



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

MARISTER MOREIRA MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO INDICADO PARA SISTEMAS DE
AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS COM CO₂ E H₂S**

FORTALEZA

2018

MARISTER MOREIRA MENDONÇA

AVALIAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO INDICADO PARA SISTEMAS DE
AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS COM CO₂ E H₂S

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M496a Mendonça, Marister Moreira.
Avaliação de inibidor de corrosão indicado para sistemas de aço carbono submetidos a meios com CO₂ e H₂S / Marister Moreira Mendonça. – 2018.
48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.

1. Corrosão. 2. Inibidor de corrosão. 3. Eficiência. I. Título.

CDD 669

MARISTER MOREIRA MENDONÇA

AVALIAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO INDICADO PARA SISTEMAS DE
AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS COM CO₂ E H₂S

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

APROVADO EM 12 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Daniel de Castro Girão

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso

Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Minha Família.

À Ciência.

A Deus.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará por oferecer todos os recursos necessários a um bom aprendizado e desenvolvimento acadêmico.

Aos meus familiares pela paciência e por compreender os períodos de ausência.

Ao Professor Doutor Walney Araújo pela orientação deste trabalho, acompanhamento, paciência e apoio, e ao LPC, que se tornou mais uma casa que habitei com tanto carinho e de onde sentirei saudades.

À amiga e Mestre, Roberta Vasques, pela amizade, cuidado e atenção. Agradeço muito por ter me ensinado tanto e estar sempre disponível e ajudar enormemente durante este trabalho.

Aos grandes amigos que a Petrobras me trouxe, e que são minha segunda família e minha equipe, Amilton, Arthur, Erick, Igor, Lubanco, Ricardo e Rodrigo por toda a paciência, por todo o apoio, toda a expectativa, pelos bons momentos e pelas dificuldades vividas a bordo.

Ao LPTS, que me recebeu de braços abertos para o aprendizado acadêmico e vivência, e a Mestre Rafaella Silva, minha grande amiga.

Aos amigos do LPC que apoiaram meu período no laboratório, em especial às amigas Úrsula, Hillane, Milena e Dávila, e aos amigos Vinícius e Daniel.

Aos amigos Aline Dias, Beatriz Pinho, Matheus Vieira e Soraia Castro pelos bons momentos ao longo dessa jornada.

A cada Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais desta Universidade que sempre procuraram entender minha rotina peculiar e me apoiaram em tudo o que podiam.

E, mais que especialmente, ao meu esposo Ricardo que sempre me espera voltar para casa.

“Somos o que repetidamente fazemos. A excelência, portanto, não é um feito, mas um hábito.” Aristóteles

“Observe profundamente a natureza e você vai entender tudo melhor.” Einstein

RESUMO

Corrosão é um problema importante que afeta as rotinas operacionais da indústria de exploração de petróleo. A água produzida possui cloretos, gás carbônico e gás sulfídrico, que depois de dissolvidos formam ácidos que afetam a integridade das tubulações e equipamentos. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de um inibidor de corrosão à base de amina e imidazolina em diferentes condições. Foram utilizadas soluções de Cloreto de Sódio NaCl 0,2%, NaCl 3,5% e NaCl 8%, bem como a aplicação de inibidor de corrosão a concentrações de 50 ppm e 100 ppm (partes por milhão). Foi analisada a influência de dois gases, CO₂ (Dióxido de Carbono) e H₂S (Ácido Sulfídrico) dissolvidos, atuando separadamente ou simultaneamente nos meios. Para avaliar os inibidores foram realizados os seguintes ensaios: Potencial de Circuito Aberto (OCP) de cada sistema e posterior análise de Polarização Potenciodinâmica Linear e Espectrometria de Impedância Eletroquímica. Adicionalmente, Ensaio gravimétrico (Perda de Massa) também foram realizados para comparação dos resultados dos Ensaio Eletroquímicos. As superfícies das amostras foram caracterizadas por meio de microscopia ótica. Para todos os meios estudados, a aplicação do inibidor de corrosão aumentou a resistência à corrosão dos sistemas, e em geral, apresentou-se mais eficiente para concentrações de 100 ppm. Para os meios com solução de NaCl 3,5% e CO₂, a concentração de 50 ppm mostrou melhores resultados.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidor de corrosão. Eficiência.

ABSTRACT

Corrosion is a serious problem that affects the operational routines of the oil exploration industry. The formation water has chlorides, carbon dioxide and sulfuric gas, which after dissolved form acids that affect the integrity of pipes and equipment. This work aims to study the behavior of a corrosion inhibitor based on amine and imidazoline under different conditions. Solutions of 0.2% NaCl, 3.5% NaCl and 8% NaCl were used, as well as application of corrosion inhibitor at concentrations of 50 ppm and 100 ppm (parts per million). The influence of two gases, CO₂ (Carbon Dioxide) and H₂S (Sulfuric Acid) dissolved, acting separately or simultaneously in the medium, was analyzed. In order to evaluate the inhibitors, the following tests were performed: Open Circuit Potential (OCP) of each system and subsequent analysis of Linear Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectrometry. In addition, Gravimetric Techniques (Mass Loss) tests were also used to compare the results of the Electrochemical Tests. The surfaces of the samples were characterized by optical microscopy. For all environment studied, the application of the corrosion inhibitor increased the corrosion resistance of the systems, and in general, it was more efficient at concentrations of 100 ppm. For the medium with 3.5% NaCl and CO₂ solution, the concentration of 50 ppm showed better results.

Keywords: Corrosion. Corrosion inhibitor. Efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Diagrama de polarização: ação do inibidor anódico.
- Figura 2 – Diagrama de polarização: ação do inibidor catódico.
- Figura 3 – Esquema de composição dos meios utilizados nos ensaios.
- Figura 4 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% sem CO₂
- Figura 5 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂
- Figura 6 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂/H₂S
- Figura 7 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% sem gás
- Figura 8 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂
- Figura 9 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂/H₂S
- Figura 10 – Micrografias das amostras após EIE. Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 0,2% - CO₂/H₂S
- Figura 11 – Micrografias das amostras após EIE. Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 3,5% - CO₂/H₂S
- Figura 12 – Micrografias das amostras após EIE. Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 8,0% - CO₂/H₂S

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Composição química do aço A36 com dados em porcentagem em peso (%p)
- Tabela 2 – Potencial de circuito aberto dos meios com NaCl 0,2%, NaCl 3,5% e NaCl 8%
- Tabela 3 – Potenciais de Corrosão e Densidade de Corrente de Corrosão obtidos com os ensaios de polarização linear.
- Tabela 4 – OCP e Resistência à Transferência de Carga, R_t
- Tabela 5 – Taxas de perda de massa dos meios NaCl 0,2%, NaCl 3,5% e NaCl 8%
- Tabela 6 - Comparativos entre eficiência do inibidor de corrosão para variados sistemas e análises realizadas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- LPC: Laboratório de Proteção à Corrosão.
- LACAM: Laboratório de Caracterização de Materiais
- CENPES: Centro de Pesquisa da Petrobras Leopoldo Américo Miguez de Mello.
- OCP: Potencial de Circuito Aberto.
- EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
- atm: Atmosfera, unidade de pressão.

LISTA DE SIMBOLOS

ω – Velocidade Angular, unidade Radianos/segundo

ΔE – Diferença de Pontencial, unidade Volt

ϕ – Diferença de fase entre Potencial (unidade Volt) e Corrente (unidade Amper)

Z – Impedância Eletroquímica

π – Constante de valor aproximado 3,1416

f – Frequência, unidade Hertz

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Corrosão	17
3.2. Aço Carbono	17
3.3. Corrosão por CO₂ e por H₂S	17
3.4. Ação Corrosiva da Água	18
3.5. Inibidores de Corrosão	20
3.6. Potencial de Circuito Aberto – OCP	22
3.7. Polarização Potenciodinâmica Linear	23
3.8. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE	23
3.9. Perda de Massa – Técnica Gravimétrica	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Materiais	25
4.2. Métodos	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Potencial de Circuito Aberto – OCP	29
5.2. Polarização Potenciodinâmica Linear	30
5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
5.4. Perda de Massa	39
5.5. Eficiência do Inibidor de Corrosão	40
5.6. Microscopia Ótica	42
6. CONCLUSÃO	44
7. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, os campos de produção e exploração de petróleo tornam-se maduros, termo usado para denominar campos que possuem 70% de produção das reservas provadas e/ou pelo menos 25 anos de produção (ANP), apresentando declínio de pressão e elevação de BSW (*Basic Sediments and Water*, razão entre água e sedimentos e o volume de fluido produzido). Assim, com o passar de sua vida útil, o campo vai apresentando aumento da produção de água e, conseqüentemente, a concentração de cloretos no sistema torna-se um problema. Existem campos no Brasil, como na Bacia de Campos, Bacia Potiguar, Bacia do Recôncavo, dentre outros, que possuem mais de 30 anos de produção.

Em poços de exploração de petróleo, o CO₂ ocorre nos fluidos produzidos provenientes da formação da bacia ou do uso de técnicas de recuperação baseada na injeção de gás carbônico nos reservatórios (MORAES e SHADLEY, 2001). Os gases solubilizados, principalmente na água produzida, diminuem o pH do meio, sendo ainda o CO₂ o mais comum, aumentando a corrosão nos equipamentos devido formação de ácido carbônico, tornando a água mais agressiva (GENTIL, 1996).

Em campos marítimos existem ainda técnicas de recuperação e balaço de massa que incluem injeção de água do mar, reinjeção de água produzida ou gás natural da própria formação. A água possui, além de gases dissolvidos, cloretos que elevam a corrosividade do meio.

Na produção de petróleo, devido ao custo relacionado, o uso de aço carbono é bastante comum nos equipamentos e instalações, associado ou não a um revestimento, comumente cerâmico, ou o uso de inibidores de corrosão.

A corrosão na produção e escoamento de petróleo possui diversas variáveis, dentre elas: presença de água, de cloretos, de areia, de bactérias redutoras de sulfato e de gases dissolvidos, a variação de pressão e temperatura, a vazão e o regime de escoamento, os materiais aplicados e pontos de fragilidade como uniões, juntas soldadas e flanges. É fundamental manter a corrosão sob controle tanto pelo elevado custo de manutenção dos equipamentos, quanto pela possibilidade de falhas que acarretem risco de poluição ambiental e à saúde, e demais danos materiais, como perda de produção.

Os inibidores de corrosão apresentam-se como uma opção para atenuar o processo corrosivo ou manter sob controle algumas dessas variáveis atendendo a um custo benefício que viabilize sua aplicação.

Na indústria petroquímica, um dos grandes custos operacionais é o uso de produtos químicos, por este motivo, identificar a condição de aplicação dos inibidores à operação é relevante. O acompanhamento das taxas de corrosão na indústria petroquímica comumente se dá pelo uso dos cupons de corrosão.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência de um inibidor de corrosão indicado para sistemas de aço carbono submetidos a alguns meios salinos com gases CO₂ e H₂S dissolvidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração do material, geralmente metálico, devido ações químicas ou eletroquímicas do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. A perda de íons de ferro afeta a integridade estrutural e fragiliza o aço (GENTIL, 1996).

3.2. Aço Carbono

Aço é a liga de ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (CHIAVERINI, 1996). Os aços comuns ao carbono contêm apenas concentrações residuais de impureza além do carbono e um pouco de manganês (CALLISTER, 2002)

O ferro é um metal próximo da extremidade anódica da série galvânica, dificilmente haverá algum caso que o aço carbono não seja corroído. O aço carbono só apresenta boa resistência à corrosão quando o meio é fortemente alcalino sem tensão, em meios neutros desaerados ou em meios de total ausência de água ou umidade (FARIA, 2001).

3.3. Corrosão por CO₂ e por H₂S

O CO₂ se dissolve na água formando ácido carbônico (H₂CO₃), o qual é agressivo ao aço. A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições do meio, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros (MORA-MENDOZA e

TURGOOSE, 2002). A corrosão por CO_2 pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos dos materiais. Os métodos de prevenção incluem a substituição das tubulações de aço por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos (MISHRA et al., 1997).

O pH da solução tem um papel importante na corrosão do aço porque influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto à precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição na taxa de corrosão (KERMANI e MORSHED, 2003).

O pH é um dos parâmetros mais críticos na determinação da corrosividade. Para ambientes que contêm CO_2 e H_2S dissolvidos, o pH deve ser calculado com base nas pressões parciais desses gases, no teor de bicarbonato e na temperatura (ALTOÉ, 1998).

Em baixas concentrações, o H_2S pode interferir na corrosão por CO_2 , alterando o pH. A maioria das literaturas indica que a taxa de corrosão por CO_2 é reduzida na presença de H_2S em temperatura ambiente. Porém, o H_2S pode formar uma camada não protetora e catalisar a dissolução anódica do aço sem proteção. Em condições similares, as instalações de petróleo e gás podem sofrer menores taxas de corrosão na presença de enxofre se comparadas com sistemas completamente isentos deste composto. Isto é atribuído ao fato de que o ácido criado pela dissolução do H_2S é cerca de três vezes mais fraco do que o ácido carbônico, porém o H_2S é três vezes mais solúvel do que o CO_2 . Como resultado, o efeito destes dois gases em baixos valores de pH, e, potencialmente, em taxas de corrosão crescentes, são fundamentalmente os mesmos (KERMANI e MORSHED, 2003).

3.4. Ação Corrosiva da Água

Os sais dissolvidos podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Sais como cloretos, sulfatos, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro, influenciam os processos de corrosão.

Como o mecanismo do processo corrosivo em água é eletroquímico, os sais presentes na água do mar a tornam um eletrólito forte, aumentando sua condutividade e ação corrosiva. Embora o sal predominante na água do mar seja o cloreto de sódio, um eletrólito forte, ela contém também quantidades significativas de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)$ (bicarbonato

de cálcio), e $MgSO_4$ (sulfato de magnésio) onde esses sais podem agir como inibidores catódicos. No caso da corrosão do ferro em água saturada de ar, em temperatura ambiente, observa-se que a taxa de corrosão inicialmente cresce com a concentração de cloreto de sódio e depois decresce, o máximo sendo 3% de NaCl decrescendo depois até 26% de NaCl, devido a redução da solubilidade do oxigênio (GENTIL, 1996).

A ação corrosiva da água do mar pode ser determinada inicialmente por sua salinidade. A salinidade é praticamente constante nos oceanos, sendo seu valor de 3,54% no oceano Atlântico. A solubilidade do oxigênio em água decresce continuamente com o aumento da concentração de NaCl, o que explica a diminuição da taxa de corrosão para elevadas concentrações de NaCl. O pH da água do mar encontra-se entre os valores 7,2 e 8,6 (GENTIL, 1996).

A água produzida pelos poços de petróleo nas bacias sedimentares contém íons em solução. A concentração de cloreto na água pode variar substancialmente, de zero até milhares de partes por milhão na água de formação, normalmente, este valor varia de 10.000 ppm a 130.000 ppm. O teor de cloreto pode se tornar considerável, principalmente para valores de temperatura maiores que 60 °C (ALTOÉ, 1998).

De acordo com MISHRA (1997), em solução de H_2CO_3 livre de O_2 (Gás Oxigênio), o cloreto pode levar à redução da corrosão uniforme pela reação com o CO_2 ou pela inibição na superfície. O aumento da concentração de cloretos ou outros sais diminuem a solubilidade do CO_2 em uma constante pressão parcial deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar o efeito a baixas concentrações de cloretos (< 1.000 ppm), entretanto, os testes de laboratório têm resultado em taxas maiores do que as encontradas no campo, uma vez que utilizam soluções de sais puros, como o NaCl, sem alguns componentes encontrados em campo, como Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} , etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca^{2+} e HCO_3^- são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de $FeCO_3$ (Carbonato de Ferro) enriquecidos com cálcio (apud TÁVORA, 2002).

Petróleo e derivados podem ter efeitos significativos na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, promovendo ainda uma barreira entre a superfície metálica e a água, protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície (MISHRA et al., 1997). Porém, tem sido verificado que os óleos crus modificam a morfologia, a composição e a compactação dos produtos de corrosão para diferentes razões óleo/água. O hidrocarboneto desestabiliza

a formação do filme de FeCO_3 passivo, acelerando a corrosão localizada (KERMANI e MORSHED, 2003).

3.5. Inibidores de Corrosão

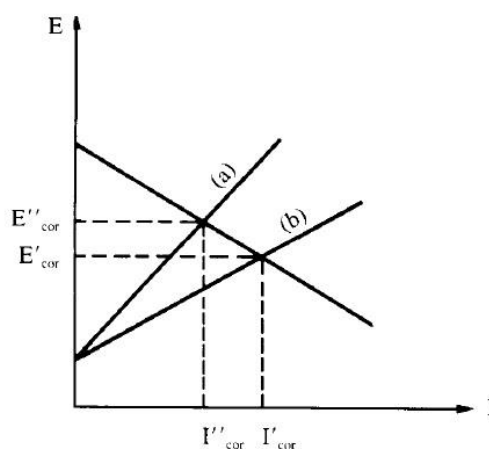
Inibidor de corrosão é uma substância que retarda ou diminui a reação química e que ao ser adicionado ao meio reduz a ação nociva desse meio sobre o metal (VILORIA e VERA, 1996). Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão (GENTIL, 1996).

O uso de inibidores é comum para o controle da corrosão de tubulações e equipamentos, porém deve ser avaliada a prática dessa alternativa considerando os parâmetros de operação, as características do sistema corrosivo, a compatibilidade do inibidor e a possibilidade de aplicação do inibidor (VILORIA e VERA, 1994).

Os inibidores podem ser classificados quanto à sua composição química em inibidores inorgânicos e orgânicos, ou quanto ao seu comportamento em relação aos processos de oxidação e de redução, como catódicos, anódicos ou adsorção (GENTIL, 1996).

Segundo GENTIL (1996), os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica.

Figura 1 - Diagrama de polarização: ação do inibidor anódico. a) com inibidor; b) sem inibidor

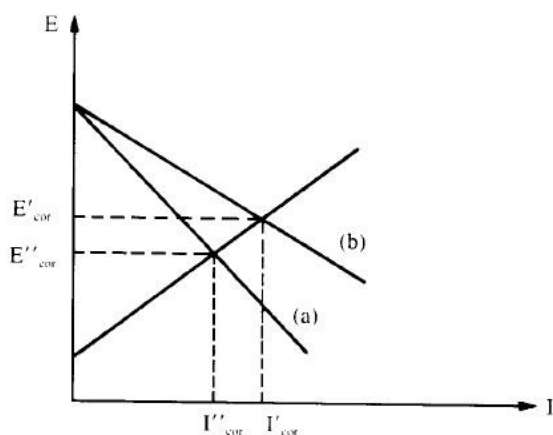


Fonte: GENTIL, 1996

Quando se empregam inibidores anódicos, deve-se atentar para a quantidade adequada para a proteção, pois para cada inibidor há uma concentração crítica na solução acima da qual há inibição, mas se a concentração do inibidor for inferior à concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a ser protegida, ocasionando corrosão localizada nas áreas expostas.

Os inibidores catódicos atuam reprimindo reações catódicas fornecendo íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico e provocando acentuada polarização catódica.

Figura 2 - Diagrama de polarização: ação do inibidor catódico. a) com inibidor; b) sem inibidor (GENTIL, 1996)



Fonte: GENTIL, 1996

Inibidores de adsorção inibem as reações eletroquímicas de corrosão mediante processos de quimissorção sobre a superfície do metal (VILORIA e VERA, 1994).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias têm a capacidade de formar películas sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas estão aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréia substituídas. Estes têm sido usados para evitar a ação corrosiva de dióxido de carbono, CO_2 , em linhas de condensado (GENTIL, 1996).

O processo de corrosão do metal e a adsorção de espécies químicas sobre a superfície deste estão intimamente ligados com o comportamento da dupla camada elétrica (VILORIA e VERA, 1994).

3.6. Potencial de Circuito Aberto – OCP

A medida do potencial de corrosão, também conhecida como medida do potencial em circuito aberto (OCP) é identificada de forma direta com relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

O resultado da medida de potencial de corrosão é uma curva de estabilização de potencial de circuito aberto que fornece a variação do potencial com o tempo na interface metal/solução do sistema eletroquímico em relação a um eletrodo de referência. Assim, quando o processo de corrosão for estabilizado, temos o potencial de corrosão, que deverá manter-se estabilizado (WOLYNEC, 2003).

3.7. Polarização Potenciodinâmica Linear

A técnica de Resistência de Polarização Linear é baseada numa teoria eletroquímica complexa. Para aplicações onde se requer medir a velocidade do processo corrosivo de modo mais rápido esta técnica foi simplificada de modo que foram desenvolvidos equipamentos que operam com conceito mais básico do que os equipamentos complexos utilizados em laboratório (MAGALHÃES e PIMENTA, 2005).

O objetivo desta técnica é o de medir a resistência que um dado material, exposto a determinado meio, oferece a oxidação durante a aplicação de um potencial externo (FOFANO, 1999).

3.8. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

Essa técnica consiste na aplicação de uma pequena perturbação senoidal de potencial $\Delta E(\omega) = |\Delta E| \sin \omega t$, em torno de um potencial estacionário (E_0) e a análise de sua resposta em corrente, $\Delta i(\omega) = \Delta i \sin(\omega t + \phi)$, sendo ϕ a diferença de fase entre potencial e corrente. Para perturbações suficientemente pequenas, pode-se considerar uma relação linear de potencial e corrente, de maneira que se ΔE é senoidal, Δi também o será. Impedância define-se como demonstrado na equação 1:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta i(\omega)} \quad (1)$$

com $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência da onda senoidal aplicada. A impedância Z medida para um sistema é um número complexo do tipo $Z = a - jb$, onde a é a parte real, b é a parte imaginária e j é o número imaginário $\sqrt{-1}$ (FOFANO, 1999).

Os dois métodos comumente utilizados são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. A representação de sistemas corrosivos através de circuitos elétricos equivalentes é uma prática frequente e se baseia na utilização de componentes elétricos passivos (resistores, capacitores e indutores) como ferramenta para obtenção de parâmetros elétricos. É importante salientar que esses circuitos não se constituem em modelos do sistema de corrosão, visto que implicam apenas em arranjos entre parâmetros elétricos e não em relacionamentos entre parâmetros físico-químicos e elétricos. (FOFANO,1999)

Uma desvantagem do formato Nyquist é a de que a dependência da frequência não é visível. A funcionalidade no que diz respeito à frequência é vista com mais clareza na representação de Bode, onde a frequência é geralmente apresentada em uma escala logarítmica para revelar o comportamento importante visto em frequências mais baixas (WOLYNEC, 2003).

3.9. Perda de Massa – Técnica Gravimétrica

A determinação da taxa de corrosão por perda de massa é o mais comum e de aplicação mais simples. É realizado com a introdução de corpos de prova, cupons, de materiais similares ao que será avaliado, nos meios onde a corrosividade é representativa do sistema.

Esse método é comumente usado como referência (padrão de calibração) para outras técnicas de monitoração de corrosão, como a Resistência à Polarização Linear (FOFANO, 1999).

Para o ensaio de perda de massa, inicialmente os corpos de prova são analisados visualmente, em uma análise qualitativa, em que se verifica o tipo de corrosão apresentado. E ao final do ensaio, quando calculando a diferença entre as massas inicial e final do corpo de prova, identifica-se a perda de massa em uma análise quantitativa (TAVORA, 2007).

As taxas de corrosão são determinadas pela perda de massa dos cupons no tempo considerado através da equação 2:

$$TC = \frac{8,76 \cdot 10^4 \Delta W}{Atp} \quad (2)$$

Onde TC é a taxa de corrosão em mm/ano, ΔW é a diferença entre as massas inicial e final em grama, A é a área superficial do cupom, t é o tempo de exposição em horas e ρ é a densidade do cupom, neste caso, para o A36 a massa específica é 7,85 g/cm³ (FOFANO, 1999)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O aço utilizado neste trabalho trata-se do ASTM A36 fornecido pela Usiminas e é comumente aplicado em tubulações de transferência de óleo, cuja composição foi confirmada através de análise química em espectrômetro de emissão óptica disponível no LACAM, é indicada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço A36 com dados em porcentagem em peso (%p)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ti	Fe
0.20	0.012	0.279	0.023	0.008	0.019	0.013	0.102	0.001	Bal.

Fonte: Própria autora

Os ensaios eletroquímicos de OCP, polarização linear e impedância eletroquímica foram realizados em uma célula montada com o uso de um recipiente de vidro com capacidade para 100 ml de solução cujas concentrações de NaCl foram 0,2%, 3,5% e 8%. A tampa da célula foi fabricada em Technyl[®] possuindo suporte para encaixe dos eletrodos de referência (Hastelloy[®]), contra eletrodo (Platina) e o eletrodo de trabalho e pontos para tomadas de gás, N₂ (gás nitrogênio) e CO₂ (gás carbônico).

Nos ensaios em que era necessária a avaliação da corrosão na presença de ácido sulfídrico H₂S, utilizou-se uma concentração aproximada de 0,0248 g/100 ml de Na₂S₂O₃ (Tiosulfato de Sódio).

O equipamento utilizado nos Ensaio Eletroquímicos, OCP, polarização linear e EIE, foi o Potenciostato/Galvanostato AutoLab Metrohm, modelo PGSTAT30, e Software Nova 1.11. Para os ensaios de polarização linear a taxa de varredura era de 1 mV/s e para

os ensaios de EIE a faixa de frequência aplicada foi de 10 kHz – 6 mHz e amplitude de 10 mV.

O inibidor de corrosão aplicado durante esse trabalho foi fornecido ao LPC pelo Centro de Pesquisa da Petrobras Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, é à base de Imidazolina, derivados de Amina e Nitrogenados, cuja variação de concentrações aplicadas eram de 50 ppm e 100 ppm.

4.2. Métodos

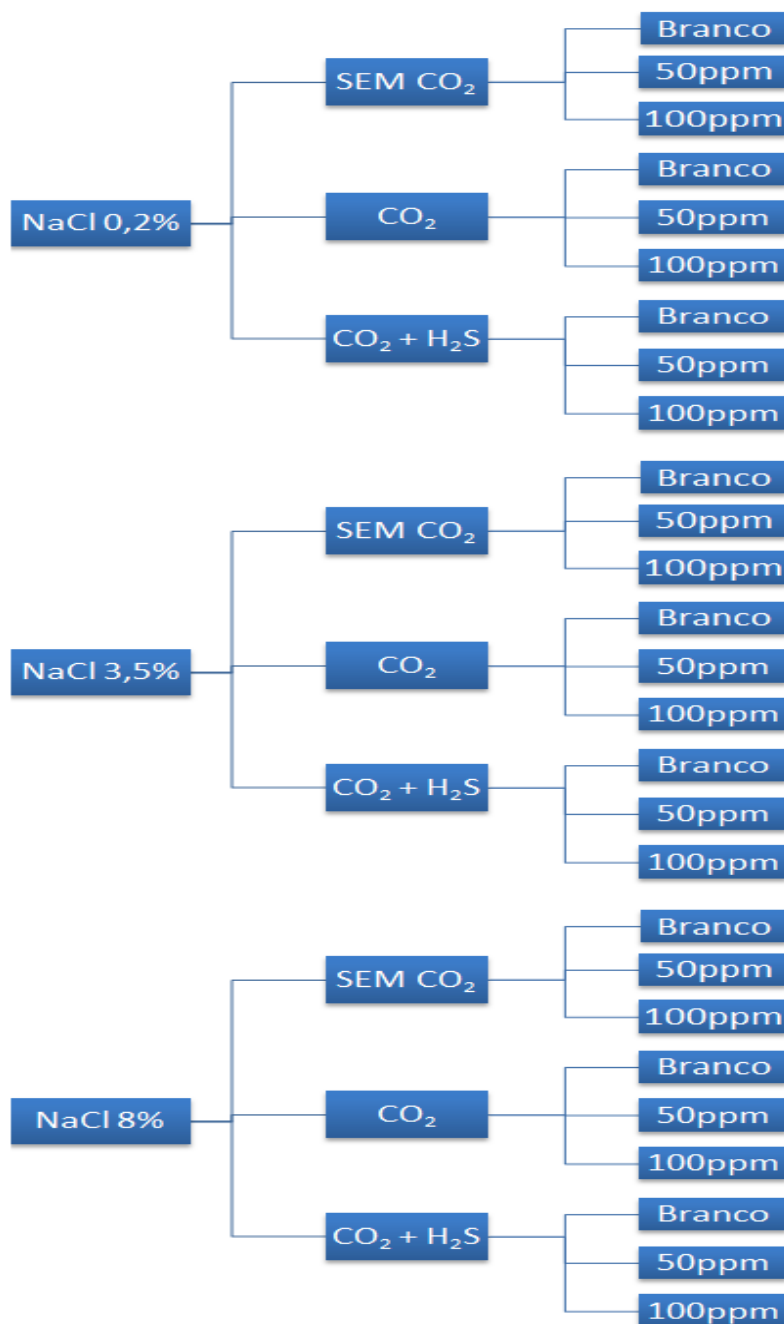
Para obtenção da amostra, as peças de aço foram cortadas por meio de serra elétrica *cut off*. Cada amostra foi conectada, à frio, a um cabo elétrico de cobre e embutida em resina acrílica, para possibilitar conexão aos equipamentos e facilidade de manuseio. Para possibilitar a realização dos ensaios, as amostras foram limpas e lixadas para remoção de óxidos, com lixas de granulometria variando entre P80 e P600 com área superficial 0,2 cm² em média.

Nos ensaios em que se visava à observação da agressividade de meios com CO₂, a solução foi desaerada, ou purgada, previamente com a injeção de N₂ na solução, por um período de 15 minutos durante o OCP. Logo em seguida, a tomada de gás era suspensa acima da lâmina d'água da solução, e iniciada a injeção de CO₂ submerso na solução também por 15 minutos para saturação do eletrólito. O período inicial de 30 minutos do ensaio ocorreu sob agitação através de um agitador magnético. Após o término da injeção de CO₂ na solução, a tomada de CO₂ é elevada acima da lâmina d'água, em paralelo com a injeção de N₂, onde permanecem com vazão para manutenção de atmosfera livre de O₂.

Após os ensaios, as peças eram removidas da célula, lavadas com água destilada e secadas com ar quente após aplicação de álcool. Todos os componentes da célula eram lavados com detergente e enxaguados com água destilada após cada ensaio.

A Figura 4 apresenta a metodologia das composições dos meios utilizados nos ensaios. Cada ensaio foi realizado em triplicata para confirmar reprodutibilidade dos resultados.

Figura 3– Esquema de composição dos meios utilizados nos ensaios.



Fonte: Própria autora

Os ensaios de perda de massa foram realizados considerando a concentração dos meios, a presença ou ausência de CO_2 e H_2S dissolvidos e a concentração do inibidor de corrosão. As peças foram previamente jateadas com granalha de aço, identificadas, pesadas e imersas nos meios de interesse por um período de 24 horas. A área superficial dos corpos de prova para perda de massa é de $9,85 \text{ cm}^2$.

Após o ensaio, as peças eram removidas, lavadas com água destilada para remoção de resíduos de inibidor, aplicado álcool e secadas com ar quente. Em seguida foram limpas com Solução de Clark, segundo ASTM G1-03 1000 ml de HCl + 20 g de Sb_2O_3 + 50 g de SnCl_2 , por 1 minuto, lavadas com água destilada, álcool e secadas novamente, para então serem pesadas na balança de precisão, com precisão de décimo de miligrama. A limpeza com Solução de Clarke e lavagem foi repetida até que a massa final não apresentasse variação de valor.

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura ambiente e pressão atmosférica de 1 atm.

As amostras foram microfotografadas após os ensaios de EIE em Microscópio Ótico Leica DMI 3000M.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Potencial de Circuito Abeto – OCP

A Tabela 1 apresenta os resultados de OCP para os diversos meios estudados neste trabalho. Nela é possível verificar os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos.

Tabela 2 – Potencial de circuito aberto dos meios com NaCl 0,2%, NaCl 3,5% e NaCl 8%

	Sistema	OCP (V)
NaCl 0,2%	Branco	-0,542
	50 ppm	-0,316
	100 ppm	-0,328
	Branco - CO ₂	-0,668
	50 ppm - CO ₂	-0,375
	100 ppm - CO ₂	-0,538
	Branco - CO ₂ - H ₂ S	-0,685
	50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,434
	100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,330
NaCl 3,5%	Branco	-0,523
	50 ppm	-0,332
	100 ppm	-0,397
	Branco - CO ₂	-0,582
	50 ppm - CO ₂	-0,392
	100 ppm - CO ₂	-0,512
	Branco - CO ₂ - H ₂ S	-0,676
	50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,511
	100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,461
NaCl 8%	Branco	-0,558
	50 ppm	-0,375
	100 ppm	-0,290
	Branco - CO ₂	-0,617
	50 ppm - CO ₂	-0,543
	100 ppm - CO ₂	-0,467
	Branco - CO ₂ - H ₂ S	-0,605
	50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,582
	100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-0,519

Fonte: Própria autora

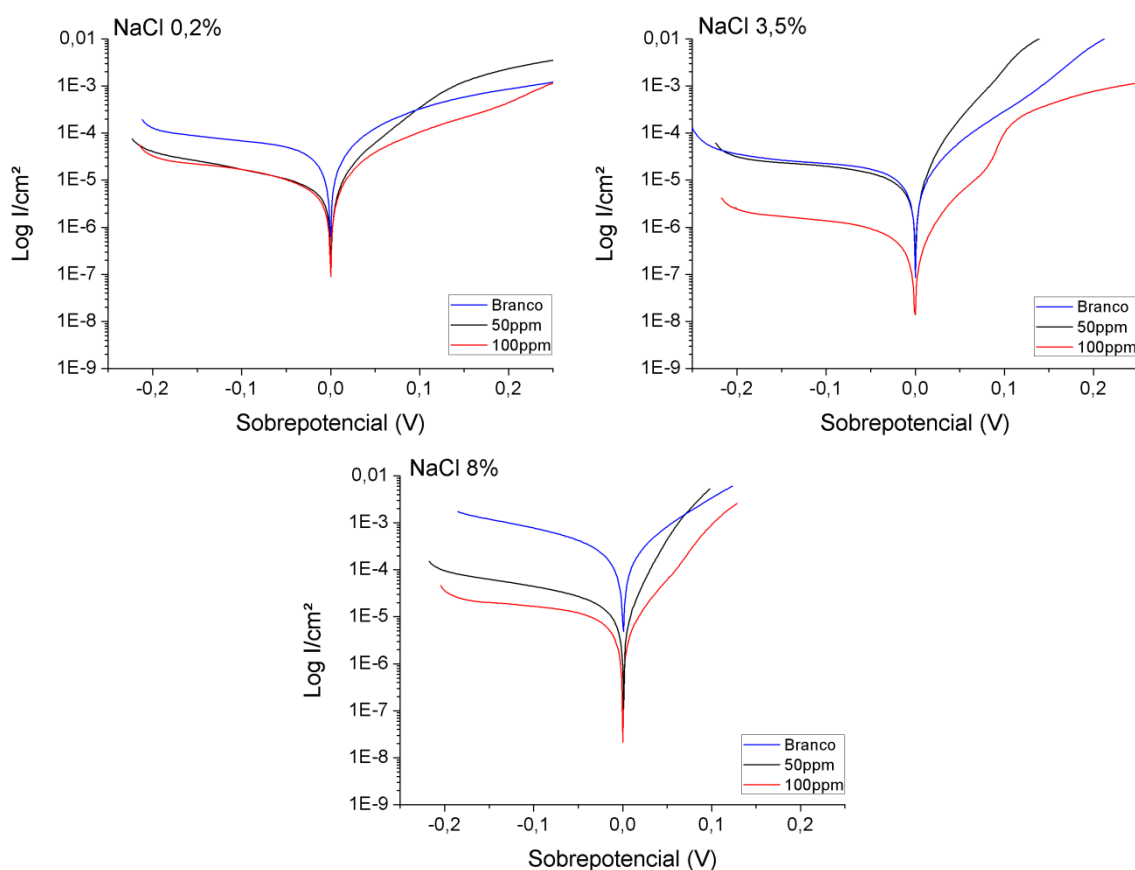
Os valores de OCP, em geral, ficam mais positivos à medida que a concentração de inibidor de corrosão aumenta. Porém, para os meios NaCl 0,2% e NaCl 3,5%, NaCl 0,2% e NaCl 3,5%, com adição de CO₂, a concentração de 50 ppm apresentou-se mais eficaz.

JAVIDI e colaboradores (2018) perceberam que a presença de H₂S afeta a eficiência do inibidor a base de imidazolina devido a formação do filme de sulfeto de ferro (FeS) na superfície do aço.

5.2. Polarização Potenciodinâmica Linear

Na Figura 4 são observados os resultados dos ensaios de polarização linear dos meios sem CO₂.

Figura 4 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% sem CO₂

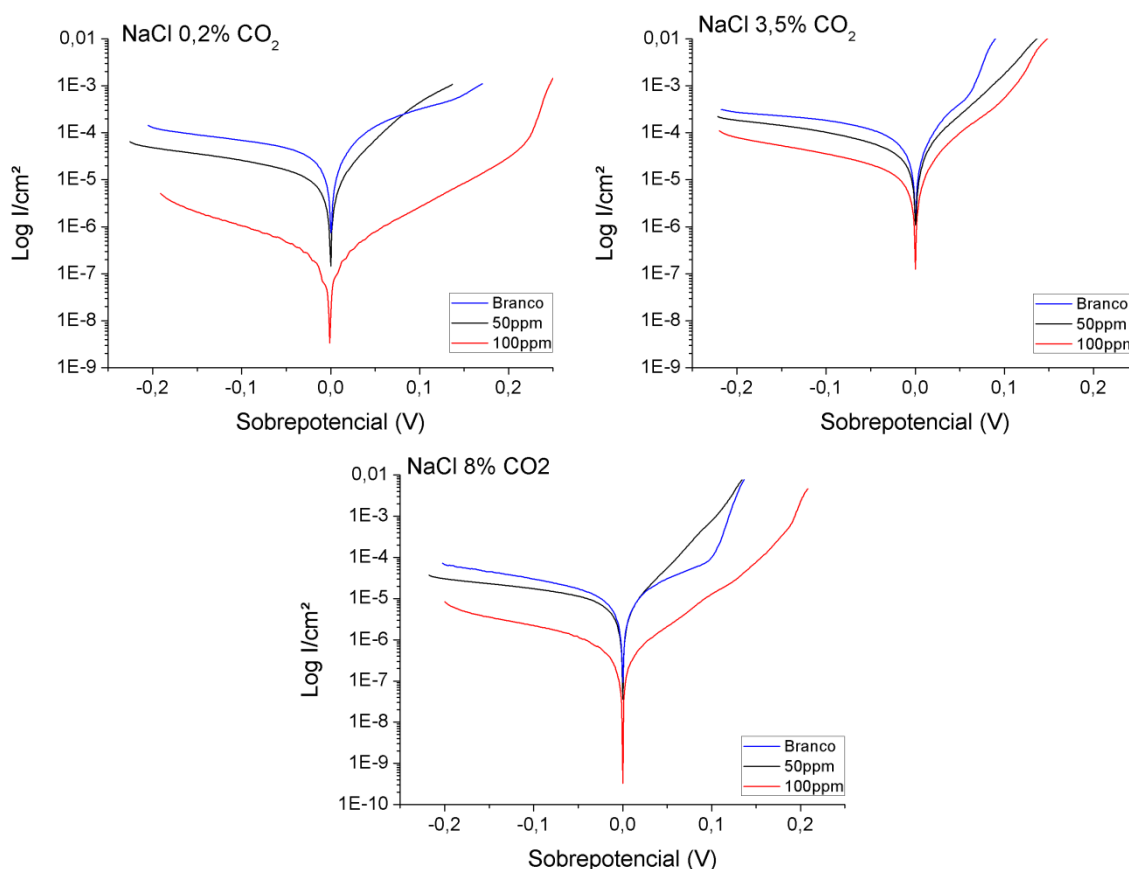


Fonte: Própria autora

No caso dos meios sem CO_2 , as densidades de corrente aumentam de acordo com o aumento da concentração de cloretos dos meios, quando comparado entre soluções de NaCl 0,2% e NaCl 8%. Isso é esperado devido ao aumento da concentração de cloretos, um eletrólito forte, na água (GENTIL, 1996). Com a atuação do inibidor de corrosão, observou-se que as densidades de corrente reduziram com o aumento da concentração do inibidor.

A Figura 5 apresenta as curvas obtidas com os ensaios de polarização linear dos meios com CO_2 .

Figura 5 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO_2



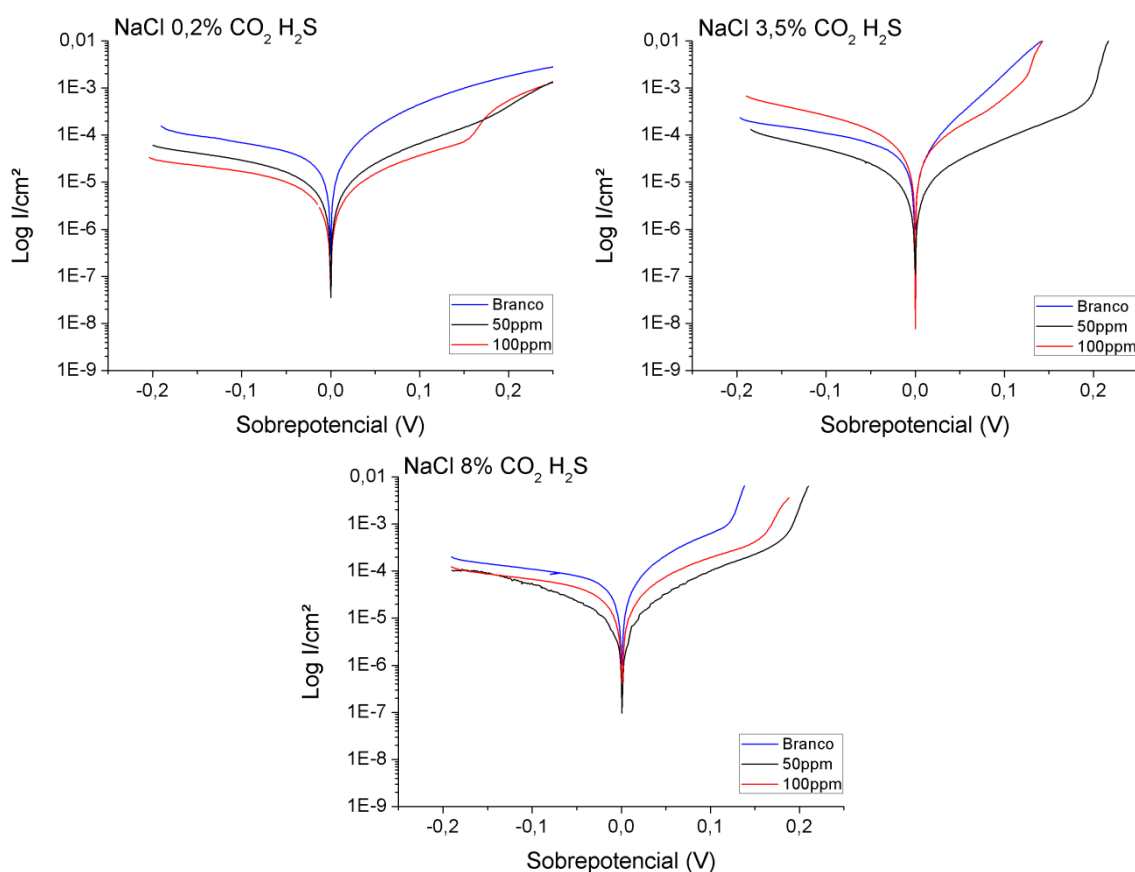
Fonte: Própria autora

Para meios com CO_2 sem inibidor de corrosão, as densidades de corrente foram maiores nos casos das soluções de NaCl 0,2% e NaCl 3,5%. Diferente desse comportamento, o meio cuja solução era NaCl 8% apresentou menor valor de densidade de

corrente. Após a aplicação do inibidor de corrosão, pode-se perceber redução da densidade de corrente para concentrações de 100 ppm. Na concentração de NaCl 3,5%, a aplicação de inibidor a 50 ppm não apresentou alteração representativa da densidade de corrente. Segundo DIAZ et al. (2010), a eficiência ótima de um inibidor a base de imidazolina para uma solução de NaCl 3%, é de 50 ppm.

Para meios sem inibidor de corrosão, a presença de H₂S juntamente com CO₂ não apresentou significativa alteração de densidade de corrente quando comparados aos meios apenas com CO₂, conforme a Figura 6. A taxa de corrosão diminui quando o teor de H₂S é baixo e, em seguida, aumenta com o aumento da concentração de H₂S (LU et al., 2014).

Figura 6 – Curvas de polarização linear para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂/H₂S



Fonte: Própria autora

Após a aplicação de inibidor de corrosão a 50 ppm, todos os meios apresentaram redução da densidade de corrente e potencial de corrosão mais positivo. A concentração de

100 ppm de inibidor de corrosão apresentou comportamento semelhante à concentração de 50 ppm, com potenciais de corrosão mais positivos, vide Tabela 2. Para o meio NaCl 3,5%, a presença do inibidor de corrosão a 50 ppm apresentou menor densidade de corrente que o meio com 100 ppm.

Em geral, o inibidor de corrosão aplicado deslocou o potencial de corrosão para valores mais positivos, ou anódicos.

Tabela 3 – Potenciais de Corrosão e Densidade de Corrente de Corrosão obtidos com os ensaios de polarização linear.

Sistema	Ecorr (mV)	Jcorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Branco	-590,570	9,2282
50 ppm	-355,290	2,9970
100 ppm	-315,660	1,2450
Branco - CO ₂	-662,930	7,1188
NaCl 0,2% 50 ppm - CO ₂	-334,130	2,6759
100 ppm - CO ₂	-504,420	0,0313
Branco - CO ₂ - H ₂ S	-647,330	3,8409
50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-549,780	1,0647
100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-485,130	0,6400
Branco	-503,510	3,7291
50 ppm	-319,190	1,5802
100 ppm	-396,990	2,2917
Branco - CO ₂	-581,230	15,2784
NaCl 3,5% 50 ppm - CO ₂	-369,000	10,2273
100 ppm - CO ₂	-448,220	7,5379
Branco - CO ₂ - H ₂ S	-636,680	16,3035
50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-526,170	0,7995
100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-456,110	1,1087
Branco	-569,150	50,2563
50 ppm	-354,830	3,0804
100 ppm	-295,340	0,2955
Branco - CO ₂	-614,280	1,2700
NaCl 8% 50 ppm - CO ₂	-524,660	0,8980
100 ppm - CO ₂	-467,500	0,0474
Branco - CO ₂ - H ₂ S	-614,010	6,9627
50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-586,300	1,9356
100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	-527,559	0,3504

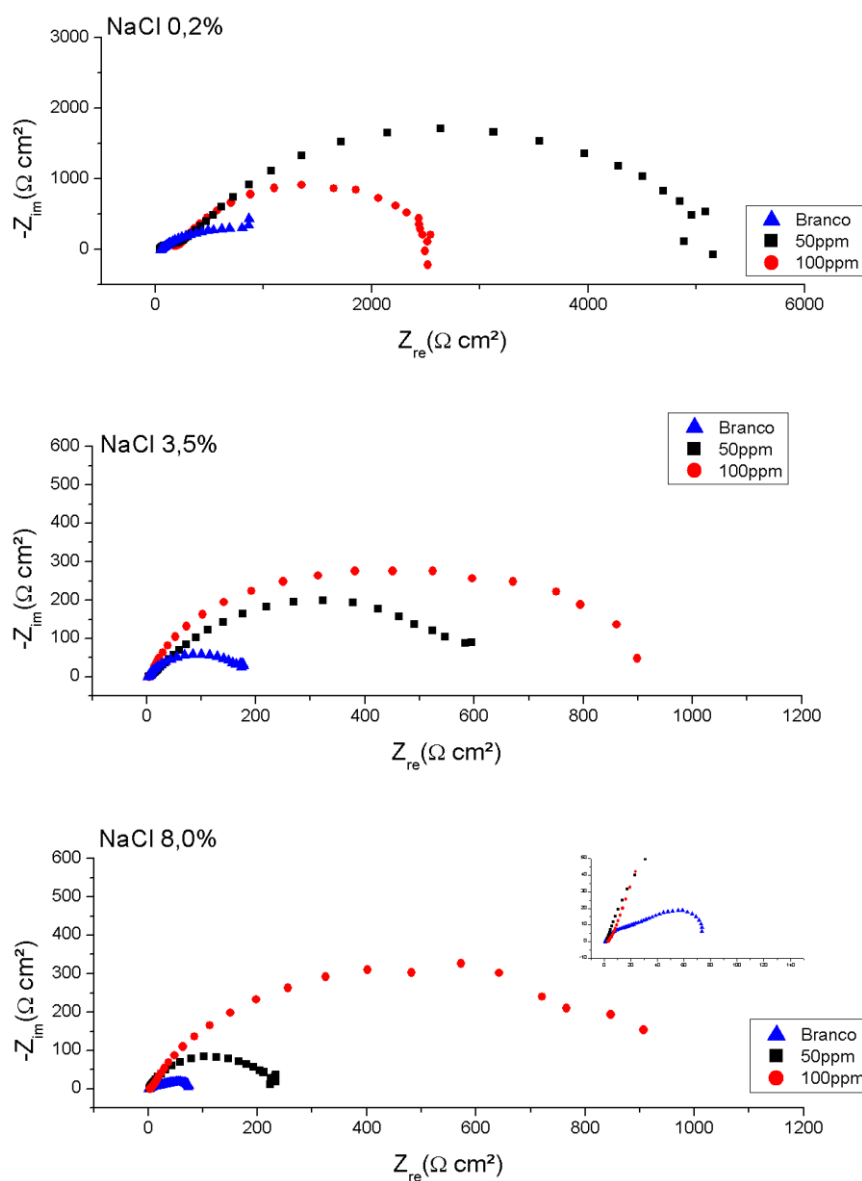
Fonte: Própria autora

As densidades de corrente em geral reduzem com o aumento da concentração do inibidor de corrosão. As densidades de corrente menores para NaCl 3,5% sem CO₂ e NaCl 3,5% com CO₂/H₂S ocorrem quando a concentração do inibidor de corrosão é 50 ppm.

5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com variadas condições, assim como realizado nos ensaios de polarização linear, com o objetivo de verificar a variação da resistência à corrosão apresentada. A Figura 7 apresenta as curvas de impedância para os meios sem CO₂.

Figura 7 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% sem gás



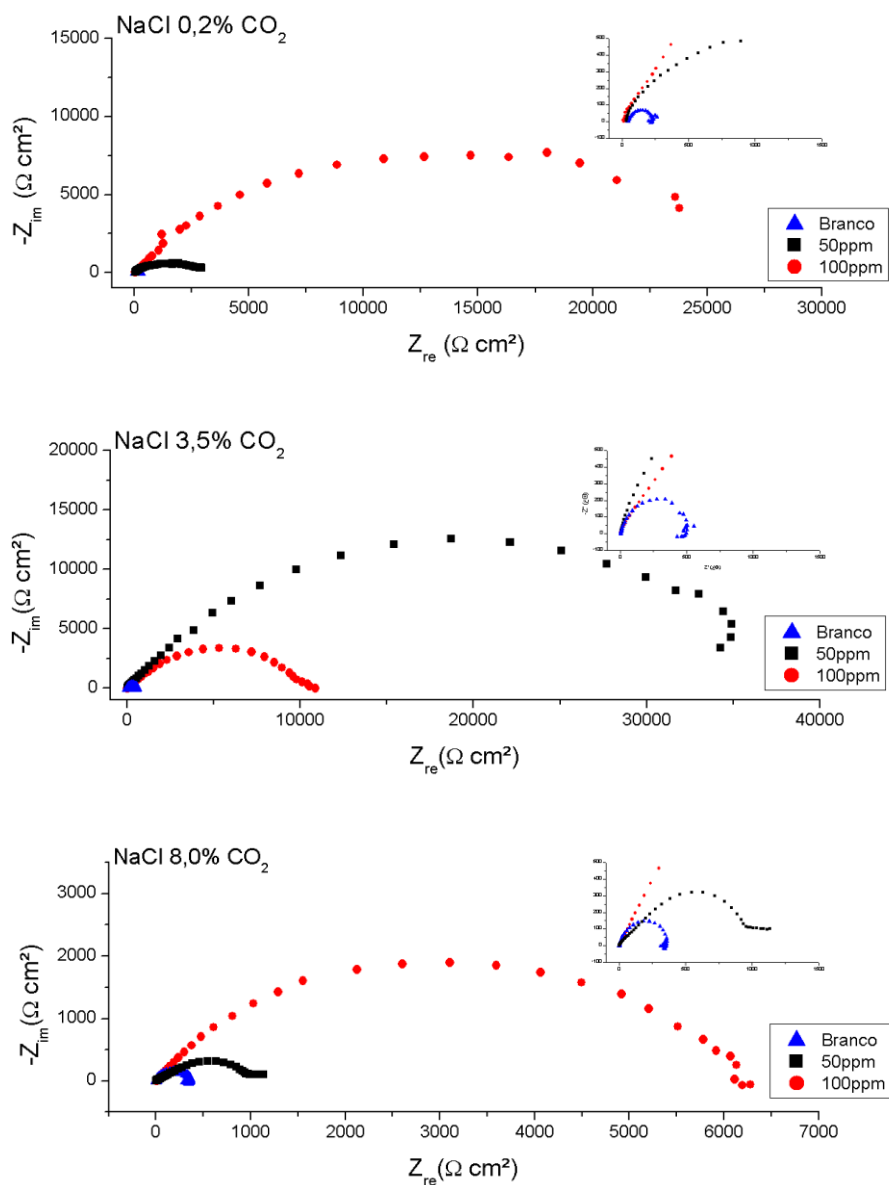
Fonte: Própria autora

O arco capacitivo no diagrama de Nyquist apresenta-se menor com o aumento da concentração de cloretos nos meios. Para os meios onde existe a presença do inibidor de corrosão, percebe-se que os arcos apresentam importante aumento de tamanho, indicando maior Resistência à Transferência de Carga.

No meio com NaCl 0,2%, a maior resistência à corrosão deu-se com concentração de inibidor a 50 ppm. Nos demais, a maior resistência apresentou-se com a concentração de 100 ppm.

Na Figura 8 observa-se que para meios com CO_2 , o meio com NaCl 3,5% apresentou melhor resistência à corrosão para a concentração de 50 ppm de inibidor de corrosão, enquanto os demais apresentaram maior resistência para a concentração de 100 ppm.

Figura 8 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO_2



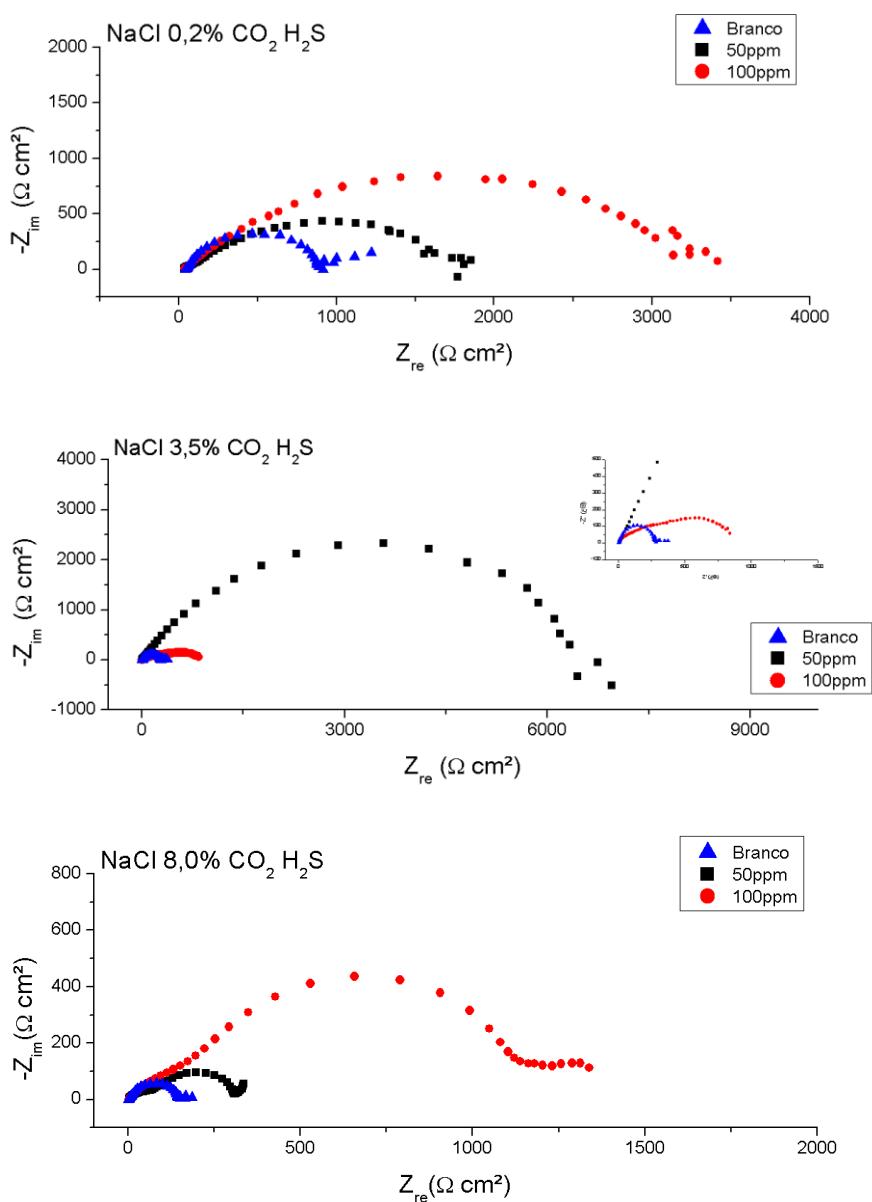
Fonte: Própria autora

A Figura 9 mostra os arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist para condições em que ocorreu a presença de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. Apenas o meio com NaCl 3,5% apresentou melhor

resistência à corrosão para a concentração de 50 ppm de inibidor de corrosão, enquanto os demais apresentaram melhor resistência para a concentração de 100 ppm, como citado por Diaz e colaboradores (2010).

A introdução da imidazolina aumentou o arco mostrado nos gráficos de Nyquist e esse aumento depende da concentração da imidazolina e indica inibição do processo de corrosão (OKAFOR et al., 2009).

Figura 9 – Diagramas de Nyquist para meios NaCl 0,2%, 3,5% e 8,0% com CO₂/H₂S



Fonte: Própria autora

A Tabela 3 resume os resultados obtidos com os ensaios de impedância eletroquímica.

Tabela 4 – OCP e Resistência à Transferência de Carga, Rt

Sistema	OCP(V)	Rt (kΩ)	
NaCl 0,2%	Branco	-0,542	1,9866
	50 ppm	-0,316	3,8891
	100 ppm	-0,328	8,2341
	Branco - CO2	-0,668	2,5811
	50 ppm - CO2	-0,375	12,7320
	100 ppm - CO2	-0,538	190,8100
	Branco - CO2 - H2S	-0,685	2,7699
	50 ppm - CO2 - H2S	-0,434	17,8820
	100 ppm - CO2 - H2S	-0,330	34,2840
NaCl 3,5%	Branco	-0,523	1,4838
	50 ppm	-0,332	3,4904
	100 ppm	-0,397	4,0222
	Branco - CO2	-0,582	2,5418
	50 ppm - CO2	-0,392	142,6700
	100 ppm - CO2	-0,512	12,0490
	Branco - CO2 - H2S	-0,676	1,4397
	50 ppm - CO2 - H2S	-0,511	17,8380
	100 ppm - CO2 - H2S	-0,461	9,6419
NaCl 8%	Branco	-0,558	0,4480
	50 ppm	-0,375	1,2625
	100 ppm	-0,290	5,2289
	Branco - CO2	-0,617	2,3509
	50 ppm - CO2	-0,543	4,8350
	100 ppm - CO2	-0,467	16,5150
	Branco - CO2 - H2S	-0,605	0,7267
	50 ppm - CO2 - H2S	-0,582	0,9467
	100 ppm - CO2 - H2S	-0,519	2,8662

Fonte: Própria autora

Para os meios com NaCl 3,5% e CO₂, com ou sem H₂S, a concentração de 50 ppm mostrou-se a mais eficaz, como já citado em outros ensaios. Para os demais meios, a

concentração de 100 ppm foi mais eficaz que a concentração inferior. Os resultados dos EIE corroboram os resultados dos ensaios de polarização linear.

5.4. Perda de Massa

Objetivando verificar a corrosão sob as mesmas condições aplicadas aos ensaios anteriores, foram realizados ensaios de perda de massa. Observa-se que a Taxa de Corrosão reduz com o aumento da concentração do inibidor de corrosão, conforme esperado inicialmente.

Tabela 5 – Taxas de perda de massa dos meios NaCl 0,2%, NaCl 3,5% e NaCl 8%

	Sistema	TC (mm/ano)
NaCl 0,2%	Branco	0,301727
	50 ppm	0,283229
	100 ppm	0,256480
	Branco - CO ₂	0,570452
	50 ppm - CO ₂	0,524879
	100 ppm - CO ₂	0,363478
	Branco - CO ₂ - H ₂ S	0,710315
	50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	0,356729
	100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	0,234153
	NaCl 3,5%	Branco
50 ppm		0,242318
100 ppm		0,247039
Branco - CO ₂		0,583024
50 ppm - CO ₂		0,348872
100 ppm - CO ₂		0,397588
Branco - CO ₂ - H ₂ S		1,051330
50 ppm - CO ₂ - H ₂ S		0,345729
100 ppm - CO ₂ - H ₂ S		0,337871
NaCl 8%		Branco
	50 ppm	0,407536
	100 ppm	0,369772
	Branco - CO ₂	0,633312
	50 ppm - CO ₂	0,243582
	100 ppm - CO ₂	0,117862
	Branco - CO ₂ - H ₂ S	0,584596
	50 ppm - CO ₂ - H ₂ S	0,528022
	100 ppm - CO ₂ - H ₂ S	0,287583

Fonte: Própria autora

De forma geral, foi observado que na presença do inibidor de corrosão a taxa de corrosão reduziu, sendo ainda mais importante para concentrações de 100 ppm.

Para NaCl 3,5% e NaCl 3,5% com CO₂ dissolvido, a menor Taxa de Corrosão deu-se a uma concentração de 50 ppm. Chamando ainda atenção para o meio com NaCl 0,2% em que apesar da concentração de inibidor de 100 ppm reduzir mais a taxa de corrosão, a diferença entre esta e a concentração de 50 ppm não é significativa.

5.5. Eficiência do Inibidor de Corrosão

As eficiências do inibidor de corrosão foram calculadas para todos os métodos aplicados neste trabalho levando em consideração a Taxa de Corrosão, Resistência à Transferência de Carga e Densidade de Corrente de Corrosão, conforme equações descritas.

A equação 3 mostra como é calculada a Eficiência do Inibidor de Corrosão para resultados de ensaios de polarização linear:

$$Pol = \frac{I_{corr_{Branco}} - I_{corr_{Inibidor}}}{I_{corr_{Branco}}} \quad (3)$$

Onde, $I_{corr_{Branco}}$ refere-se à Densidade de Corrente de Corrosão para o meio sem inibidor de corrosão, $I_{corr_{Inibidor}}$ refere-se à Densidade de Corrente de Corrosão para o meio com inibidor de corrosão, com resultados em porcentagem.

A equação 4 mostra como é calculada a eficiência do Inibidor de Corrosão para resultados de Ensaio de EIE:

$$EIE = \frac{Rt_{Inibidor} - Rt_{Branco}}{Rcp_{Inibidor}} \quad (4)$$

Onde, Rt_{Branco} refere-se à Resistência à Transferência de Carga para o meio sem inibidor de corrosão, $Rt_{Inibidor}$ refere-se à Resistência à Transferência de Carga para o meio com inibidor de corrosão, com resultados em porcentagem.

A equação 5 mostra como é calculada a eficiência do Inibidor de Corrosão para resultados de Ensaio Gravimétricos:

$$PM = \frac{TC_{Branco} - TC_{Inibidor}}{TC_{Branco}} \quad (5)$$

Onde, TC_{Branco} refere-se à Taxa de Corrosão para o meio sem inibidor de corrosão, $TC_{Inibidor}$ refere-se à Taxa de Corrosão para o meio com inibidor de corrosão, com resultados em porcentagem. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 – Comparativos entre eficiência do inibidor de corrosão para variados sistemas e análises realizadas.

Sistema		%PM	%Pol	%EIE
	50 ppm	6,13%	60,66%	48,92%
	100 ppm	15,00%	76,43%	75,87%
NaCl 0,2%	50 ppm - CO2	7,99%	68,75%	79,73%
	100 ppm - CO2	36,28%	99,70%	98,65%
	50 ppm - CO2 - H2S	49,78%	81,15%	84,51%
	100 ppm - CO2 - H2S	67,04%	65,91%	91,92%
	50 ppm	25,51%	49,27%	57,49%
	100 ppm	24,06%	65,70%	63,11%
NaCl 3,5%	50 ppm - CO2	40,16%	57,07%	98,22%
	100 ppm - CO2	31,81%	84,90%	78,90%
	50 ppm - CO2 - H2S	67,12%	94,26%	91,93%
	100 ppm - CO2 - H2S	67,86%	96,20%	85,07%
	50 ppm	13,67%	92,41%	64,51%
	100 ppm	21,67%	98,60%	91,43%
NaCl 8%	50 ppm - CO2	61,54%	29,68%	51,38%
	100 ppm - CO2	81,39%	94,00%	85,77%
	50 ppm - CO2 - H2S	9,68%	73,23%	23,24%
	100 ppm - CO2 - H2S	50,81%	33,54%	74,65%

Fonte: Própria autora

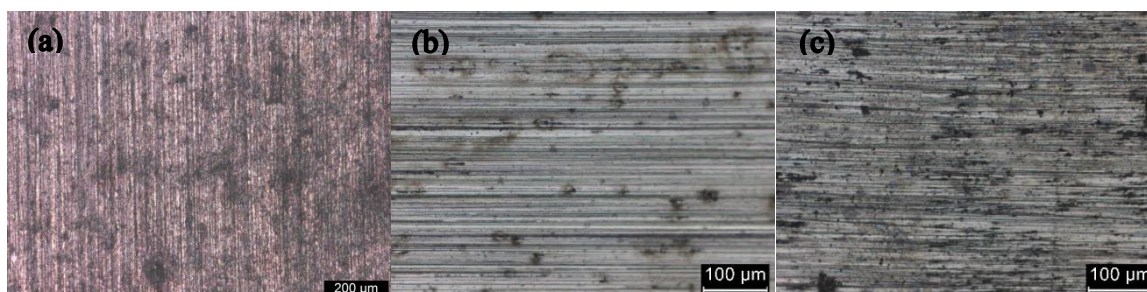
As menores eficiências apresentadas foram obtidas com os Ensaio de Perda de Massa, de acordo com ZHANG e colaboradores (2009) isso ocorre porque os ensaios eletroquímicos são baseados na taxa de corrosão instantânea, enquanto os ensaios de perda de massa retornam resultados baseados na taxa de corrosão média de acordo com o tempo de análise.

As maiores eficiências de aplicação do inibidor de corrosão foram apresentadas para o meio com NaCl 8% com CO₂ a 100 ppm, seguido por NaCl 3,5% com CO₂ e H₂S dissolvidos, sendo ainda a concentração de 50 ppm mais eficiente que 100 ppm.

5.6. Microscopia Ótica

Na Figura 10 são apresentadas as micrografias para o meio NaCl 0,2% com CO₂/H₂S, em que é possível observar a variação da corrosão em resposta a variação da concentração de inibidor de corrosão.

Figura 10 - Micrografias das amostras após EIE. Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 0,2% - CO₂/H₂S

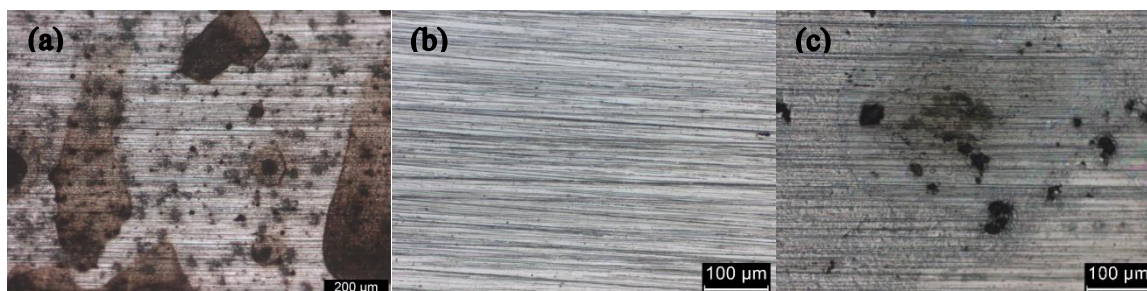


Fonte: Própria autora

Ocorreu melhor resistência à corrosão quando o meio possui inibidor de corrosão com concentração de 50 ppm.

Nas micrografias para o meio NaCl 3,5% com CO₂/H₂S, observa-se que a concentração de 50 ppm é mais adequada para proteção do aço, como indica a Figura 11.

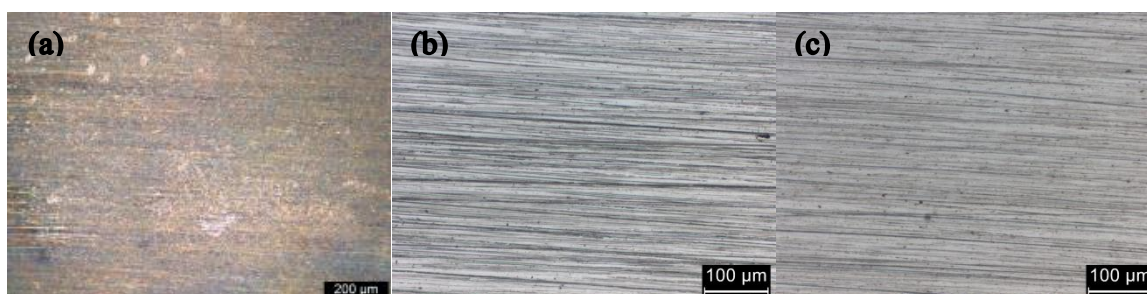
Figura 11 - Micrografias das amostras após EIE Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 3,5% - CO₂/H₂S



Fonte: Própria autora

Nos meios com NaCl 8,0% - CO₂/H₂S, a concentração de 100 ppm ofereceu melhor resistência à corrosão, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Microfotografias das amostras após EIE. Amostras (a) Branco, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm para meio NaCl 8,0% - CO₂/H₂S



Fonte: Própria autora

6. CONCLUSÃO

Os resultados de polarização linear apresentaram em geral comportamentos semelhantes em seus resultados onde a concentração de 100 ppm apresentou menor densidade de corrente, diferindo mais destacadamente nos meios com H₂S dissolvido, onde as concentrações de 50 ppm de inibidor de corrosão ofereceram melhor proteção ao aço, para as concentrações de soluções NaCl 0,2% e 8%.

As curvas de EIE apresentaram em geral comportamentos semelhantes em seus resultados, onde a concentração de 100 ppm apresentou maior resistência a corrosão. Para os meios com NaCl 0,2%, NaCl 3,5% com CO₂ e NaCl 3,5% com CO₂ e H₂S dissolvidos, a concentração de 50 ppm mostrou-se mais eficiente.

As taxas de corrosão por Perda de Massa indicaram comportamentos semelhantes aos de EIE referentes aos meios com NaCl 3,5% com CO₂ e NaCl 3,5% com CO₂/H₂S dissolvidos, onde a concentração de 50 ppm mostrou-se mais eficiente. Os demais meios apresentaram melhor eficiência para concentrações de 100 ppm.

As microfotografias das amostras mostraram que nos meios com NaCl 8% a melhor resistência a corrosão deu-se com a concentração de 100 ppm de inibidor de corrosão. Já para as concentrações mais baixas, a concentração de 50 ppm foi mais eficaz.

De um modo geral, os resultados apresentaram melhor eficiência para as concentrações de 100 ppm, porém para os meios com NaCl 3,5% com CO₂ e CO₂/H₂S dissolvidos, a melhor eficiência foi apresentada para uma concentração de 50 ppm de inibidor de corrosão.

6. TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a alteração do pH dos meios quando ocorrem CO_2 e H_2S simultaneamente e qual o impacto dessa alteração na ação do inibidor de corrosão.

Avaliação dos efeitos sobre meios que possuam H_2S dissolvidos e realizar caracterização do inibidor a base de Imidazolina para melhor compreensão.

7. REFERÊNCIAS

- ALTOÉ, P. A. Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados, 1998
- CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª Edição, John Wiley & Sons, Inc. 2002
- CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7ª Edição, ABM, São Paulo, 1996.
- CHOIK, Y.; NESIC, S.; LING, S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochimica Acta*, V. 56. 2011.
- DIAZ, E.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.; MARTINEZ-VILLAFANE, A.; GAONA-TIBURCIO, C. H₂S corrosion inhibition of an ultra-high strength pipeline by carboxyethyl-imidazoline. *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 40. 2010
- FOFANO, S. Dissertação de Mestrado: Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em água de resfriamento industrial. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999
- GENTIL, V. Corrosão. 3ª Edição, LTC, Rio de Janeiro, 1996.
- JAVIDI, M.; CHAMANFAR, R.; BEKHRAD, S. Investigation on the efficiency of corrosion inhibitor in CO₂ corrosion of carbon steel in the presence of iron carbonate scale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. V. 61, 2018
- JEVREMOVIC, I.; SINGER, M.; NEŠIC, S.; MIŠKOVIC, V. Stankovic. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. *Corrosion Science* V.77. 2013
- KERMANI, M.B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion In Oil and Gas Production - A Compendium, *Corrosion*, V. 59, 2003

- LU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, C.; GUO, H. Corrosion control in CO₂/ H₂S produced water of offshore oil fields, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 61 Issue: 3, pp.166-171. 2014.
- MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S. Curso de técnicas de monitoramento e controle de processos corrosivos. Rio de Janeiro, 2005.
- MISHRA, S., et al. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, *Corrosion*, V.53, N.11,1997
- MORA-MENDOZA, J.L.; TURGOOSE, S. Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems Under Turbulent Flow Conditions, *Corrosion Science*, N.44, 2002
- MORAES, F.D.; SHADLEY, J.R. Caracterização da camada de produto de corrosão por CO₂ depositada em tubulações relacionando-as com as condições de fluxo geradoras. 5^o COTEC, São Paulo, 2001.
- OKAFOR, P.C., LIU, X.; ZHENG, Y. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution. *Corrosion Science*, V.51, 2009.
- RIBAS, G.C.B. Dissertação de Mestrado: Efeito do Benzoatriazol (BTAH) como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1008 Empregando como Solventes Água e Misturas Água-Álcool, USP, 2005
- SASTRI, V.S. *Corrosion Inhibitors – Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- TÁVORA, M. P. Dissertação de Mestrado: Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO₂. UFRN. 2007.
- VILORIA, A.; VERA, J.R. *Inibidores de corrosão: Guia prático da Corrosão*. CYTED, Rio de Janeiro, 1994.

- WOLYNEC, S., Técnicas eletroquímicas em corrosão. Editora USP, São Paulo, 2003.

- ZHANG, H.; PANG, X.; ZHOU, M.; LIU, C.; WEI, L.; GAO, K. The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3 wt.% NaCl solution saturated with CO₂. Applied Surface Science. V. 356, 2015.

- ZANG, S.; TAO, Z.; LI, W.; HOU, B. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. Applied Surface Science, 2009.