibitor for low carbon steel in acidic solution: Experimental and theoretical studies. **Results in chemistry**, v. 13, n. 101922, p. 101922, 2025.

X. Wang, W.L. Xu, Y.Y. Li, Z.N. Jiang, X.Q. Zeng, G.A. Zhang, **In-depth unveiling the interfacial adsorption mechanism of triazine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in carbon dioxide saturated oilfield produced water**, *J. Colloid Interface Sci.* 639 (2023) 107–123.

ZHANG, J.; et al. **Corrosion behavior and mechanism of N80 steel under high temperature and high-pressure CO₂-O₂ coexisting condition.** Corrosion NACE, Paper no.2479, 2013.