



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO DE HETEROCICLO DO TIPO MESOIÔNICO**  
**SOLUBILIZADO EM SISTEMA MICROEMULSINADO PARA**  
**APLICAÇÃO EM DUTOS**

**JARDEL DANTAS DA CUNHA**

**Orientador:** Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Dissertação N° 041/PPGCEM

**Dezembro/2008**

**Natal/RN**

**JARDEL DANTAS DA CUNHA**

**AVALIAÇÃO DE HETEROCICLO DO TIPO MESOIÔNICO  
SOLUBILIZADO EM SISTEMA MICROEMULSINADO COMO  
INIBIDORES DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM DUTOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientador: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

Co-orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

**NATAL/2008**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Cunha, Jardel Dantas da.

Avaliação de heterociclo do tipo mesoiônico solubilizado em sistema microemulsionado para aplicação em dutos / Jardel Dantas da Cunha. – Natal, RN, 2008.

96 f.

Orientador: Uílame Umbelino Gomes.

Co-orientador: Djalma Ribeiro da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Heterociclos – Dissertação. 2. Mesoiônico – Dissertação. 3. 1,3,4-triazólio-2-tiolato – Dissertação. 4. Inibidores para CO<sub>2</sub> – Dissertação. 5. Inibidores de corrosão – Dissertação. I. Gomes, Uílame Umbelino. II. Silva, Djalma ribeiro da. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.197.3(043.3)




UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE


PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS-PPGCEM


DECLARAÇÃO

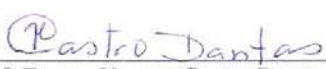
Declaramos, para todos os fins, que **Jardel Dantas da Cunha**, defendeu sua Dissertação de Mestrado intitulada “**Avaliação de heterociclo do tipo mesoiônico solubilizado em sistema microemulsionado para aplicação em dutos**”, em 12 de Dezembro de 2008, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido.....Aprovado....., com conceito.....A.....

Natal, 12 de Dezembro de 2008.

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Úlame Umbelino Gomes**  
Orientador e Presidente da Banca

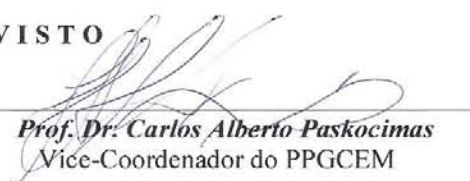
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva**  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Cátia Guaraciara Teixeira Rossi**  
Examinadora Interna

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Teresa Neuma Castro Dantas**  
Examinadora Interna

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Everlane Ferreira Moura**  
Examinadora Externa

VISTO

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas**  
Vice-Coordenador do PPGCEM

## DEDICATÓRIA

*A minha esposa Andréa, pela paciência e  
Carinho que me serviram de força e estímulo. Me  
desculpe pelos momentos que estive ausente,  
mesmo que estando muito perto.*

*Ao meu filho Heitor, sua chegada em breve é  
sinal de renovação em nossas vidas.*

*Aos meus familiares que sempre estão ao  
meu lado torcendo e me dando forças.  
Não conseguiria ter chegado aqui sem vocês.*

*Ao meu irmão que sempre foi meu ombro  
amigo e fonte de desabafos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi resultado não só do meu esforço, mas também do apoio de algumas pessoas e instituições, que devem ser lembradas com carinho. Assim, apresento os meus sinceros agradecimentos: A Deus, por sua infinita bondade e misericórdia.

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva, que nesses anos de convivência, muito me ensinou contribuindo para meu crescimento científico e intelectual. E obrigado pela oportunidade e voto de confiança a mim depositado durante estes 3 anos.

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes agradeço pela oportunidade e pelo voto de confiança a mim depositado como seu orientando.

A M. A. M. Maciel (UFRN) e A. Echevarria (UFRJ) pela disponibilização dos compostos mesoiônicos.

As Doutoradas M. A. M. Maciel e C. G. F. T. Rossi pela participação na elaboração do projeto desta dissertação.

A Dra. Cátia Guaraciara pela orientação dada na obtenção da microemulsão e pelas discussões no decorrer deste trabalho.

A amiga Michele pela sua amizade pela ajuda durante a execução dos ensaios.

Ao colega Fernando Nunes pela ajuda durante a execução dos ensaios.

Aos amigos do laboratório: José Kaio, Tarcila, Aécia, Rina, Emily, Philipp, Allison, Adriana, Dayanne, Shirley, Thiego, Laurenice, Janaine, Zilvam pelos bons momentos juntos de descontração.

A Severino, pela disponibilidade a qualquer momento do dia, pela companhia sempre alegre que tornou os dias menos cansativo e mais produtivo.

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

As amigas Flávia e Nireide pelo apoio e ajuda.

E a todas as outras pessoas não citadas aqui, mas que de uma maneira singela contribuíram para esta jornada.

*“O mal de todos nós é que preferimos ser arruinados pelo elogio a ser salvos pela crítica”.*

Norman Vincent



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1.0. INTRODUÇÃO .....	13
2.0. REVISÃO DA LITERATURA .....	15
2.1. Corrosão em Dutos .....	15
2.2. Agentes Corrosivos .....	15
2.2.1. Oxigênio Dissolvido .....	15
2.2.2. Sulfeto de Hidrogênio .....	18
2.2.3. Dióxido de Carbono .....	23
2.2.4. Microorganismos .....	24
2.3. Variáveis que Afetam o Processo Corrosivo .....	26
2.3.1. pH .....	26
2.3.1.1. pH ácido ( $\text{pH} < 5$ ) .....	26
2.3.1.2. pH neutro ( $5 < \text{pH} < 9$ ) .....	26
2.3.1.3. pH Básico ( $\text{pH} > 9$ ) .....	27
2.3.2. Temperatura .....	29
2.3.3. Velocidade de escoamento .....	32
2.3.4. Sais Dissolvidos .....	34
2.4. Termodinâmica para Metais em Equilíbrio .....	35
2.4.1. Potencial elétrico, Energia elétrica e Energia eletroquímica livre .....	35
2.4.2. Dissolução dos metais .....	36
2.4.3. Dupla camada elétrica .....	38
2.4.4. Formas de adsorção sobre a superfície metálica .....	40
2.4.4.1. Adsorção eletrostática .....	40
2.4.4.2. Quimissorção .....	41

2.5. Inibidores de Corrosão .....	41
2.5.1. Reações químicas do processo de corrosão e natureza do meio corrosivo .....	42
2.5.2. Classificação dos inibidores de corrosão .....	43
2.5.2.1. Inibidores a base de produtos naturais .....	45
2.6. Tensoativos .....	47
2.6.1. Classificação dos tensoativos .....	48
2.6.1.1. Tensoativos iônicos .....	48
2.6.1.2. Tensoativos não-iônicos .....	49
2.6.1.3. Tensoativos Zwitteriônicos .....	49
2.7. Sistemas Microemulsionados .....	49
2.8. Compostos Heterociclos .....	53
2.9. Técnicas de Monitoramento .....	54
2.9.1. Perda de massa .....	54
2.9.2. Resistência a Polarização Linear (LPR) .....	55
3.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	59
3.1. Obtenção do Meso-iônico .....	59
3.2. Preparação e Caracterização do OCS .....	59
3.3. Determinação das regiões de Winsor .....	59
3.4. Obtenção do Sistema Microemulsionado (ME) + Meso-iônico (MI) .....	59
3.5. Preparação dos corpos de Prova .....	60
3.5.1. Perda de massa .....	60
3.5.2. Eletrodos .....	60
3.6. Preparação solução do eletrólito .....	61
3.7. Descrição do sistemas de teste – Célula Instrumentada .....	61
3.8. Métodos para preparação dos espécimes ensaiados .....	62
3.8.1. Procedimento de condicionamento (desengraxe) dos corpos de prova .....	62
3.8.2. Limpeza da célula e periféricos .....	63
3.8.3. Programação das Multilogs e do medidor de multiparâmetros .....	63
3.9. Seqüência de ensaio na Célula Instrumentada .....	64
3.10. Determinação da taxa e Morfologia da Corrosão .....	64
3.10.1. Decapagem dos cupons de perda de massa .....	64

3.10.2. Análise visual da superfície do cupom .....	65
3.10.3. Cálculo da taxa de corrosão por perda de massa .....	65
3.10.4. Cálculo da eficiência do inibidor .....	65
4.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	66
4.1. Estudo do Sistema ME contendo OCS (OCS-ME) .....	66
4.1.1. Formação de Espuma .....	66
4.1.2. Velocidade de filmagem do sistema OCS-ME .....	66
4.1.3. Taxa de corrosão por Resistência a Polarização Linear (LPR) .....	67
4.1.4. Taxa de corrosão por Perda de Massa (PM) .....	71
4.1.5. Variáveis de ensaio .....	74
4.1.5.1. pH .....	75
4.1.5.2. Oxigênio Dissolvido .....	76
4.2. Estudo do mesoiônico solubilizado em um sistema ME contendo OCS (OCS- ME-MI) .....	76
4.2.1. Formação de Espuma .....	76
4.2.2. Velocidade de filmagem do sistema OCS-ME .....	76
4.2.3. Taxa de corrosão por Resistência a Polarização Linear (LPR) .....	77
4.2.4. Taxa de corrosão por Perda de Massa (PM) .....	81
4.2.5. Variáveis de ensaio .....	83
4.2.5.1. pH .....	83
4.2.5.2. Oxigênio Dissolvido .....	84
5.0. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	85
REFERÊNCIAS .....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Efeito da concentração de oxigênio em função da temperatura. a) Com fluxo constante e b) fluxo variável. Figura Extraída PREDICT, 2002 .....	17
Figura 2.2.	Constituintes do produto de corrosão, sobre aço em meio aquoso. Figura adaptada do GENTIL, 2003. ....	17
Figura 2.3.	Diagrama de Pourbaix completo .....	18
Figura 2.4.	Efeito do pH na corrosividade do sulfeto de hidrogênio. Figura Extraída PREDICT, 2002 .....	19
Figura 2.5.	Íons sulfeto x pH da água. Figura adaptada Edyvean, 1991 .....	21
Figura 2.6.	Diagrama de Pourbaix simplificado de sulfetos de ferro. (Figura adaptada HEMMINGSEN <i>et al.</i> , 1998) .....	21
Figura 2.7.	Mecanismo de corrosão induzida por microorganismos .....	24
Figura 2.8.	Taxa de corrosão em função do pH. Figura Extraída PREDICT, (2002) .....	28
Figura 2.9.	Variação do pH <i>in situ</i> com H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> . Figura Extraída PREDICT, (2002) .....	29
Figura 2.10.	Morfologia dos filmes de FeCO <sub>3</sub> com variação de temperatura. Figura extraída FERREIRA 1998 .....	30
Figura 2.11.	Efeito da composição do gás e temperatura na taxa de corrosão. Figura extraída PREDICT, (2002) .....	31
Figura 2.12.	Efeito do H <sub>2</sub> S e temperatura na taxa de corrosão do ferro puro. Figura extraída PREDICT, (2002) .....	32
Figura 2.13.	Efeito da concentração de cloreto de sódio na taxa de corrosão. (Extraído do GENTIL, 2007) .....	35
Figura 2.14.	Energia livre para íons metálicos: (a) fuga da superfície metálica; (b) solvatação .....	37
Figura 2.15.	Energia livre para a fuga direta de um íon para a solução aquosa .....	38

Figura 2.16.	Estrutura da DCE. Q, plano interno de Helmholtz, o plano externo de Helmholtz e CGC, camada de Gouy-Chapman. Figura adaptada NETO 2004 .....	39
Figura 2.17.	Representação da classificação de Winsor (adaptado de MOULIK e PAUL, 1998) .....	51
Figura 2.18.	Esquema de um diagrama de fase ternário água/óleo/misturas de tensoativos .....	52
Figura 2.19.	Estrutura química do 1,3,4-triazólio-2-tiolato. Fonte: ROSSI, 2008 ....	54
Figura 2.20.	Curvas de Tafel com extrapolações (adaptado de WOLYNEC, 2003)	57
Figura 3.1.	Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e como eletrodos da sonda LPR. Adaptado do catálogo Metal Samples (2005) .....	61
Figura 3.2.	Célula instrumentada. Figura extraída PORTELA, 2007 .....	62
Figura 4.1.	Velocidade de filmagem do OCS-ME .....	67
Figura 4.2.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 12,5 ppm .....	68
Figura 4.3.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 25 ppm .....	68
Figura 4.4.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 50 ppm .....	69
Figura 4.5.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 75 ppm .....	70
Figura 4.6.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 100 ppm .....	70
Figura 4.7.	Taxa de corrosão versus tempo com todas as concentrações do sistema OCS-ME .....	71
Figura 4.8.	Eficiência de inibição do sistema OCS-ME .....	72
Figura 4.9.	pH versus tempo .....	75
Figura 4.10.	Velocidade de filmagem do OCS-ME-MI .....	77
Figura 4.11.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 12,5 ppm ...	78
Figura 4.12.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 25 ppm .....	78
Figura 4.13.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 50 ppm .....	78
Figura 4.14.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 75 ppm .....	79
Figura 4.15.	Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 100 ppm ....	80
Figura 4.16.	Taxa de corrosão versus tempo com todas as concentrações do	80

	sistema OCS-ME-MI .....	
Figura 4.17.	Eficiência de corrosão por perda de massa versus concentração do inibidor .....	81
Figura 4.18.	pH versus tempo .....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b>	Análise química do aço .....	60
<b>Tabela 3.2.</b>	Análise química do aço inoxidável.....	61
<b>Tabela 4.1.</b>	Perda de massa e taxa corrosiva para OCS-ME .....	73
<b>Tabela 4.2.</b>	Comparação da Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema pelas técnicas de LPR e PM para o sistema OCS-ME .....	74
<b>Tabela 4.3.</b>	Perda de massa e taxa corrosiva para OCS-ME-MI .....	82
<b>Tabela 4.4.</b>	Comparação da Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema pelas técnicas de LPR e PM para o sistema OCS-ME-MI .....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

<b>Re</b>	Número de Reynolds
<b>D</b>	Diâmetro interno do duto em metros
$\rho$	Massa específica do fluido bombeado nas condições de P e T do escoamento
<b>V</b>	Velocidade de escoamento nas condições de P e T em m/s
$\mu$	Viscosidade do fluido nas condições de P e T do escoamento em (Pa.s)
$\Phi$	Potencial químico
$\Delta\Phi$	Variação do potencial químico
$\Delta G^*$	Energia de ativação para a dissolução
<b>pH</b>	Potencial de hidrogênio
<b>E</b>	Eficiência do inibidor em porcentagem
$T_0$	Taxa de corrosão sem inibidor
$T_i$	Taxa de corrosão com inibidor
$\rho_{CO_2}$	Pressão parcial de $CO_2$
$\rho_{H_2S}$	Pressão parcial de $H_2S$
<b>BSW</b>	Relação água/sedimentos
<b>OCS</b>	Óleo de coco saponificado
<b>OCS-ME</b>	Óleo de coco saponificado microemulsionado
<b>MI</b>	Mesoiônico
<b>LPR</b>	Resistência a Polarização Linear



**CUNHA, J. D.** - AVALIAÇÃO DE HETEROCICLO DO TIPO MESOIÔNICO SOLUBILIZADO EM SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA APLICAÇÃO EM DUTOS.

**Orientação:** Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

**Co-orientação:** Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

---

## **RESUMO**

As eficiências de inibição à corrosão em aço AISI 1018 do tensoativo óleo de coco saponificado microemulsionado (OCS-ME) e do composto heterociclo do tipo mesoionico (MI) solubilizado neste sistema OCS-ME, foram avaliadas pelas técnicas de resistência a polarização linear (LPR) e perda de massa (PM) em uma célula instrumentada dotada destes dispositivos. O sistema microemulsionado OCS-ME é do tipo O/A (emulsão rica em água) apresentando região de trabalho em Winsor IV. Os sistemas microemulsionados OCS-ME e OCS-ME-MI foram avaliados como inibidores de corrosão para aplicação em solução salina 10.000 ppm de cloreto, enriquecidos com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Estes sistemas apresentam velocidades de filmagem inferiores a 60 minutos e eficiências de inibição a corrosão significativas [OCS-ME (91,25 %) e OCS-ME-MI (98,54 %)].

---

## **Palavras-Chaves**

Heterociclos, Mesoiónico, 1,3,4-triazólio-2-tiolato, inibidores para CO<sub>2</sub>, inibidores de corrosão.

---

---

## **ABSTRACT**

The efficiency of inhibition to corrosion of steel AISI 1018 of surfactant coconut oil saponified (SCO) and heterocyclic type mesoionics (1,3,4-triazólio-2-tiolato) in systems microemulsionados (SCO-ME and SCO-ME-MI ) Of type O / A (rich in water emulsion) region with the work of Winsor IV. The systems microemulsionados (SCO-ME and SCO-ME-MI) were evaluated with a corrosion inhibitor for use in saline 10,000 ppm of chloride enriched with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The assessment of corrosion inhibitors were evaluated by the techniques of linear polarization resistance (LPR) and loss of weight (MW) in a cell instrumented given the gravity and electrochemical devices. The systems were shooting speed of less than 60 minutes and efficiency of inhibition [SCO-ME (91.25%) and SCO-ME-MI (98.54%)].

---

## **Keywords**

Heterocycles, Mesoionics, 1,3,4-triazólio-2-tiolato, for CO<sub>2</sub> inhibitors, corrosion inhibitors

---

---

**CAPÍTULO 01**  
**INTRODUÇÃO**

---

## 1.0. INTRODUÇÃO

A rede dutoviária, que experimenta significativa evolução tecnológica e tem sido cada vez mais usada, é extremamente adequada para o transporte de grandes volumes de petróleo, derivados e gás natural. Neste contexto o crescimento da malha dutoviária acarreta uma preocupação cada vez maior quanto à manutenção de sua integridade, pois cada vez mais dutos entram em operação e por isso, ocasionalmente, podem surgir problemas de corrosão ao longo da vida útil dos mesmos (NÓBREGA *et al.*, 2003; PIMENTA *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2003).

Na produção de petróleo, durante o transporte em geral, os fluidos escoados possuem: água e contaminantes, dentre eles podemos citar o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (FERREIRA e FERREIRA, 2003), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) (HEMMINGSEN e LIMA, 1998), oxigênio dissolvido (GULBRANDSEN *et al.*, 2001), sulfatos e cloretos (KRITZER, 2004) e sólidos em suspensão (TAVORA, 2007) que possuem potencial elevado de corrosão. O potencial de corrosão é função direta das características do fluido como: características físico-químicas, BSW e o tipo de escoamento ao longo do duto. Algumas estratégias adotadas consistem no monitoramento da corrosão e a injeção de inibidores, assim se pode evitar que o duto chegue a romper (PIMENTA *et al.*, 2003) e gerar danos irreparáveis ao meio ambiente.

A estratégia de monitoração da corrosão interna de oleodutos varia de duto para duto conforme condições de projeto, processo e corrosividade. Dependendo da situação em que se encontra o duto são necessárias uma, duas ou mais técnicas de monitoramento e controle da corrosão (PIMENTA *et al.*, 2003).

Os inibidores de corrosão são uma alternativa para controlar as taxas de corrosão, de forma a mantê-las em níveis aceitáveis onde sua injeção pode ser dada de forma contínua ou por meio de “bateladas”. A proteção interna dos oleodutos com inibidores exige uma seleção criteriosa onde parâmetros devem ser atendidos tais

como: compatibilidade com o meio, compatibilidade com materiais da planta, eficiência de proteção, alto poder de formação de filme e baixa toxicidade.

O uso de sistemas microemulsionados tem se destacado na proteção de superfícies metálicas em virtude da baixa solubilidade em sistemas aquosos e elevada estabilidade dos filmes formados (RAMALHO, 2008). Neste contexto, foram avaliados o poder anticorrosivo de compostos heterociclo tipo mesoiônicos (1,3,4-triazólio-2-tiolato) solubilizado no sistema OCS-ME (óleo de coco saponificado microemulsionado) em solução salina (salmoura 10000 ppm de cloreto) rica em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

ROSSI (2007) e RAMALHO (2007) estudaram o poder anticorrosivo do tensoativo OCS, bem como um sistema microemulsionado contendo OCS.

---

**CAPÍTULO 02**  
**REVISÃO DA LITERATURA**

---

---

## 2.0. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Corrosão em Dutos

A corrosão no transporte de óleo está sempre associada à presença de água, gases dissolvidos, composição do óleo, nível de água produzida e por parâmetros operacionais tais como: velocidade de fluxo, regime de escoamento, pressão e temperatura. Os ensaios são normalmente feitos levando-se em consideração somente à fase aquosa (ANDRADE *et al.*, 2001).

### 2.2. Agentes Corrosivos

#### 2.2.1. Oxigênio Dissolvido (O<sub>2</sub>)

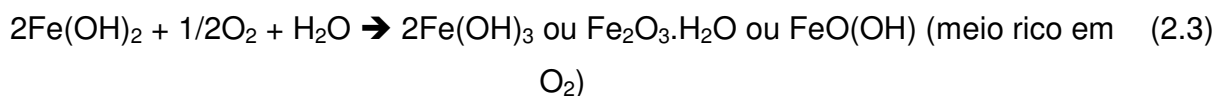
O oxigênio não está presente no fluido de produção transportado em oleodutos e gasodutos a não ser que tenha ocorrido uma contaminação. Esta contaminação pode ocorrer quando o campo tem sistema de injeção de água, cujo oxigênio pode não ter sido removido adequadamente; em oleodutos os suspiros de tanques de campos de baixa produção não são selados adequadamente, problemas em gasodutos por falha em selagens de compressores; em oleodutos por problemas em gaxetas, etc (ALTOÉ, 1998).

A presença do oxigênio aumenta significativamente, a corrosividade das águas produzida seja em fluxos constante ou variável (Figura 2.1) (PREDICT, 2002), e representa também, um dos pontos mais críticos relacionados a corrosão devido a formação de produtos insolúveis que levam a formação de células de aeração diferencial. A água arrasta esses componentes ferrosos dando o aspecto castanho-alaranjado. É importante ressaltar que os tubérculos são constituídos principalmente de óxidos e hidróxidos de ferro: Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> dentre outros, sendo na parte interna dos tubérculos predominância de Fe<sup>+2</sup>[Fe(OH)<sub>2</sub>], FeO ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, devido a presença de condições anaeróbicas, e na parte externa, mais aerada, forma-se uma camada mais dura e mais insolúvel de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O (Figura 2.2) (GENTIL, 2007). O

mecanismo de formação dos óxidos ocorre pela migração dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  em direção ao catodo, os íons hidroxila  $\text{OH}^-$  em direção ao anodo em uma região intermediária, esses íons reagem formando o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Equação 2.1). O pH da solução do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  situa-se em 9,5, isso faz com que a superfície do ferro que esta corroída em água aerada apresente características alcalinas.

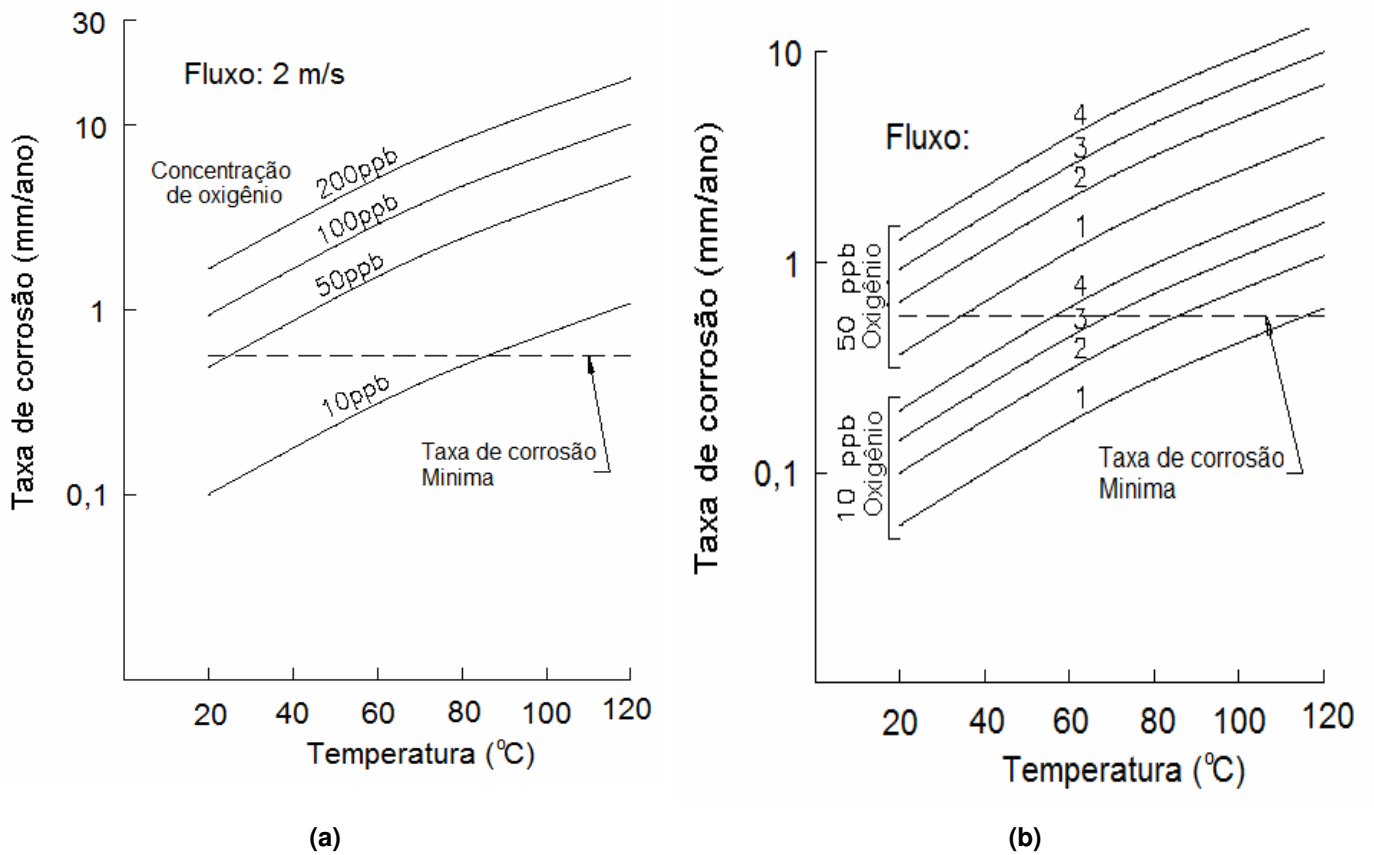


O  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  formado sofre transformações de acordo com o teor de oxigênio presente, como mostrado nas Equações 2.2 e 2.3. A cor do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  embora branca quando a substancia é pura, é normalmente verde ou preto-esverdeada devido a incipiente oxidação do ar.



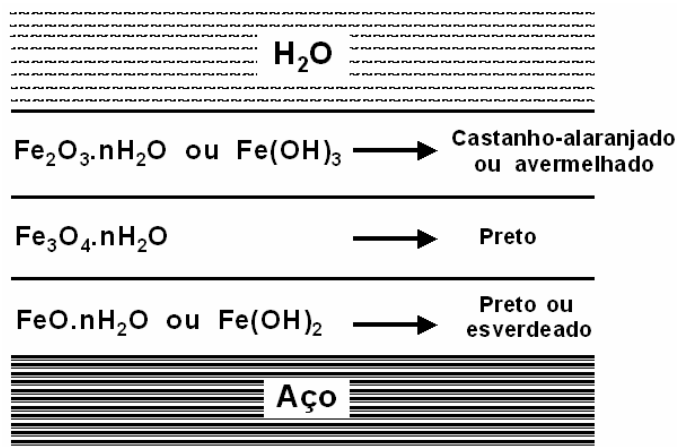
O  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sempre forma uma camada intermediária preta entre o  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Figura 2.2). O  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é um oxido hidratado que existe sob duas formas,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Goethita) não magnético e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Lepidocrocita) magnético, com maior energia negativa de formação (maior estabilidade termodinâmica). A formação do tipo de óxido e sua estabilidade irão depender das condições de pH (Figura 2.3), pressão, temperatura e velocidade.



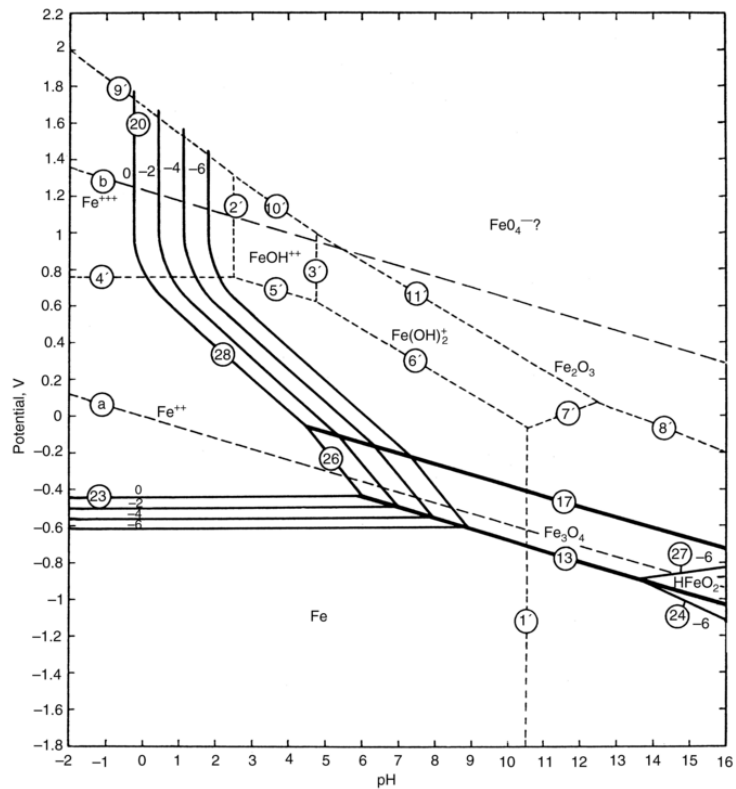


**Figura 2.1** - Efeito da concentração de oxigênio em função da temperatura. **a)** Fluxo constante e **b)** Fluxo variável.

Fonte: PREDICT, 2002.



**Figura 2.2** – Constituintes do produto de corrosão, sobre aço em meio aquoso. Figura adaptada (GENTIL, 2007).



**Figura 2.3** – Diagrama de Pourbaix completo. Fonte: ISECKE et al. 2002.

A presença do contaminante oxigênio nas linhas de transporte (oleodutos) se deve a falhas de operação e/ou processo, selos em bombas (ALTÓE, 1998), problemas com gaxetas, ausência de selo de gás em tanques de petróleo; abertura de equipamentos para manutenção com o retorno a operação sem a devida inertização; falta de purga de ar nos lançadores e recebedores de pig (CENPES, 1997), dentre outras. Este tipo de contaminante pode afetar a ação de inibidores de corrosão para o  $\text{CO}_2$ , esse efeito é visualizado na maioria dos inibidores fílmicos onde são desativados quando a concentração de oxigênio é superior a 20 ppb (GULBRANDSEN *et al.*, 2001).

### 2.2.2. Sulfeto de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )

O  $\text{H}_2\text{S}$  é um gás altamente corrosivo, onde sua formação pode ser atribuída aos seguintes mecanismos: dissolução de sulfetos minerais nos depósitos de óleo,

decomposição de compostos orgânicos sulfurados presentes no óleo cru, bem como pela ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS).

Segundo EDYVEAN, (1991,) a formação do  $H_2S$  é causada pela ação biogênica das bactérias redutoras de sulfato (BRS), que são extremamente anaeróbicas, ocorrendo principalmente em campos de petróleo maduros estimulados com recuperação secundária, injetando água do mar. Este problema não está restrito apenas aos campos de petróleo Brasileiro a presença de BRS foi detectada em oleodutos do Delta da Nigéria, devido as águas existentes apresentarem potencial de sustentar o crescimento dos microorganismos gerando contaminação de linhas de transporte e óleo cru (BENKA-COKER *et al.*, 1995)

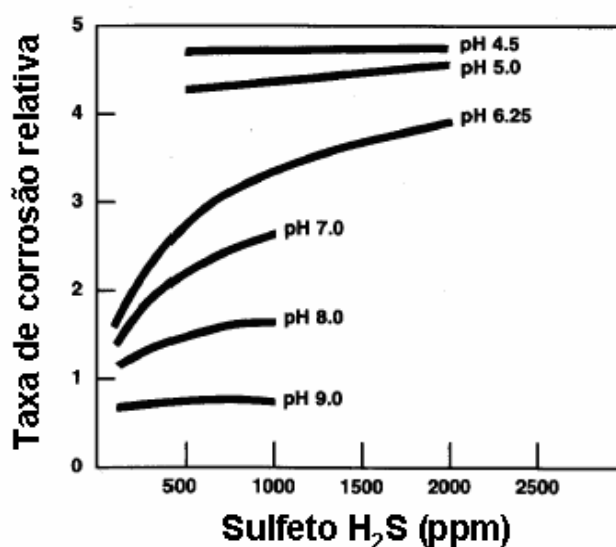


Figura 2.4 – Efeito do pH na corrosividade do sulfeto de hidrogênio. Fonte: PREDICT, 2002.

Por ser um gás bastante solúvel na água, tende a se dissolver, agindo como um ácido fraco contribuindo para redução do pH, tornando-se mais agressivo com aumento da sua concentração (Figura 2.4); no entanto diminui significativamente quando o pH atinge valores da ordem de 9,0. O grau de dissociação do H<sub>2</sub>S (Equação 2.4, 2.5 e 2.6) é função do pH, conforme (Figura 2.5) em um pH ácido a espécie predominante é o H<sub>2</sub>S, enquanto em pH mais básico é o S<sup>2-</sup>. O HS<sup>-</sup> é a espécie predominante em pH intermediário. O comportamento dos metais em soluções com H<sub>2</sub>S depende largamente das espécies presentes no meio, onde como produto final independente do meio é o sulfeto de ferro (FeS), um produto de corrosão altamente insolúvel, excelente condutor de elétrons e em relação ao aço possui potencial catódico.



Os produtos de corrosão originários da reação do H<sub>2</sub>S na superfície do aço, podem se apresentar sob as mais diversas formas. O tipo de sulfeto de ferro depende de inúmeras variáveis como: temperatura, salinidade, concentração de sulfeto presente, pressão parcial de H<sub>2</sub>S, pH, presença de bactérias redutoras de sulfato e de outros gases como CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Produtos de corrosão de estruturas cúbicas (HEMMINGSEN e LIMA, 1998) como a pirita (FeS<sub>2</sub>) e greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) e as estruturas tipo ortorrômbicas são formadas pelo aumento na concentração do íons enxofre. A greigita é rapidamente convertida em pirotita (Fe<sub>1-x</sub>S), quando ocorre uma conversão de estrutura cristalina o filme quebra expondo a superfície do metal ao novo ataque.

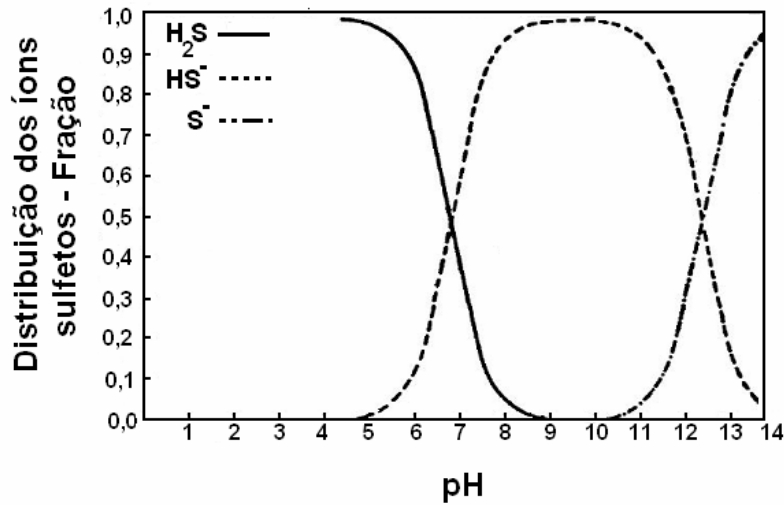


Figura 2.5 – Íons sulfeto x pH da água. Fonte: EDYVEAN, 1991.

Em oleodutos os sulfetos de ferro também são do tipo cúbico, a mackinawita, a greigita e a pirita. A mackinawita forma-se em pH superior a 6,2 sendo essa relacionada ou não a presença de BRS. Este sulfeto de ferro tende a sofrer transformações na presença de oxigênio gerando a greigita ( $Fe_3S_4$ ). A pirita estável em pH ácidos a pirotita formada em pH superior a 5,3 e inferior a 13,3, quando predominantes no resíduo de corrosão são aderentes e protetoras, porém, quando presentes, como traços, combinadas a mackinawita, tornam-se menos estáveis.

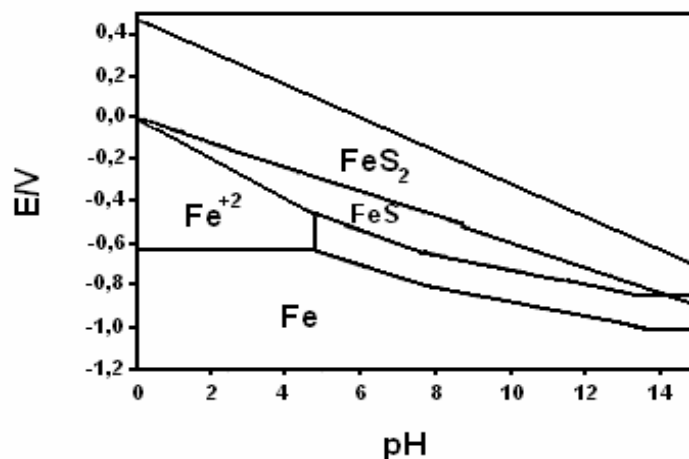


Figura 2.6 – Diagrama de Pourbaix simplificado de sulfetos de ferro. Figura adaptada (HEMMINGSEN e LIMA, 1998).

Segundo NEAL *et al.*, (2001) a formação do sulfeto de ferro pode ser dada de forma induzida pelo H<sub>2</sub>S gerado pelas BRS (*Desulfovibrio desulfuricans*), onde a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é dissolvida, como consequência os íons ferro livres reagem com o H<sub>2</sub>S formando o sulfeto de ferro. No crescimento das camadas de corrosão formadas pela adsorção do H<sub>2</sub>S na superfície do aço ocorre inicialmente a formação imediata da mackinawita (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) (SHOESMITH *et al.*, 1980).

Em sistemas dominados pelo H<sub>2</sub>S, mas com contaminação de CO<sub>2</sub> ( $\rho\text{CO}_2/\rho\text{H}_2\text{S} < 200$  ou 50), existe formação preferencial de um filme de sulfeto meta estável em relação ao FeCO<sub>3</sub> (siderita) provocando proteção para uma faixa de temperatura de 60 a 240°C. Neste caso inicialmente a mackinawita é formada, porém a medida que a concentração e a temperatura são elevadas esta transforma-se em outra fase de sulfeto denominada pirotita (Fe<sub>1-x</sub>S). Para temperaturas abaixo de 60°C e maiores que 240°C o H<sub>2</sub>S inibe a formação do FeCO<sub>3</sub> e o filme de FeS torna-se instável e poroso.

MISHRA (1997) estudou que a adição de uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S (1,65 Pa) em uma solução de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sob a pressão de 1 atm (0,1 MPa) pode reduzir a taxa de corrosão uniforme de 0,33 para 0,082 mm/ano. Este comportamento é causado pela formação do sulfeto de ferro (FeS ou FeS<sub>2</sub>, dependendo da pressão parcial de H<sub>2</sub>S [ $\rho\text{H}_2\text{S}$ ]), que aparentemente é mais protetora que o FeCO<sub>3</sub>.

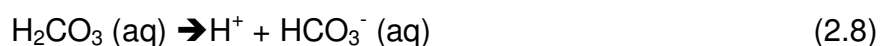
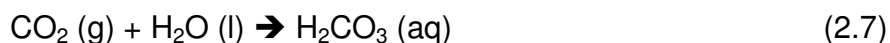
Em sistemas contendo pequenas concentrações de Fe<sup>2+</sup> pode ocorrer a formação do FeS que fica aderido a superfície do metal ocasionando um fenômeno de polarização da área anódica, retardando o processo corrosivo. Entretanto quando ocorre aumento na concentração do Fe<sup>2+</sup> há formação de sulfeto de ferro na forma de flocos onde os mesmos são não aderentes e o processo corrosivo é mais intenso, mesmo em situações em que existe o sulfeto de ferro (FeS) aderido, ele será removido se houver aumento nas concentrações de Fe<sup>2+</sup> com consequente formação de grandes quantidades de FeS na forma de flocos.

A presença de H<sub>2</sub>S e/ou sulfeto no meio corrosivo retarda a passagem do hidrogênio atômico para hidrogênio molecular, possibilitando entre outros a penetração do hidrogênio atômico no metal metálico ocasionando a formação do empolamento da superfície do metal.

### 2.2.3. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

A corrosão por CO<sub>2</sub> é freqüentemente encontrada na indústria de petróleo e gás natural e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até às instalações de processamento (ABAYARATHANA e NARAGHI, 2001; ALTOÉ, 1998; FILHO e ORAZEM, 2001; LINTER e BURSTEIN, 1999; FERREIRA, 2003). A perda de produção e os custos de reparo ocasionados pela corrosão do aço carbono em contato com gases úmidos e linhas com múltiplas fases tornam indispensável à adoção de técnicas adequadas de monitoramento da corrosão (ALTOÉ, 1998; MISHRA *et al.*, 1997; MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002; SILVA *et al.*, 2006).

O CO<sub>2</sub> se dissolve na água formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Equação 2.7), que é um ácido fraco, diprótico que é agressivo ao aço carbono. Ao entrar em contato com a água produz as espécies químicas: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) (Equação 2.8), H<sup>+</sup>(aq) e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>(aq) (Equação 2.9). 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).



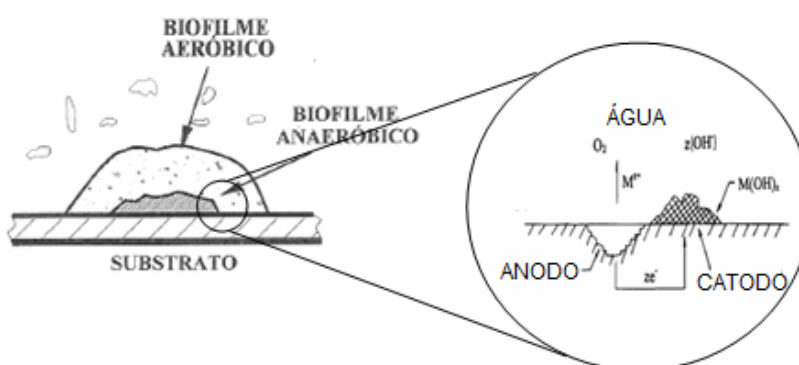
Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO<sub>2</sub>. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa para a superfície metálica se torna o fator de

controle da taxa de corrosão, antes da evolução catódica do hidrogênio (KINSELLA et al., 1998).

A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por  $\text{CO}_2$ . Camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial em até 3 vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo (KINSELLA et al., 1998). A corrosão por  $\text{CO}_2$  pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos dos materiais. Os métodos de prevenção incluem a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos (MISHRA *et al.*, 1997).

#### 2.2.4. Microorganismos

Segundo VIDELA (1995) a biocorrosão das superfícies metálicas deve-se a processos de natureza biológica e eletroquímica que ocorrem mediante a participação de microorganismos aderidos a superfície através biofilmes.



**Figura 2.7** – Mecanismo de corrosão induzida por microorganismos. Figura adaptada (VIDELA, 1995).



---

Os biofilmes modificam drasticamente as condições de interface metal/solução formando uma barreira de contato entre o metal do meio líquido circundante Figura 2.7. Os biofilmes podem ser considerados como uma matriz gelatinosa de material polimérico extracelular (MPE) de natureza polissacarídica, com elevado conteúdo de água, células microbianas e detritos de natureza inorgânica com composição variada (VIDELA, 1995).

Uma superfície metálica em contato com águas industriais ou naturais sofre uma série de trocas biológicas e inorgânicas que produzem o fouling e a corrosão respectivamente. A seqüência de trocas biológicas é devido à aderência irreversível de diferentes tipos de microorganismos sobre o metal, através da produção de MPE. Esta fixação de tipo irreversível resulta por fim na produção do biofilme. Isto é a seqüência de um processo de acumulação na interface metal/solução que não é necessariamente uniforme no tempo e nem no espaço (VIDELA, 1995).

Segundo DEXTER (1976) antes da colonização de uma superfície metálica por microorganismos adsorve-se um “filme acondicionante” de macromoléculas na interface. Este processo de adsorção espontânea modificando a mobilidade e distribuição de cargas elétricas na superfície metálica. A posterior adsorção de células microbianas e a sua atividade metabólica têm impacto sobre os processos eletroquímicos que podem ocorrer na interface metal/solução. As células aderidas crescem e reproduzem-se de forma exponencial até atingir o ápice formando colônias que consistem em zonas heterogêneas favorecendo a formação de zonas localizadas que atuam como anodos e catodos sobre a superfície do metal (DUQUETE, 1986).

## 2.3. Variáveis que Afetam o Processo Corrosivo em Dutos

### 2.3.1. pH

O pH é baseado no equilíbrio da reação da dissociação da água (Equação 2.10). Esta reação segundo KRITZER (2004) possui caráter endotérmico. O valor de pH influencia a solubilidade dos produtos de corrosão onde após sua remoção a superfície é atacada ou quando ocorre elevação do mesmo ocorre precipitação de produtos de incrustação.



O pH da solução tem um papel importante na corrosão do aço carbono 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 nas taxa de corrosão (KERMANI e MORSHED, 2003).

#### 2.3.1.1. pH ácido ( $\text{pH} < 5$ )

Em pH baixo o mecanismo de corrosão depende da concentração de  $\text{H}^+$  e dos outros constituintes em solução. De forma geral, o aumento da corrosão com a diminuição do pH está relacionado a quebra da passividade em função da dissolução de óxidos ou hidróxidos formados na superfície metálica (ALTOÉ, 1998).

#### 2.3.1.2. pH Neutro ( $5 < \text{pH} < 9$ )

Nesta situação a influência do pH sobre a taxa de corrosão é bem menor que nas condições extremas. A reação de redução do  $\text{H}^+$  deixa de ser importante. A principal reação passa a ser a de redução do oxigênio em solução ( $\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ). Passa a haver a formação de filmes passivantes que protegem o metal, reduzindo as taxas de corrosão (ALTOÉ, 1998).

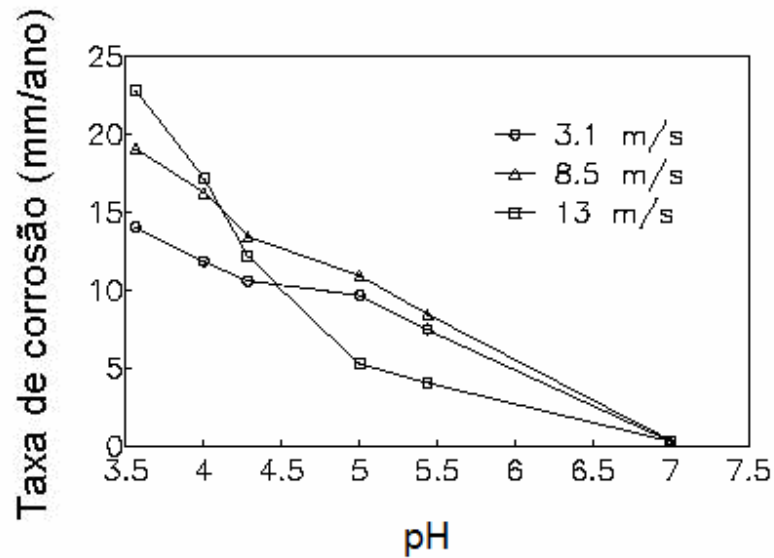
### 2.3.1.3. pH Básico ( $pH > 9$ )

O aumento do pH aumenta a taxa de corrosão para vários casos. Em geral, está relacionado a capacidade de dissolução de óxidos e hidróxidos do metal nessa situação. Um tipo de corrosão que aparece em pH elevados, função de determinados compostos alcalinos (NaOH) é a CST (corrosão sob tensão). O aço sofre CST em ambientes contendo NaOH com pH e temperaturas elevados (ALTOÉ, 1998).

Como exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do  $Fe^{+2}$  é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do  $Fe^{+2}$  é de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, que acelera o processo de precipitação do filme de  $FeCO_3$ . Para valores de  $pH > 5$ , a probabilidade de formação do filme é aumentada e pode contribuir para as menores taxas de corrosão observadas (KERMANI e MORSHED, 2003). Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da taxa de corrosão porque diminuem a quantidade de íons  $H^+$  disponíveis e diminuem a taxa de reação de redução do hidrogênio (NESIC e LUNDE, 1994).

Águas de produção utilizadas na re-injeção apresentam altos valores de pH devido a ação de ânions bicarbonato e acetato, uma provável redução de pH seria causada pelo aumento das pressões parciais de  $CO_2$  e/ou de  $H_2S$ . Estas condições favorecem a dissolução das incrustações a base de carbonato. No entanto, há um aumento da corrosividade, justificado pela solubilização dos óxidos formados em pH baixos Figura 2.8 (PREDICT, 2002).

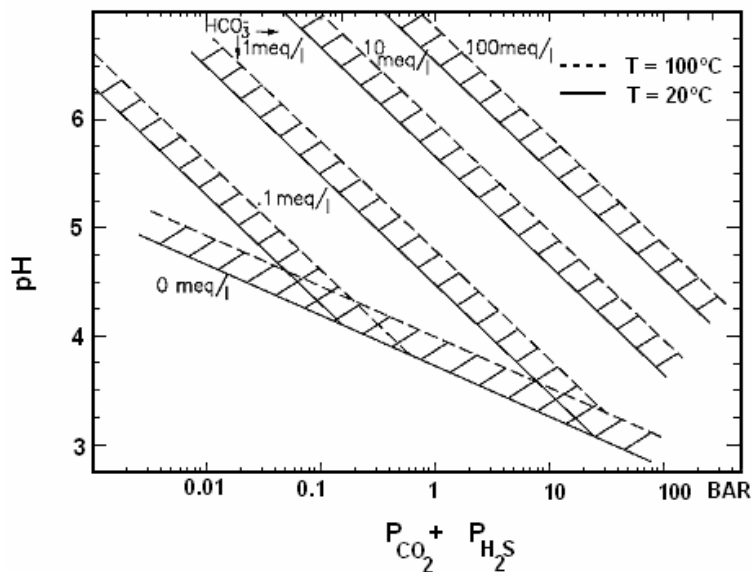
O pH representa um dos parâmetros mais críticos na determinação da corrosividade. Para ambientes que contêm  $CO_2$  e  $H_2S$  dissolvidos, o pH deve ser calculado com base nas pressões parciais desses gases, no teor de bicarbonato e na temperatura, conforme a Figura 2.9 a seguir (PREDICT, 2002). Em meios ricos com  $CO_2$  o aumento do pH contribui para a polarização de reação catódica e tendência à precipitação de filme com conseqüente redução de velocidade da dissolução anódica.



**Figura 2.8** – Taxa de corrosão em função do pH. Adaptada de PREDICT, (2002).

(WANG e ATRENS, 2003) demonstraram que gasodutos apresentaram vazamento em valores elevados de pH com corrosão da forma intergranular (SCC), onde a propagação ocorre ao longo do contorno de grão das fases ferrita/ferrita, com dissolução dos elementos de liga: [enxofre (S), fósforo (P), nitrogênio (N) e carbono (C)].

A concentração dos íons acetatos ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) é um parâmetro importante no cálculo de pH de saturação para produtos de incrustação como:  $\text{FeCO}_3$  (siderita),  $\text{FeS}$  (sulfeto de ferro) e  $\text{CaCO}_3$  (calcita). A presença do íon acetato aumenta o pH, diminuindo, desta forma, a corrosividade do meio. Em ambientes de produção o teor do íon acetato varia de 1 a 200 ppm (ALTOÉ, 1998).



**Figura 2.9** - Variação do pH *in situ* com H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Fonte: PREDICT, 2002.

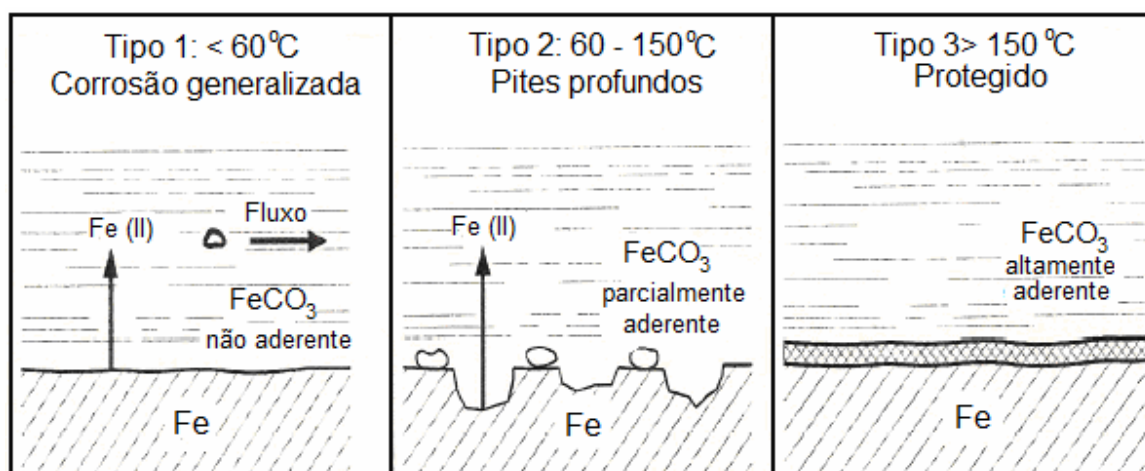
### 2.3.2. Temperatura

A temperatura de operação afeta fortemente a natureza, as características e a morfologia do filme protetor que combate os processos corrosivos, com conseqüente desestabilização das propriedades físico-químicas deste filme, que perde sua estabilidade termodinâmica. Neste caso, a elevação das taxas corrosivas ocorre em função da formação de poros ao longo da camada de filme e/ou dissolução de óxidos e hidróxidos de ferro (KRITZER *et al.*, 1999).

Com incremento da temperatura da água, todas as reações químicas são aceleradas, óxidos termodinamicamente instáveis são solúveis e óxidos estáveis são transformados mais rapidamente. O cálculo do diagrama de Pourbaix é termodinamicamente estável a certas condições de temperatura, com incremento de temperatura um novo diagrama deve ser construído. O aumento de temperatura sugere: a dissociação de ácidos, sais, bases e aumento na solubilidade dos gases oxigênio e nitrogênio, onde baixas concentrações desses gases na ordem de 10 ppm podem elevar as taxas de corrosão (KRITZER *et al.*, 1999).

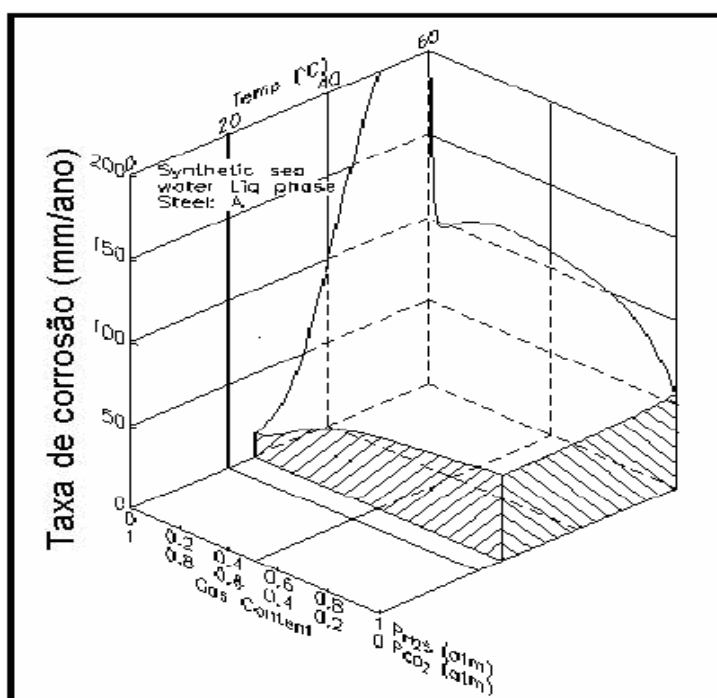
A temperatura de operação afeta significativamente a natureza, as características e a morfologia do filme que combate processos de corrosão causados pelo  $\text{CO}_2$ . No entanto, a solubilidade da siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) diminui em temperaturas acima de  $80^\circ\text{C}$ . A supersaturação do  $\text{FeCO}_3$  desencadeia a formação de um filme aderente e composto (MISHRA *et al.*, 1997), que é a resultante da precipitação deste composto (KERMANI e MORSHED, 2003).

De uma maneira geral, a elevação da temperatura acarreta aumento progressivo da taxa de corrosão. Temperaturas entre  $60\text{-}150^\circ\text{C}$  resultam na quebra do filme de  $\text{FeCO}_3$  e desencadeiam processo corrosivo incontrolável (Figura 2.10). O aumento na taxa de corrosão em baixas temperaturas é devido a um aumento na taxa de transferência de massa como um resultado do efeito de fluxo e da baixa taxa de formação de  $\text{FeCO}_3$ . Conseqüentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão a temperaturas maiores que  $150^\circ\text{C}$  (KERMANI e MORSHED, 2003).



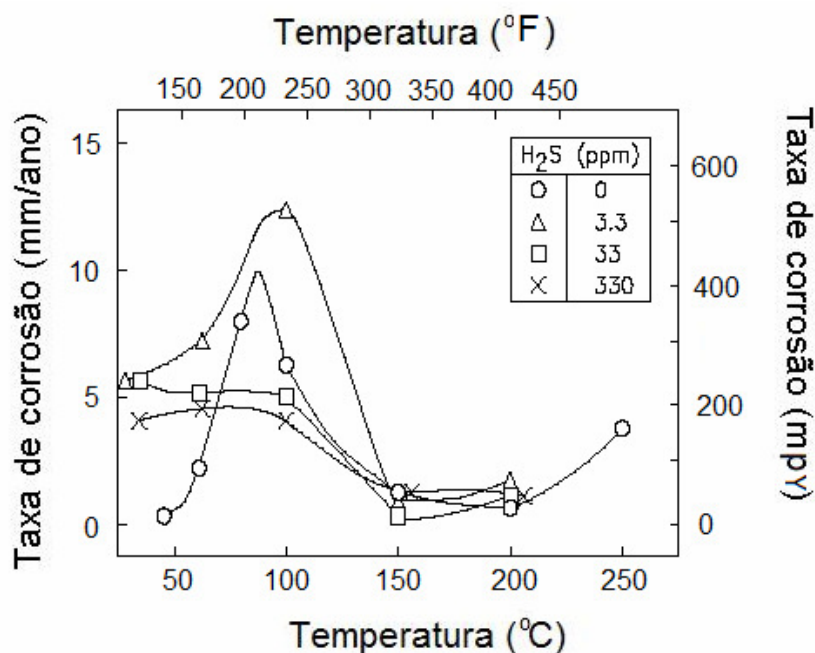
**Figura 2.10** – Morfologia dos filmes de  $\text{FeCO}_3$  com variação de temperatura. Fonte: FERREIRA, 1998.

A temperatura também tem impacto significativo sobre a corrosão nos sistemas  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , onde as taxas de corrosão resultam de uma combinação entre percentual de  $\text{CO}_2$  e elevação da temperatura (Figura 2.11). Uma vez que produtos de corrosão são formados ocorre uma redução significativa das taxas em função do filme de carbonato ser mais estável em altas temperaturas e proporciona uma maior proteção. A Figura 2.12 mostra que em sistema cuja temperatura seja superior a  $120^\circ\text{C}$  a taxa corrosiva independe da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  no sistema.



**Figura 2.11** – Efeito do percentual do gás e temperatura na taxa de corrosão. Fonte: PREDICT, 2002.

O filme de carbonato pode, todavia ser enfraquecido pela alta concentração de cloreto ou pode ser quebrado devido a alta velocidade do sistema. Em sistemas dominados pelo  $\text{H}_2\text{S}$ , devido ao fato de não existir em filmes de carbonato, o filme de  $\text{FeS}$  torna-se poroso e instável em temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$  apresentando corrosão do tipo localizada.



**Figura 2.12** – Efeito do H<sub>2</sub>S e temperatura na taxa de corrosão do ferro puro. Figura extraída PREDICT, (2002).

### 2.3.3. Velocidade de Escoamento

Em geral, a velocidade de escoamento provoca aumento da taxa corrosiva, já que pode remover filmes anticorrosivos responsáveis pelo retardamento do processo corrosivos. Adicionalmente, pode arrastar também maiores quantidades de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de escoamento for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e por conseguinte aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial (GENTIL, 2007).

Além de influenciar na composição dos produtos de corrosão formados, o efeito da velocidade sobre a corrosão interna de oleodutos pode ser resumido pelo efeito da velocidade sobre as reações de corrosão como exemplos:

- as baixas velocidades, a intermitência de bombeio ou condições estagnantes (vel. < 1,00 m/s) levam a taxas de corrosão generalizada,



relativamente baixas porém favorecem a formação de pites pela deposição de sólidos e/ou pelo crescimento bacteriano;

- as altas velocidades (vel. > 4,00 m/s) aceleram as reações controladas pela transferência de massa, promovem a remoção mecânica dos produtos de corrosão protetores, levando a taxas de corrosão elevadas;
- as velocidades extremamente altas (vel. > 10,00 m/s) reduzem a eficiência de inibidores de corrosão e podem provocar erosão, corrosão-erosão ou impigimento, principalmente quando estiverem presentes sólidos suspensos em altas concentrações e existir no sistemas excesso de curvas.

A molhabilidade da superfície interna do duto, em relação às fases presentes (água e óleo) também sofre influência da velocidade do fluxo, no que diz respeito ao regime de escoamento, que é definido pelo número de Reynolds (Re):

$$Re = (D \cdot \rho \cdot V) / \mu \quad 2.11$$

Onde: D (diâmetro interno do duto em m),  $\rho$  (massa específica do fluido bombeado nas condições de P e T do escoamento), V (velocidade de escoamento nas condições de P e T em m/s) e  $\mu$  (viscosidade do fluido nas condições de P e T do escoamento em Pa.s)

Nos dutos onde o regime de fluxo é laminar ( $Re < 2100$ ), haverá a separação água/óleo, o contato da água com a parede do duto e, dependendo do seu potencial corrosivo ocorre corrosão na geratriz inferior do duto. O tempo necessário para que ocorra esta separação é função da estabilidade da emulsão. Quando esta é do tipo água/óleo e ainda estável a corrosividade do fluido transportado tende a diminuir pois uma menor quantidade de água estará disponível para molhar a parede do duto. Quando o regime é intermitente, as chances da água se separar do óleo (durante as paradas de bombeio) são maiores e os riscos de ocorrência de corrosão na geratriz inferior do duto também aumentam. Para minimizar esta possibilidade, é importante que

o escoamento seja turbulento ( $Re > 2100$ ) o que, apesar de não garantir a formação da emulsão totalmente estável (depende do BSW e da interação água/óleo), pelo menos atenuará as chances de falha por corrosão interna (ALTÓE, 1998).

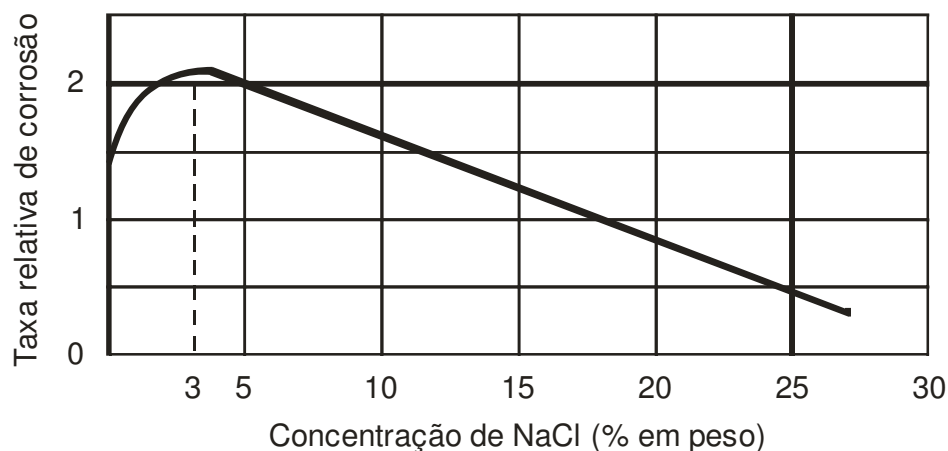
A velocidade de arraste da água em oleodutos também é um parâmetro que deve ser considerado na avaliação da corrosão interna. Isto porque existe uma vazão crítica acima da qual há arraste e remoção da água da parede do duto, reduzindo os problemas de corrosão interna. O modelo matemático para o cálculo desta vazão crítica foi desenvolvido por Wicks e Fraser, e considera as propriedades do fluido, tais como: viscosidade, massa específica e tensão interfacial água/óleo, além do diâmetro e velocidade de escoamento (ALTÓE, 1998).

#### 2.3.4. Sais dissolvidos

Os sais dissolvidos em água podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão, estão: cloreto de sódio, sulfato de sódio, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro.

O efeito do cloreto de sódio, na corrosão, deve-se ao fato desse sal ser um eletrólito forte, ocasionando, portanto, aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão (GENTIL, 2007). Os íons cloreto, de um modo geral, estão relacionados com a ocorrência de corrosão localizada. Não é, portanto, fora do comum a ocorrência de taxas de corrosão no aço carbono da ordem de 1 a 10 mm/ano, assim como a ocorrência de corrosão localizada, pites, em aços inoxidáveis, decorrentes da presença de cloretos (JOIA *et al.*, 2002).

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 a 3% de NaCl decrescendo em concentrações maiores de NaCl (Figura 2.13).



**Figura 2.13** - Efeito da concentração de cloreto de sódio na taxa de corrosão. Fonte: GENTIL, 2007.

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 concentrações elevadas de NaCl (GENTIL, 2007).

## 2.4. Termodinâmica para Metais em Equilíbrio

### 2.4.1. Potencial elétrico, Energia elétrica e Energia eletroquímica livre

Se alguns ou todos os constituintes de um sistema químico são eletricamente carregados, ou seja, possuem íons ou elétrons, isto significa que qualquer tentativa de redistribuição de cargas requererá a realização de trabalho, pois existe a necessidade de se manter o equilíbrio entre estas cargas. Estes constituintes não podem ficar em qualquer lugar do sistema. O trabalho realizado para se levar uma carga do "infinito", fora do sistema, a qualquer ponto no interior do sistema é chamado de "potencial elétrico",  $\Phi$ , deste ponto. Em geral, toda partícula carregada no sistema é caracterizada por uma "energia elétrica" e isto é igual ao produto de sua carga elétrica,  $q$ , e o potencial elétrico,  $\Phi$ , no ponto de sua localização no espaço. O trabalho requerido para mover a carga  $q$  entre dois pontos do sistema é definido como o produto desta carga

pela diferença de potencial elétrico entre o ponto inicial e final Equação 2.12 (WOLYNEC, 2003):

$$\Delta\Phi = (\Phi_{\text{PONTO INICIAL}} - \Phi_{\text{PONTO FINAL}}). \quad \text{O trabalho é, portanto, } q \Delta\Phi \quad 2.12$$

Todas as entidades químicas possuem energia livre  $G$ . Então, se uma entidade química está carregada eletricamente, ela também terá uma energia elétrica  $q\Phi$ , de modo que esta entidade química eletricamente carregada terá um total de energia equivalente à soma de sua energia livre química,  $G$ , e sua energia elétrica  $q\Phi$  :

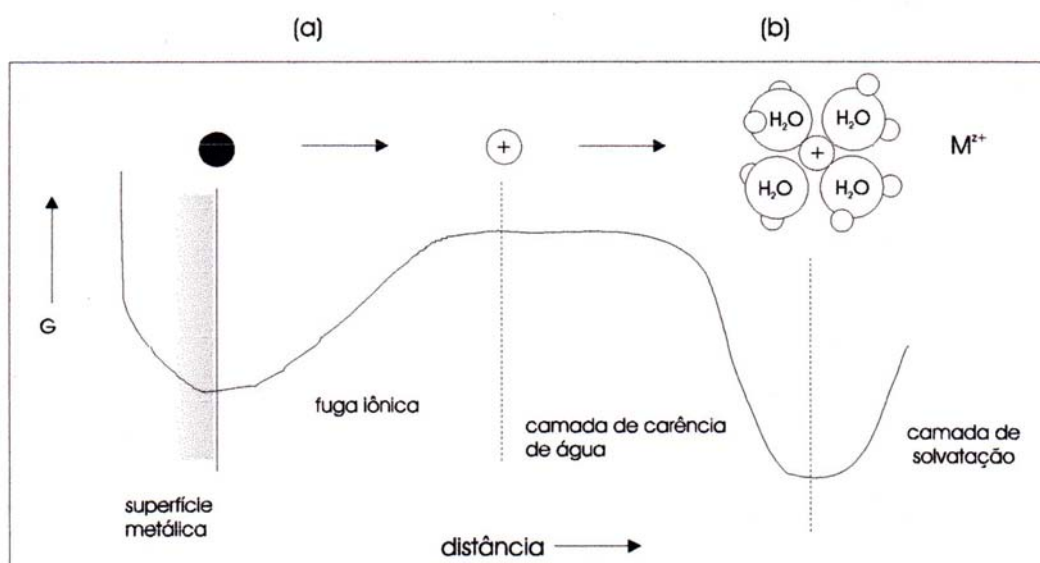
$$G_{\text{eq}} = G + q\Phi \quad 2.13$$

Onde  $G_{\text{eq}}$  (Equação 2.13) é a energia livre eletroquímica e  $G$  é a energia livre química.

A força motriz em uma reação química é a energia livre, posto que não ocorre nenhuma separação de cargas elétricas. Se a reação química produz ou elimina íons ou elétrons, a força motriz será a energia livre eletroquímica. A reação ocorrerá na direção à qual a variação de energia livre,  $\Delta G_{\text{eq}}$ , é negativa. No equilíbrio, quando um átomo está em um poço de energia baixa o bastante para que ele não queira sair, não há força motriz, pois não há necessidade de mudanças. Portanto, o  $\Delta G_{\text{eq}}$  é zero.

#### 2.4.2. Dissolução dos metais

Para que ocorra a dissolução dos metais é necessário energia disponível suficiente (em torno de 6 eV), será possível empurrar um átomo ou um íon (uma vez que alguns elétrons podem ficar retidos na nuvem eletrônica) para fora do seu "poço" de energia na superfície metálica, formando assim um metal iônico em equilíbrio com o íon,  $M^{Z+}$  (Figura 2.14.a). O metal, neste caso, será chamado de "metal iônico" pois possui um excesso de carga negativa. Este metal iônico, pela necessidade de equilíbrio de cargas, exercerá forte ação restauradora sobre o íon  $M^{Z+}$  (WOLYNEC, 2003).

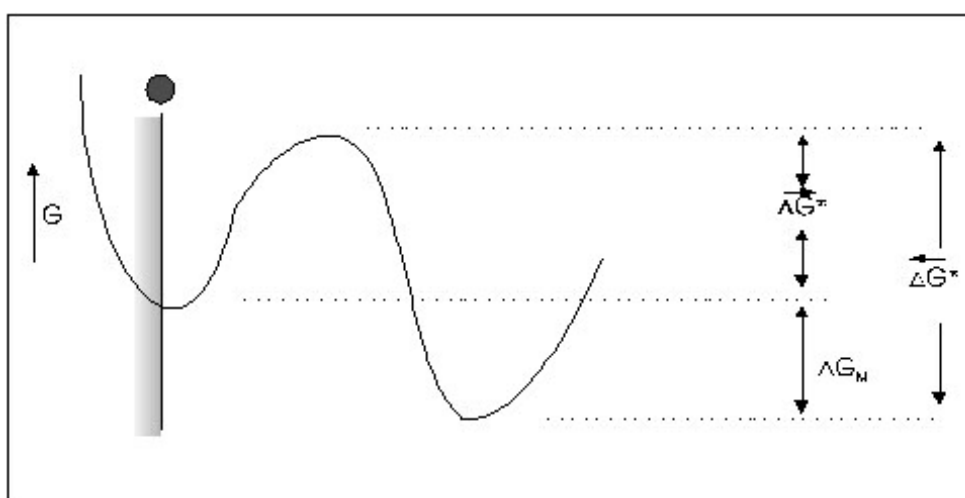


**Figura 2.14** - Energia livre para íons metálicos: (a) fuga da superfície metálica; (b) solvatação. Fonte: WOLYNEC, 2003.

Entretanto, se o metal estiver imerso em um solvente polar, tal como a água, ao invés do vácuo, existirá um poço de energia livre, correspondente ao da superfície do metal, em algum ponto no seio da solução. Este segundo poço de energia corresponde ao estado no qual o íon metálico está cercado por uma gaiola de, geralmente, quatro ou seis moléculas de água. A região da solução em que isto ocorre é chamada de camada primária de solvatação (Figura 14.b), onde o aquo-íon  $M^{Z+}$  é visto solvatado por quatro moléculas de água. A camada de solvatação primária pode ser constituída por outras estruturas além das moléculas de água. Estas podem ser, por exemplo, íons complexos ou moléculas, tais como hidroxila ou amônia. Tais estruturas são chamadas de ligantes. Na maioria das soluções aquosas, as moléculas ligantes de água estão dispostas em uma direção particular ao redor do íon metálico. Desta maneira, elas tendem a circular as moléculas vizinhas de água do intenso campo elétrico do íon metálico, e assim prover o íon com um ambiente o mais similar possível com o existente na superfície metálica. Desta maneira, os poços de energia podem estar muito próximos. Assim, a energia requerida para um íon ir para a solução não precisa ser tão alta quanto 6 eV,

sendo suficiente uma energia térmica em torno de 0,5 eV para que alcance um novo poço de energia promovido pelas moléculas de água (WOLYNEC, 2003).

Chamaremos de  $\Delta G^*$ , a energia de ativação para a dissolução. Para ocorrer o retorno ao estado metálico é necessária uma energia de ativação,  $\Delta G^*$ , muito maior, pois o estado solvatado do íon lhe permite uma condição de variação de energia livre,  $\Delta G_M$ , mais negativa (Figura 2.15).



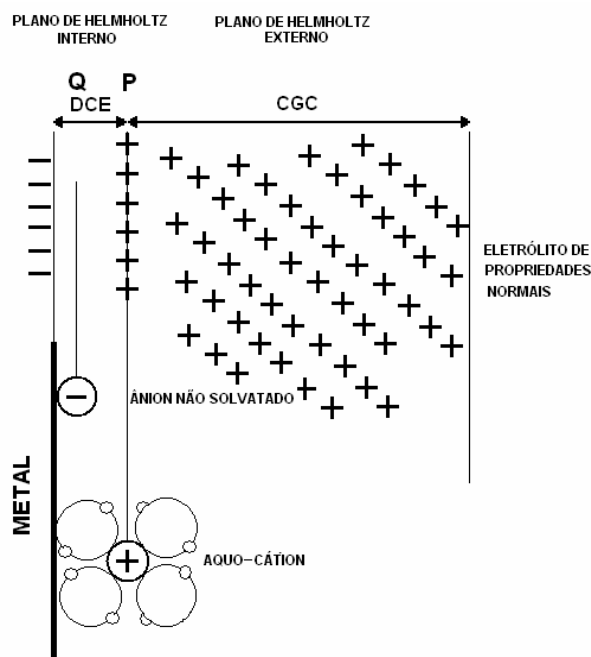
**Figura 2.15** - Energia livre para a fuga direta de um íon para a solução aquosa.

### 2.4.3. Dupla camada elétrica

O processo de corrosão do metal e a adsorção de espécies químicas (inibidores, anions, etc) sobre a superfície deste, está intimamente ligado com o comportamento da dupla camada elétrica (CYTED, 1994).

A dupla camada elétrica (DCE) metal/solução (Figura 2.16) pode ser considerada como a associação de duas camadas: uma camada externa difusa e uma camada interna. A camada difusa consiste de uma atmosfera iônica em que os íons de mesma carga está acima da sua concentração normal em relação aos íons de cargas opostas. Considera-se que os íons adsorvidos formam uma monocamada com seus

centros no plano interno de Helmholtz. Pode existir na interface uma camada fina geralmente monomolecular de moléculas de água que podem ou não estar orientadas (CYTED, 1994).

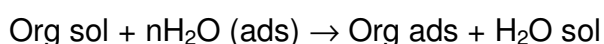


**Figura 2.16** – Estrutura da DCE. Q, plano interno de Helmholtz, o plano externo de Helmholtz e CGC, camada de Gouy-Chapman. Figura adaptada NETO (2004).

Quando um metal (M) se dissolve para formar aquo-íons ( $M^{Z+}$ ) ocorre uma gradativa separação das cargas elétricas: o metal carregado negativamente e a solução aquosa carregada positivamente. Estas cargas tendem a se alinhar uma em relação a outra formando planos que se assemelha a um capacitor eletrônico, e de uma camada difusa, conhecida com camada de Gouy-Chapman (CGC), na qual os íons se espalham por uma distancia de aproximadamente de um micron ( $1 \mu\text{m}$ ). O plano P, saturado com íons metálicos é chamado de plano de Helmholtz externo. Enquanto o plano Q que forma a região em que os íons não solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como: grau de agitação da solução, outros íons além de ( $M^{Z+}$ ) e suas concentrações.

Deveríamos esperar que a dissolução do metal só ocorresse até que o campo elétrico da DCE inibisse a chegada de novos íons. Quando este estado de equilíbrio é alcançado, freqüentemente bem menor que 1 número de íons dissolvidos é empurrado para fora da DCE.

A interface metal/solução influencia as reações de transferência de carga, devido à presença de uma dupla camada elétrica na interface. A interação de íons ou moléculas neutras da dupla camada elétrica altera suas propriedades de estrutura. As moléculas de água adsorvidas estão envolvidas em uma série de processos de adsorção. A adsorção de moléculas orgânicas na interface solução/metal ocorre através da seguinte reação (CYTED, 1994):



Onde  $n$  depende da relação entre os volumes das moléculas, das substâncias orgânicas e das moléculas de água. As  $n$  moléculas de água são removidas da superfície do metal por cada molécula de inibidor adsorvida, adota-se  $n$  como independente do grau de cobertura ou carga do eletrodo. Se a interação entre a superfície do metal e o inibidor é mais forte que a interação metal/água, então ocorrerá a adsorção do inibidor (CYTED, 1994).

#### 2.4.4. Formas de adsorção sobre a superfície metálica

CYTED (1994) citam o trabalho de FOROULIS, (1980) que discute os principais tipos de adsorção observados na inibição da corrosão por compostos orgânicos.

##### *2.4.4.1. Adsorção eletrostática*

A adsorção eletrostática resulta da interação de cargas elétricas (interação coulombiana) entre o campo elétrico da camada externa de Helmholtz e a carga elétrica de certas moléculas do inibidor. As cargas das moléculas orgânicas desempenham um importante papel na inibição do metal. Em geral a extensão e intensidade deste tipo de



---

adsorção dependem da magnitude e sinal do potencial na camada externa de Helmholtz e a concentração do inibidor (CYTED, 1994).

As propriedades elétricas das moléculas orgânicas determinam a polaridade e a magnitude da adsorção, disto dependendo a adsorção o não do inibidor. Os efeitos do ânion ácido (por exemplo cloretos) modificam o potencial na interface do metal/solução. Os efeitos de cadeia lateral sobre a extremidade ativa do inibidor, seja localizando ou deslocando a carga nesta extremidade ou introduzindo efeitos de histerese que minimize a interação inibidor interface metal/solução (CYTED, 1994).

#### *2.4.4.2. Quimissorção*

A quimissorção de uma molécula de inibidor imersa em uma solução corrosiva envolve o deslocamento de uma molécula de água da superfície do metal, compartilhando ou transferindo a carga através de um átomo de ancoragem (por exemplo, N, S e etc) (CYTED, 1994). A quimissorção depende: da natureza do metal; da estrutura molecular do inibidor e da natureza do átomo de ancoragem.

A quimissorção se caracteriza por ser: um processo relativamente lento; um processo de alta energia de ativação (depende da temperatura) e por envolver transferência e compartilhamento de carga. A quimissorção esta relacionada com a capacidade de formação de ligações covalentes dativas entre o átomo de ancoragem do inibidor e os orbitais disponíveis na rede cristalina do metal. Pode-se estabelecer reações de competição entre os anions ácidos (ex: cloretos) e o inibidor, pelos sítios ativos da superfície metálica (CYTED, 1994).

### **2.5. Inibidores de Corrosão**

Os inibidores de corrosão são substancias químicas que adicionadas ao meio corrosivo têm como objetivo: inibir ou impedir o desenvolvimento das reações anticorrosivas sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão são baseados nas técnicas de proteção, ou seja, são formadores de barreira na superfície do material ou alterando o meio corrosivo

tornando-o menos agressivo. O desempenho destas formulações depende de vários fatores tais como: pH, peso molecular, temperatura de operação, pressão, velocidade de escoamento, teor de contaminantes e etc (CYTED, 1994).

Na indústria petrolífera, os inibidores são usados em grande escala, pois permitem o emprego de material metálico de construção mais barata, diminuindo o custo do equipamento. Assim, os tubos de aço com 9 % de Ni, usados nos poços de extração de óleo cru, são substituídos pelos de aço-carbono, que são mais baratos, quando são injetados inibidores no líquido. Nos poços de petróleo, a corrosão das hastes, bombas e tubulações podem ser diminuídas pela adição de inibidores no óleo e na água, sendo usadas formulações à base de aminas graxas, ácidos graxos, imidazolinias, sais quaternários de amônio, etc (GENTIL, 2007).

Segundo TRABANELLI (1989), a ciência da inibição esta baseada no conhecimento do sistema, Metal/Eletrólito/Inibidor, sendo neste sentido necessário analisar cada um dos elementos envolvidos no processo de inibição

#### 2.5.1. Reações químicas do processo de corrosão e natureza do meio corrosivo

Durante as reações espontâneas da corrosão do ferro em soluções ácidas na ausência de agentes despolarizantes, a dissolução anódica do ferro pode ser expressa como mostrado na Equação 2.14.



Que é acompanhada simultaneamente pela redução do  $\text{H}_2$  segundo a Equação 2.15.



A taxa de corrosão do processo esta controlada pela reação particular do eletrodo que corresponde a etapa mais lenta da reação. A corrosão do ferro ou do aço carbono, não inibidor em solução acida com  $\text{pH} < 3$ , é geralmente controlada pela reação catódica, neste caso a evolução do hidrogênio. A reação global da corrosão é determinada pela descarga de prótons (VILORIA e VERA, 1989).

Em soluções ácidas inibidas, a taxa de corrosão pode ser controlada através das reações anódicas ou catódicas, dependendo da natureza do inibidor e a composição da solução corrosiva. Independentemente do controle anódico ou catódico, a velocidade limite é um processo de transferência de carga, a qual consiste fundamentalmente na descarga do próton na interface metal/solução, sendo esta etapa o passo limitante da reação da corrosão (VILORIA e VERA, 1989).

A reação catódica depende do pH, da natureza e concentração dos ânions ácidos. Para pH entre 4 e 12 a corrosão evolui sob controle catódico, mas a reação predominante é a difusão do oxigênio e sua subsequente redução na interface metal/solução. A corrosão dos metais em soluções próximas a neutralidade conduz a formação de produtos de baixa solubilidade, tais como óxidos, hidróxidos ou sais. O processo catódico é a redução do oxigênio. Nesta situação a ação do inibidor é exercida sobre a superfície de oxido que recobre o metal mantendo ou incrementando as características protetoras da camada ou película (CYTED, 1994).

### 2.5.2. Classificação dos inibidores de corrosão

Atualmente não existe uma classificação que possa se chamar de universal para os inibidores de corrosão. Segundo CYTED (1994), a única classificação que não deixa duvidas seria agrupar os inibidores em anódicos (aqueles que inibem as reações anódicas) e catódicos (aqueles que inibem as reações catódicas). Do ponto de vista prático os inibidores de corrosão são classificados em: adsorção, catódicos, desaeradores, oxidantes e fase de vapor. Os inibidores catódicos e anódicos são substancias que adicionadas ao meio corrosivo formam barreiras, respectivamente, nas áreas catódicas e anódicas impedindo ou retardando as reações eletroquímicas.

---

Cromatos, polifosfatos, polifosfonatos, silicatos, nitritos e molibdatos são substâncias inorgânicas que atuam como inibidores anódicos, enquanto sais de zinco e de estanho agem como inibidores catódicos CYTED (1994).

Os inibidores de barreira ou formadores de filme segundo são substâncias orgânicas que adicionadas ao meio corrosivo formam um filme sobre a superfície metálica seja pelos mecanismos de adsorção ou quimissorção CYTED (1994).

Existem vários métodos para a classificação dos inibidores onde as classificações baseiam-se nas suas características estruturais ou na sua forma de ação. Segundo LORENTZ e FISCHER (1969) os inibidores são relacionados de acordo com sua natureza química, modo de ação e aplicação. E de acordo com o mecanismo de adsorção específico: Inibição em interface e Inibição entre as fases.

Devido à importância tecnológica do ferro e suas ligas, há um grande interesse em descobrir novas camadas de superfície para melhorar a sua proteção contra o processo de corrosão (LEHR e SAIDMAN, 2007).

A indústria do Petróleo utiliza inibidores desde a etapa de extração do petróleo cru até o seu refino. Nos processos de produção do petróleo cru são usados fluidos de acidificação, que contém HCl e misturas de HCl, HF ou ácidos orgânicos. Estes ácidos fortes possuem características altamente corrosivas, mesmo para aço inoxidável. Logo, ocorre a necessidade do uso de inibidores de corrosão para proteção dos materiais (MAINIER e MARQUES, 1989; GUIMARÃES et al, 1989).

Os inibidores são selecionados de acordo com o ácido empregado e dos diferentes materiais. Existem trabalhos na literatura que indicam as substâncias orgânicas que contém pelo menos um átomo de nitrogênio, enxofre ou oxigênio, são eficazes inibidores NACE, (1999).

Com o intuito de se obter tratamentos mais eficientes e econômicos, são realizados estudos onde se misturam inibidores anódicos e catódicos para obtenção de efeito sinérgico. Em sistemas de refrigeração, as misturas mais empregadas são: polifosfato-fosfonato-zinco, fosfonato zinco-azóis e fosfino carboxílico-fosfonato-zinco-azóis (CYTED, 1994).

Para ser eficaz, um inibidor tem também que deslocar água da superfície do metal, interagir com locais de reação anódica ou catódica para retardar a reação de corrosão, e prevenir transporte de água e espécie de corrosão ativa na superfície. Inibidores que reduzem a corrosão em materiais metálicos, podem ser divididos em quatro tipos: (i) inibidores inorgânicos, (ii) inibidores orgânicos, (iii) inibidores de tensoativos e (iv) inibidores de materiais misturados (TIZPAR e GHASEMI, 2006).

Os autores TAMILSELVE e RAJESWARI (2003), relatam em seu trabalho que a eficiência da inibição sempre depende do número de centros de adsorção ativos que uma molécula de inibidor pode ter, e a densidade de carga, tamanho molecular, modo de adsorção, e sua capacidade para formar complexos metálicos.

O desempenho de um inibidor pode ser medido pela eficiência em reduzir a taxa de corrosão. Pode ser expressa como penetração por tempo de exposição (mm/a, milímetro por ano ou mpy, milésimo de polegada por ano) ou pela massa perdida por unidade de área (mdd, ou seja, mg/dm<sup>2</sup>/dia). O cálculo efetuado para se ter a eficiência, E, do inibidor é apresentado abaixo (Equação 2.16):

$$E = ((T_0 - T_i) \times 100\%) / T_0 \quad 2.16$$

Onde: E (eficiência do inibidor em porcentagem), T<sub>0</sub> (taxa de corrosão sem inibidor) e T<sub>i</sub> (taxa de corrosão com inibidor)

#### *2.5.2.1. Inibidores a base de produtos naturais*

Os efeitos tóxicos nos inibidores sintéticos de corrosão se tornaram motivação para se utilizar extratos vegetais. A sua utilização dar-se-ia em virtude por se tratar de uma solução ambientalmente aceitável e sua fonte é renovável. Os extratos vegetais são vistos com uma fonte riquíssima de compostos químicos que podem ser extraídos por procedimentos simples com baixo custo. Entretanto o efeito sinérgico muitas vezes é obtido quando ocorrem misturas de inibidores aumentando sua eficiência de inibição, várias investigações foram realizadas usando extratos vegetais.

EL HOSARY e SALEH, (1993) estudaram a corrosão e inibição de alumínio e zinco em 2N de HCl utilizando extrato natural de *Hibiscus subdarifa*. A inibição da corrosão de aço, alumínio e cobre em meio com HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido cítrico por melão também foi estudado pelos autores e foram obtidas eficiências de 83 % e 13 % respectivamente com 0,75 % de melasso.

AVWIRI e IGHO (2003) estudaram a ação da inibição das ligas de alumínio em meio com HCl sobre a ação da *V. amygdalina*. As concentrações de HNO<sub>3</sub> estudadas foram de 0,2 a 0,4 g/L a 29 °C onde obteve-se excelentes efeitos de inibição.

A inibição do extrato da *Zenthoxylum alatum* foi conseguida para o aço em meio com ácido ortofosfórico a 20 %, 50 % e 80 %. Sendo investigada pelas técnicas de perda de massa e espectroscopia de impedância eletroquímica, onde apresentaram eficiência de 88% em meio com 20 % de ácido fosfórico.

RAJA e SETHURAMAN (2008), mostraram que os inibidores a base de extratos de plantas são normalmente compostos por alcalóides e outras bases de nitrogênio orgânico, bem como carboidratos, proteínas e seus produtos de hidrólise ácida. Os resultados encontrados mostram que a maioria dos inibidores orgânicos age na interface metal/solução. Onde este fenômeno ocorre:

- (i) Atração eletrostática entre as cargas da superfície metálica e cargas dos inibidores;

- (ii) Dipolo existente entre a interação entre os pares de elétrons do inibidor e metal;
- (iii) Interação com os elétrons pi ( $\pi$ ) com o metal;
- (iv) Ou combinação de todos os efeitos acima.

O processo de adsorção depende das características eletroquímicas do inibidor, natureza da superfície, temperatura e pressão da reação, efeito histérico, adsorção em multicamadas e etc.

## 2.6. Tensoativos

Segundo (LIMA et al., 2003; BRAGATO et al., 2002; FORMARIZ et al., 2005) as microemulsões são sistemas água, óleo e moléculas anfifílicas que formam uma única solução líquida termodinamicamente estável e opticamente isotrópica. As características químicas de moléculas tensoativas podem ser favoráveis à formação de microemulsões, promovendo a íntima dispersão entre uma fase orgânica e uma fase aquosa imiscíveis. As microemulsões assim formadas são sistemas: monofásicos dispersos, macroscopicamente estáveis, termodinamicamente estáveis e opticamente transparentes. Algumas vezes, dependendo do sistema, cotensoativos podem ser adicionados para facilitar a estabilização de uma microemulsão. Álcoois e aminas de cadeia curta são exemplos comuns. Eles exercem funções tais como: reduzir as tensões superficiais a níveis muito baixos, promover interações variadas na camada interfacial e melhorar a fluidez do filme interfacial.

Recentemente muitos tensoativos e seus derivados foram usados na inibição da corrosão do ferro e aço em meio ácido, onde em todos os casos independente do meio corrosivo a eficiência aumenta com a concentração do tensoativos no meio, atingindo um máximo sempre próximo à concentração micelar crítica (CMC) (LUO *et al.*, 1998), (EL ALCHOURI *et al.*, 2001).

Segundo estudos realizados por LOPES (2003), aplicou sistemas microemulsionados em escala laboratorial a base de aminas para remoção do H<sub>2</sub>S, onde a vantagem do uso deste sistema esta no fato de que a microemulsão ira permitir

---

sempre um melhor gradiente entre a concentração do produto reação num dado instante e a concentração de equilíbrio, quando comparado ao sistema convencional.

Os tensoativos têm um amplo campo de aplicação, como por exemplo: inibidores de corrosão e na indústria de petróleo, bem como nas áreas biológica, farmacológica (nanoformulações do tipo microemulsão), cosmética, têxtil (ROSSI *et al.*, 2006), entre outras.

Os tensoativos, devido ao seu poder de se adsorver em superfícies metálicas, vem sendo bastante utilizados com inibidores de corrosão para a superfície do aço, de maneira direta onde o tensoativo é adicionado ao meio ou de forma de emulsão, mas não vem sendo explorado em forma de microemulsão (NETO, 2004).

O tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) vem se destacando nos mais variados tipos de aplicações. Este tensoativo foi estudado como removedor de compostos orgânico presente na água produzida de petróleo, utilizando a técnica de flotação (LIMA *et al.*, 2003). Foi aplicado também, como descontaminante de solo para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) através do método de extração (BRAGATO *et al.*, 2002) e ainda como, inibidor de corrosão (ROSSI *et al.*, 2007).

### 2.6.1. Classificação dos tensoativos

ROSSI *et al.*, (2006), apresentam uma classificação para os tensoativos as quais baseia-se na capacidade de se dissociar no meio. Os mesmos são divididos em: iônico (aniônico e catiônico), não-iônico ou zwitteriônicos:

#### 2.6.1.1. Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos aniônicos mais conhecidos são os alquil alcanoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos



vegetais, por reações de saponificação, sendo até o momento os mais estudados e compreendidos com relação à sua estrutura e função. Na classe dos tensoativos catiônicos, destacam-se sais de amônio quaternários (solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino, proporcionando aumento de viscosidade e ação bactericida) e aminas de cadeias longas (utilizadas como óleos lubrificantes, como inibidores de corrosão em superfícies metálicas e como coletores de flotação na indústria de minérios).

#### *2.6.1.2. Tensoativos não-iônicos*

Os tensoativos não-iônicos não fornecem íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Como exemplos pode-se destacar o nonilfenol etoxilado, álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicoletoxilado.

#### *2.6.1.3. Tensoativos Zwitteriônicos*

Os tensoativos zwitteriônicos, em condições normais, contêm tanto carga aniônica quanto catiônica e são citados como tensoativos anfóteros. No entanto, este termo não pode ser utilizado como sinônimo de zwitteriônico, já que um tensoativo anfótero é aquele que, dependendo do pH, pode ser aniônico (pH entre 9 e 10) ou catiônico (pH de 4 a 9), ou zwitteriônico. Portanto, pode-se dizer que são compostos cujas moléculas contêm ambos os tipos de grupos: o ácido e o básico. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante. Como exemplo, pode-se citar betaínas e aminoácidos como os principais tensoativos representantes desta classe.

## **2.7. Sistemas Microemulsionados**

Microemulsões são sistemas óticamente isotrópicos, transparentes e termodinamicamente estáveis, formados pela dispersão de microgotículas de um líquido imiscível em um meio contínuo, estabilizados por uma membrana interfacial formada por uma combinação de moléculas de tensoativo e cotensoativo (BRAGATO *et al.*,

---

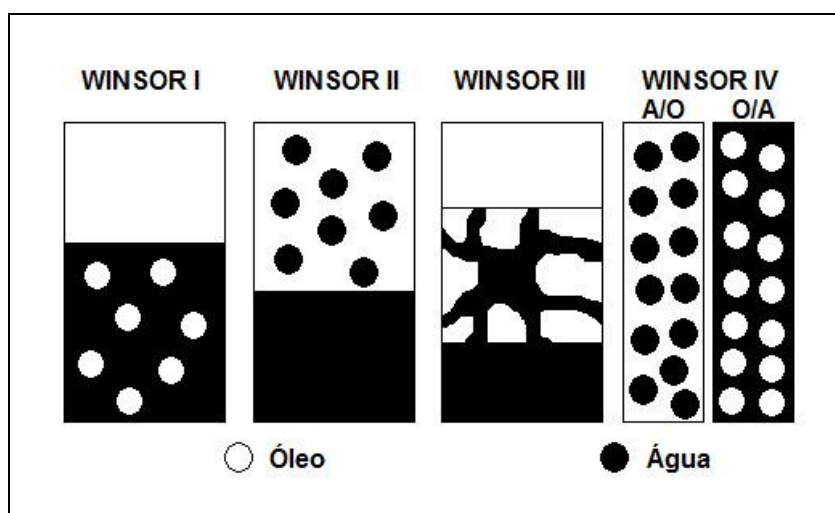
2002; LIMA *et al.*, 2003;). Entretanto, a possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo. A mistura de tensoativos com balanço hidrófilo-lipófilo (BHL) adequado proporciona a condição máxima de solubilização do óleo e da água. Assim, a formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água, óleo e, quando necessário, o co-tensoativo, sendo que a orientação para sistemas óleo-água (O/A) ou água-óleo (A/O) é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo e do óleo, da relação entre as proporções tensoativo/cotenoativo e entre as proporções água/óleo. A principal característica desses sistemas é formar uma emulsão muito fina por homogeneização suave com fase aquosa, cujas dimensões das gotículas da fase interna são da ordem de nanômetros.

A distinção essencial entre emulsão e microemulsão é a estabilidade e o tamanho das partículas. A emulsão é cineticamente estável, enquanto que a microemulsão é termodinamicamente estável. A estabilidade termodinâmica de uma microemulsão pode ser influenciada pela adição de sal, outros aditivos, temperatura ou pressão.

Microemulsões podem ser preparadas pela adição controlada de álcoois de cadeias carbônicas pequenas (butanol, pentanol e hexanol) à emulsões leitosas para produzir soluções transparentes, incluindo dispersões de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), em dispersões coloidais nanométricas (~100 nm). Nesse caso, os álcoois são chamados co-tensoativos. Eles baixam a tensão interfacial entre óleo e água o suficiente para formar quase espontaneamente o sistema microheterogêneo. A miscibilidade de óleo, água e anfifila (tensoativo mais cotenoativo) dependem da composição global do sistema específico. O diagrama de fase ternário e quaternário pode descrever equilíbrio das fases, e é essencial no estudo de microemulsão (PAUL e MOULIK, 2001).

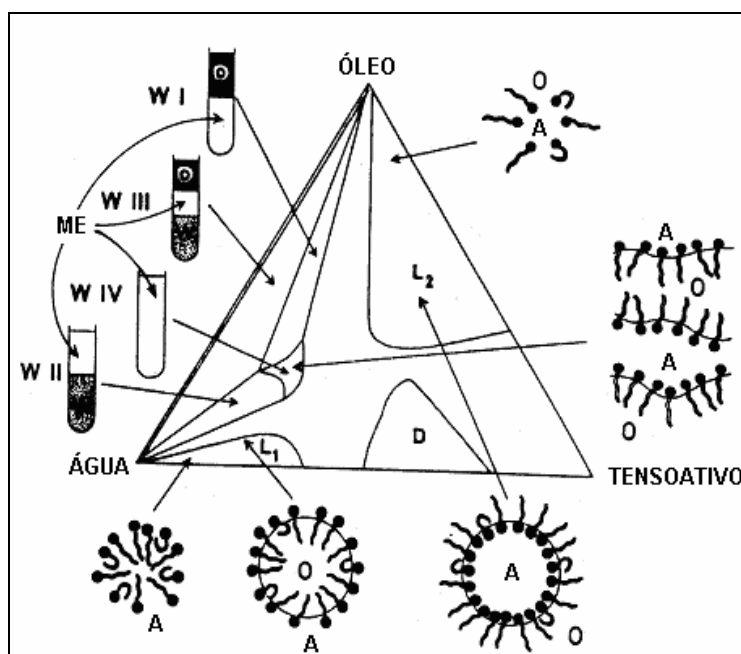
Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto Winsor em 1948. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas: 1) *Winsor I*- É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima; 2) *Winsor II*- Representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa; 3) *Winsor III*- Existem três fases em equilíbrio, óleo, microemulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior; 4) *Winsor IV*- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico (FORMARIZ et al., 2005; PAUL e MOULIK, 2001). A Figura 2.17 mostra detalhes dos sistemas de Winsor.

As fases de Winsor IV não contêm nenhuma camada aquosa ou orgânica livres, toda a água e hidrocarboneto estão mutuamente solubilizados devido à ação dos agentes ativos de superfícies adicionados. Dependendo das proporções relativas e da natureza química de seus componentes, as fases de Winsor IV podem ser do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) (PEYRELASSE et al., 1982).



**Figura 2.17** - Representação da classificação de Winsor (adaptado de MOULIK e PAUL, 1998).

A natureza e estrutura do tensoativo, cotensoativo e óleo são fatores essenciais na formulação de sistemas microemulsionados. A construção de diagramas de fase pode ser uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as microemulsões existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes (FORMARIZ et al., 2005). Uma representação composta das características de sistema formando microemulsão, mencionadas acima, é descrita na Figura 2.18.



**Figura 2.18** – Esquema de um diagrama de fase ternário água/óleo/misturas de tensoativos representando a classificação de Winsor e prováveis estruturas internas.  $L_1$  é uma região de fase única de micelas normais ou microemulsão de óleo em água (O/A);  $L_2$  são micelas reversas ou microemulsão de água em óleo (A/O); D é a fase líquida cristalina lamelar anisotrópica. A microemulsão está representada por ME, o óleo por O e a água por A (adaptado de PAUL e MOULIK, 2001).

Microemulsões podem formar várias estruturas, tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso

---

de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo.

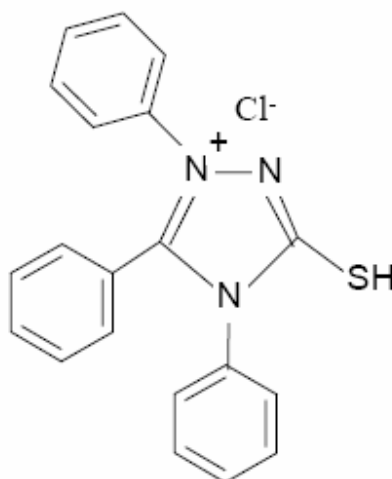
Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou estruturas bicontínuas. Nas microemulsões do tipo A/O, o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico. Já nas microemulsões do tipo O/A, o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico e ambas podem ser invertidas de A/O para O/A ou vice-versa ao variar as condições de composição. Em relação ao último tipo de sistema microemulsionado, os componentes hidrofílicos e lipofílicos formam microemulsão com estrutura bicontínua, com canais adjacentes alongados com gotículas na faixa de 1 a 100 nm, como uma rede de tubos aquosos em matriz oleosa ou rede de tubos oleosos em matriz aquosa, e contendo volumes relativos aproximadamente iguais entre a fase aquosa e oleosa (FORMARIZ *et al.*, 2005).

## 2.8. Compostos Heterociclos

Segundo MACIEL (1991), compostos mesoiônicos “são compostos que apresentam um anel heterociclo de 5 ou 6 membros que não pode ser representados satisfatoriamente por nenhuma estrutura covalente ou polar e possui um sexteto de elétrons  $\pi$  em associação com os átomos que compõem o anel. O anel suporta uma carga parcial positiva contrabalanceada por uma carga negativa localizada em um átomo ou grupo de átomos ligado covalentemente a esse anel” (CHEUNG *et al.*, 1992).

Inibidores heterociclos do tipo mesoiônicos bem como carbazidas foram avaliados como inibidores de corrosão em meio salino onde a análise de inibição à corrosão das substâncias nitrogenadas solubilizadas no sistema microemulsionado OCS-ME, pelo método de curvas de polarização linear em meio salino (NaCl 0,5 %) mostrou que tais compostos são muito eficazes na inibição à corrosão apresentando

eficiência superior a 90 % [DC-ME-OCS (92 %), TSC-ME-OCS (93 %) e MI-ME-OCS (94 %)] (ROSSI, 2007).



**Figura 2.19** – Estrutura química do 1,3,4-triazólio-2-tiolato. Fonte: ROSSI, 2008.

## 2.9. Técnicas de Monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de equipamentos e instalações com o objetivo de auxiliar na compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações a cerca do processo corrosivo.

### 2.9.1. Perda de massa

Os cupons de perda de massa são altamente usados pela indústria de produção de óleo e gás para ter acesso, de maneira bastante simples, às taxas de corrosão em linhas e equipamentos fabricados em aço carbono. A metodologia é relativamente barata e dados de longos períodos são obtidos, além de informações a respeito da morfologia de pites e depósitos.

Uma amostra do metal ou liga (cupom) é pesada e introduzida no processo. O tempo de exposição mínimo é função da área exposta do cupom que posteriormente é retirado do processo, limpo de todo o produto de corrosão e novamente pesado (ASTM G1-03). A perda de massa é convertida à uma perda de espessura total, ou taxa de

corrosão generalizada. Para obter a taxa de corrosão com cupons de perda de massa deve-se determinar a variação (perda) da massa do cupom e dividir pelo produto da densidade do metal, pela área total exposta (incluindo as bordas) e tempo de exposição. As áreas cobertas pelo suporte do cupom e isoladores devem ser excluídas. A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação 2.17 (MAGALHÃES e PIMENTA, 2003):

$$TC = \Delta m / (S \times t \times d) \quad 2.17$$

onde: TC é a taxa de corrosão (mm/ano),  $\Delta m$  é a perda de massa do cupom (g), S é a área da superfície do cupom exposta (mm<sup>2</sup>), t é o tempo de exposição do cupom (dias) e d é a densidade do material do cupom (g/cm<sup>3</sup>).

A NACE RP 0775 estabelece valores limite para as taxas obtidas atribuindo a eles um potencial corrosivo no fluido com base nos resultados de perda: potencial baixo (TC > 0,025 mm/ano), potencial moderado (0,025 ≤ TC ≤ 0,125 mm/ano) e severo (TC ≥ 0,125 mm/ano). Os valores acima de taxas de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada (punctiforme ou alveolar). Para os casos de corrosão localizada a NACE RP 0775 estabelece limites superiores: potencial baixo (TC > 0,13 mm/ano), potencial moderado (0,13 ≤ TC ≤ 0,20 mm/ano) e severo (TC ≥ 0,20 mm/ano).

### 2.9.2. Resistência a Polarização Linear (RPL)

A técnica de Resistência de Polarização Linear (LPR) é baseada em uma 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 conceitos mais básicos do que os equipamentos complexos que são utilizados em laboratórios.

O princípio fundamental desses equipamentos é a aplicação de uma pequena voltagem (ou polarização) à um eletrodo imerso em um eletrólito. A corrente necessária



para manter um deslocamento específico do potencial de repouso (potencial de corrosão), tipicamente 10 mV, está diretamente relacionada à corrosão na superfície do eletrodo imerso no eletrólito. Desse modo, medir essa corrente é também medir em qual velocidade a corrosão está ocorrendo na superfície do eletrodo.

Os instrumentos disponíveis comercialmente usam medidas de resistência de polarização linear para obter a resistência de polarização  $R_p$  e determinar a densidade de corrente de corrosão. A análise teórica da cinética mostra que uma aproximação pode ser usada para linearizar a inclinação ( $\Delta E / \Delta i$ ) da curva de polarização ( $E$  vs  $i$ ) no potencial de corrosão para obter  $R_p$  (Equação 2.18):

$$R_p = (\Delta E) / (\Delta i) \quad (2.18)$$

onde  $\Delta E$  é a polarização a partir do potencial de corrosão, ou sobrepotencial ( $E - E_{corr}$ ) (MAGALHÃES e PIMENTA 2003).

A resistência de polarização é então convertida em densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) (Equação 2.19) por meio da constante de Stern-Geary ( $B$ ) para a combinação metal/ambiente, em particular:

$$i_{corr} = B / R_p \quad (2.19)$$

onde a constante de Stern-Geary é uma combinação das inclinações de Tafel ( $b_a = \text{anódico}$  e  $b_c = \text{catódico}$ ) (Equação 2.20):

$$B = (b_a \times b_c) / \{2,303 \times (b_a + b_c)\} \quad (2.20)$$

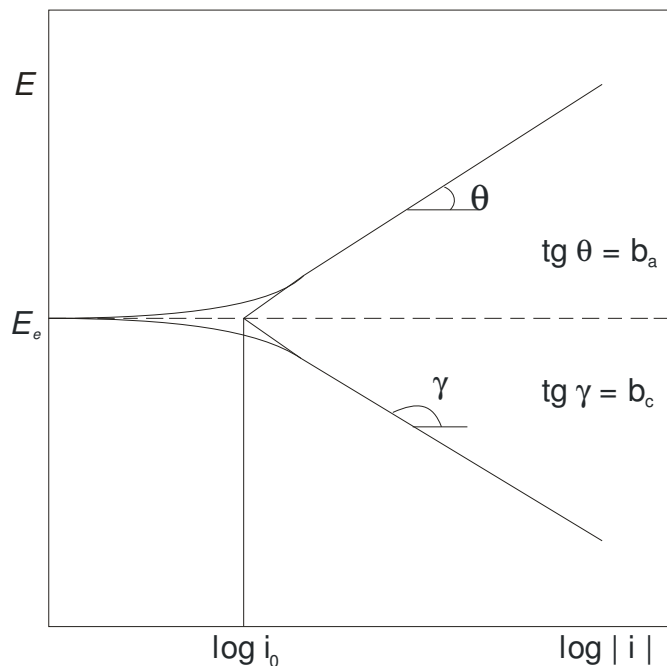
Os valores de  $b_a$  e  $b_c$  ou de  $B$  podem ser obtidos experimentalmente das extrapolações de Tafel (Figura 2.19), de publicações ou de análises harmônicas (WOLYNEC, 2003; MAGALHÃES e PIMENTA, 2003).

(FOFANO e PONTE, 2001) mostraram, com base nos resultados experimentais de seu trabalho, que para a determinação de taxas de corrosão utilizando técnicas eletroquímicas é fundamental a utilização do coeficiente de Stern-Geary, obtido das constantes de Tafel do sistema sob análise.

A densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) pode ser convertida em taxa de corrosão ( $TC$ ) pela lei de Faraday, caso o equivalente grama e a densidade do metal sejam conhecidos (WOLYNEC, 2003; MAGALHÃES e PIMENTA 2003):

$$TC = (K \times i_{corr} \times E_{qg})/D \quad 2.20$$

onde:  $TC$  é a taxa de corrosão (mm/ano),  $K$  é uma constante ( $3,27 \times 10^{-3}$  mm/ $\mu A$  cm ano),  $i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão ( $\mu A/cm^2$ ),  $E_{qg}$  é o equivalente grama (g) e  $d$  é a densidade do material ( $g/cm^3$ ).



**Figura 2.20** – Curvas de Tafel com extrapolações (adaptado de WOLYNEC, 2003).

O método de LPR é aplicável para obtenção de taxas de corrosão uniformes e é particularmente útil para comparação de inibidores e aços em sistemas com CO<sub>2</sub> (TAVORA, 2007).

Quando a técnica for utilizada para avaliar o tempo de vida dos equipamentos, recomenda-se correlacionar seus resultados aos de perda de massa. No entanto, para a avaliação da mudança de processos, onde o valor absoluto da taxa de corrosão é menos crítico que a mudança em seu valor relativo, a LPR é bastante útil (MAGALHÃES e PIMENTA, 2003).

---

**CAPÍTULO 03**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

---

### 3.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Obtenção do mesoiônico

Inibidor de corrosão: o composto mesoiônico 1,3,4-triazólio-2-tiolato, foi sintetizado de acordo com metodologia previamente publicada (SANTOS *et al.*, 2000; MACIEL *et al.*, 1998; 1991; ECHEVARRIA *et al.*, 1995).

#### 3.2. Preparação e caracterização do OCS

O óleo escolhido para o teste foi o óleo de coco, por ser produto regional, de fácil obtenção. Foram determinados os seus índices oleoquímicos (índices de saponificação, iodo e acidez). A caracterização dos parâmetros: Índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação do óleo de coco foi realizada por (RAMALHO, 2008).

O OCS (óleo de coco saponificado) foi preparado segundo metodologia descrita por (ROSSI *et al.*, 2007) a qual o óleo de coco foi adicionado com álcool etílico e hidróxido de sódio (NaOH) sob aquecimento e posteriormente colocado para evaporar.

#### 3.3. Determinação das Regiões de Winsor

O procedimento utilizado para se obter a região de microemulsão, bem como todas as regiões de Winsor no diagrama pseudoternário, para os vários sistemas estudados, baseia-se no método que envolve a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa (cotensoativo + tensoativo) nas fases aquosa (FA) e oleosa (FO), por meio de titulações mássicas (ROSSI *et al.*, 2007).

#### 3.4. Obtenção do Sistema Microemulsionado (ME) + Meso-iônico (MI)

A microemulsão estudada é formada pela mistura, em proporções predeterminadas, do tensoativo (OCS), do cotensoativo (butanol), da fase óleo

(querosene), da fase aquosa (água destilada) e do meso-iônico. A partir da construção do diagrama pseudoternário, a microemulsão foi obtida nas seguintes proporções: 20% de OCS, 20% de butanol, 5% de querosene e 55% de água.

O mesoiônico foi inserido no sistema microemulsionado, durante a fase de preparação da microemulsão. O mesoiônico em virtude da sua baixa solubilidade na fase aquosa, sendo solubilizado cerca de 20% da massa pesada.

### 3.5. Preparação dos corpos de Prova

#### 3.5.1. Perda de Massa

Os corpos de prova de perda de massa, utilizados nos ensaios foram confeccionados em aço 1018, onde a sua escolha foi dada por apresentar características próximas as que os dutos são construídos. A Tabela 3.1 apresenta a análise química do aço, segundo norma ASTM E 350-00. O Procedimento de confecção, acabamento, limpeza e acondicionamento dos corpos de prova estão de acordo com a norma NACE RP 0775.

**Tabela 3.1** – Análise química do aço.

% C	% Cu	% Cr	% S	% P	% Mn	% Mo	% Ni	% Si
0,18	-	-	0,05	0,04	0,85	-	-	-

#### 3.5.2. Eletrodos

Os demais corpos de prova utilizados nos ensaios foram confeccionados em aço inoxidável (304 L) atuando como contra eletrodo e eletrodo de referência da sonda LPR. A composição do aço inoxidável encontra-se na Tabela 3.2 onde o mesmo atende a norma ASTM A 262-02.

**Tabela 3.2** – Análise química do aço inoxidável.

% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Ni	% Mo	% Al
0,05	1,95	0,45	0,04	0,03	18,20	8,22	0,41	0,01

Os corpos de prova para sonda LPR e perda de massa foram adquiridos confeccionados a partir de tarugos comerciais. A área superficial dos corpos de prova é de 852,10 mm<sup>2</sup>, como mostra a Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e como eletrodos da sonda LPR. Adaptado do catálogo Metal Samples (2005).

### 3.6. Preparação da solução do eletrólito

Uma solução com 10.000 ppm de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) foi inicialmente preparada a partir do NaCl comercial, com correção de massa prévia aquecendo-se a amostra durante 1 hora em estufa a  $105 \pm 15^\circ\text{C}$  para remoção da água adsorvida existente. O NaCl foi dissolvido em água ultrapura conforme composição recomendada segundo norma ASTM D 1193. As características do eletrólito foram acompanhadas durante todo o experimento pelos eletrodos de pH e  $\text{O}_2$  dissolvidos da WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH).

### 3.7. Descrição do sistema de teste – Célula Instrumentada

O sistema de teste é uma célula instrumentada desenvolvida por (TAVORA, 2007) adaptada com duas sondas retráteis (sendo um para medidas de LPR e o

outro par galvânico), provador de perda de massa e medidores de oxigênio dissolvido e pH. O sistema de testes é mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Célula instrumentada. Figura extraída TAVORA (2007).

### **3.8. Métodos para preparação dos espécimes ensaiados**

#### **3.8.1. Procedimento de condicionamento (desengraxe) dos corpos de prova**

Os corpos de prova, antes do ensaio, passam por um processo de desengraxe inicialmente, com água e sabão, seguido de álcool etílico e acetona em banho ultrassônico. Após a etapa de limpeza o mesmo é seco com ar quente. Os eletrodos de aço inoxidável em virtude da sua natureza, passam por lavagem com água e sabão seguido de banho com ultra-som em meio com álcool etílico e acetona.



### 3.8.2. Limpeza da célula e periféricos

Todos os itens da célula que entram em contato com o inibidor de corrosão devem ser limpos para remoção do residual de inibidor. A célula de vidro, a tampa de teflon, as sondas, as hastes e a hélice do agitador mecânico (aço inoxidável) são lavadas com água e sabão, seguido de água quente, água destilada, álcool isopropílico, álcool etílico e por último a acetona. Em seguida as mesmas são secas com ar quente.

As pedras porosas que promovem a distribuição das bolhas de  $N_2$  no meio são imersas em ácido clorídrico 10% por 30 minutos e em seguida lavadas em água corrente seguida de água destilada, álcool isopropílico, álcool etílico e acetona.

Os eletrodos de pH e  $O_2$  são lavados com água corrente e água destilada, em seguida, são limpos com algodão embebido em álcool isopropílico.

### 3.8.3. Programação das Multilogs e do medidor de multiparâmetros

As Multilogs são programadas pelo Multitrend através do cabo de comunicação com o PC para efetuar leituras em intervalos de 10 minutos durante as 24 horas do ensaio. Cada sonda eletroquímica está ligada a uma Multilog específica, sendo utilizada então duas Multilogs nos ensaios, uma para sonda de LPR e outra para sonda galvânica.

Para as leituras de LPR são utilizados as áreas dos eletrodos e o valor de  $B = 24$  mV, que é um valor típico do aço carbono em soluções salinas (MULTICORR, 1995). As leituras de corrente galvânica são utilizadas apenas para os valores das áreas superficiais dos eletrodos de aço carbono e latão.

O medidor multiparâmetros é programado desde o início do ensaio a fazer leituras de O<sub>2</sub>, pH e temperatura em intervalos de 10 minutos durante todo o ensaio que possui duração de 24 horas.

### **3.9. Seqüência do ensaio na célula instrumentada**

O ensaio se inicia com a salmoura e agitação na rotação de 400 rpm. A sonda Galvânica e os eletrodos de pH e O<sub>2</sub> estão presentes no meio desde o início do ensaio, ainda com o meio aerado. O nitrogênio (N<sub>2</sub>) 5.0 (99,999%) é então injetado durante 1 hora na vazão de 1 L/min. Decorrido este tempo, é então, injetado o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) 3.0 (99,9%) na mesma vazão até o final do ensaio. Após estas 2 horas e do meio estar totalmente desaerado a sonda LPR é então inserida no meio. Decorrida 1 hora da sonda no meio, injeta-se o inibidor de corrosão e após 10 minutos os cupons de perda de massa. A partir deste momento o ensaio dura 24 horas.

### **3.10. Determinação da Taxa e Morfologia da Corrosão**

#### **3.10.1. Decapagem dos cupons de perda de massa**

Após o ensaio os corpos de prova de perda de massa são limpos com escova e pasta abrasiva. Posteriormente, é realizado a decapagem dos cupons com solução de Clarke, confeccionada segundo ASTM G1-03. No procedimento de decapagem o corpo de prova é imerso na solução durante 30 segundos para solubilização dos produtos de corrosão e lavados posteriormente com água corrente e limpo com pasta abrasiva. A escolha do tempo de decapagem de 30 segundos foi feita em virtude da ocorrência de uma baixa camada de oxidação, o aumento do tempo de decapagem para 60 minutos implica em ataque do metal pela solução de decapagem, elevando-se a taxa de corrosão.

### 3.10.2. Análise visual da superfície do cupom

Após a secagem dos cupons os mesmos são inspecionados com lupa (ampliação 2.5 X) para verificar o aspecto do ataque corrosivo presente (uniforme ou localizado) e a intensidade do ataque corrosivo (baixo, moderado e severo).

### 3.10.3. Cálculo da taxa de corrosão por perda de massa

Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão é calculada de acordo com a Equação 3.1, extraída da ASTM G1-03.

$$TC = K.W/A.t.D \quad (3.1)$$

onde:  $TC$ : taxa de corrosão em mm/ano,  $K$  é uma constante ( $8,76 \times 10^4$ ),  $W$  é a perda de massa em g,  $A$  é a área em  $\text{cm}^2$ ,  $T$  é o tempo de exposição em horas e  $D$  é a densidade em  $\text{g/cm}^3$  (7,86 para o aço carbono)

### 3.10.4. Cálculo da eficiência do inibidor

A eficiência do inibidor é calculada com base na Equação 3.2 (GENTIL, 2007).

$$Ef = [(T_s - T_c)/T_s]100 \quad (3.2)$$

onde:  $E_f$ : eficiência de inibição, em %,  $T_s$ : taxa de corrosão sem inibidor (branco) e  $T_c$ : taxa de corrosão com inibidor

---

**CAPÍTULO 04**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

## 4.0. Resultados e Discussão

### 4.1. Estudo do sistema ME contendo OCS (OCS-ME)

#### 4.1.1. Formação de espuma

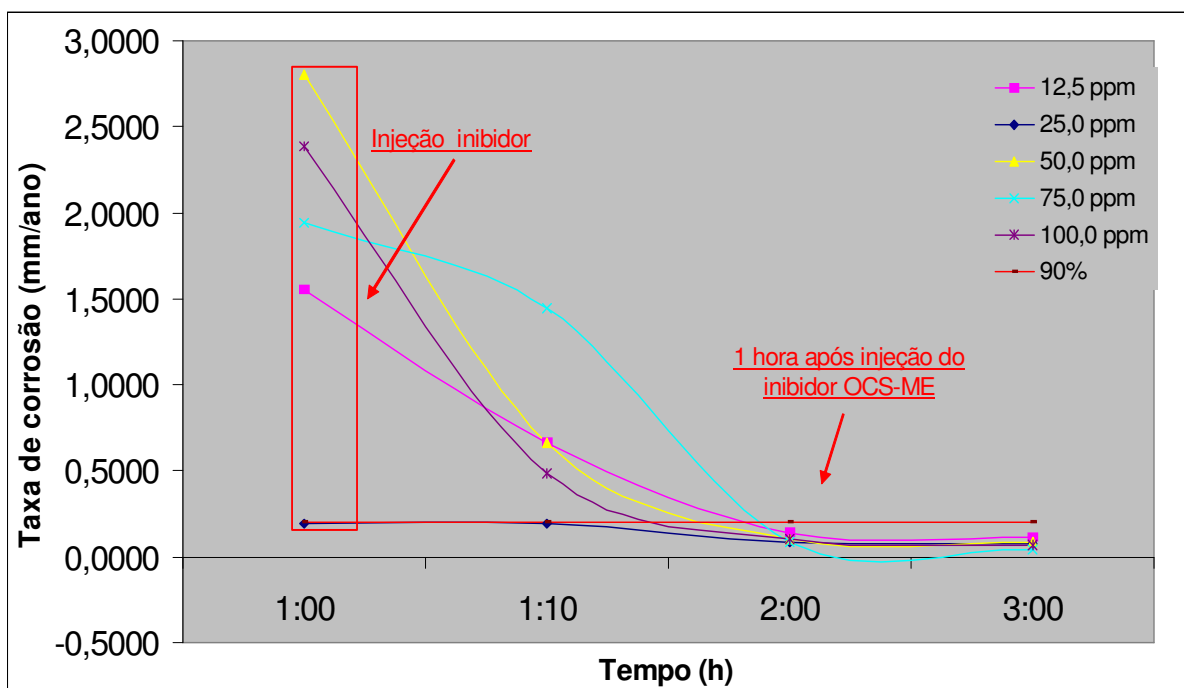
Durante a execução dos ensaios, sob agitação contínua não foi verificada a formação de espuma nas concentrações de 12,5 a 100 ppm, comprovando a total solubilização do sistema OCS-ME na solução salina saturada com CO<sub>2</sub>. A formação ou não de espuma é de grande significância na validação de inibidores em virtude que sua formação esta atribuída a perda de inibidores pela baixa solubilidade no meio corrosivo tornando-os ineficazes (GENTIL, 2007) e/ou reduzindo a sua eficiência no sistema.

#### 4.1.2. Velocidade de filmagem do sistema OCS-ME

Além da eficiência de proteção, o tempo de formação de filme do inibidor também é considerado um ponto importante na sua avaliação. Segundo ALTÓE, (2002) um bom inibidor de corrosão leva entre 40 a 60 minutos para atingir a adsorção máxima sobre a superfície metálica. Logo quanto mais rápida a sua adsorção e a sua capacidade de reduzir a taxa de corrosão em pelo menos 90 %, melhor o seu desempenho. Este filme deve ser persistente durante o período do ensaio, sendo o tempo de formação de filme é avaliado com base nos resultados da taxa de corrosão obtidos no ensaio eletroquímico de resistência a polarização linear (LPR), 1 hora após injeção do inibidor.

Nas concentrações estudadas (12,5, 25, 50, 75 e 100,0 ppm) foram verificadas uma redução na taxa de corrosão, 10 minutos após adição do sistema OCS-ME (Figura 4.1), indicando uma boa adsorção entre o inibidor e a superfície metálica. Os dados de taxa de corrosão instantânea versus tempo (Figura 4.1) indicaram que em todas as concentrações estudadas apresentaram uma redução nas taxas de corrosão em 90%, após 1 hora de injeção do sistema OCS-ME. A concentração de 75 ppm apresentou

eficiência de 25% após 10 minutos da injeção do inibidor, esse foi um comportamento atípico ao apresentado pelas demais concentrações estudadas onde 10 minutos após a injeção do inibidor foi verificada uma eficiência de 75%.



**Figura 4.1** - Velocidade de filmagem do OCS-ME.

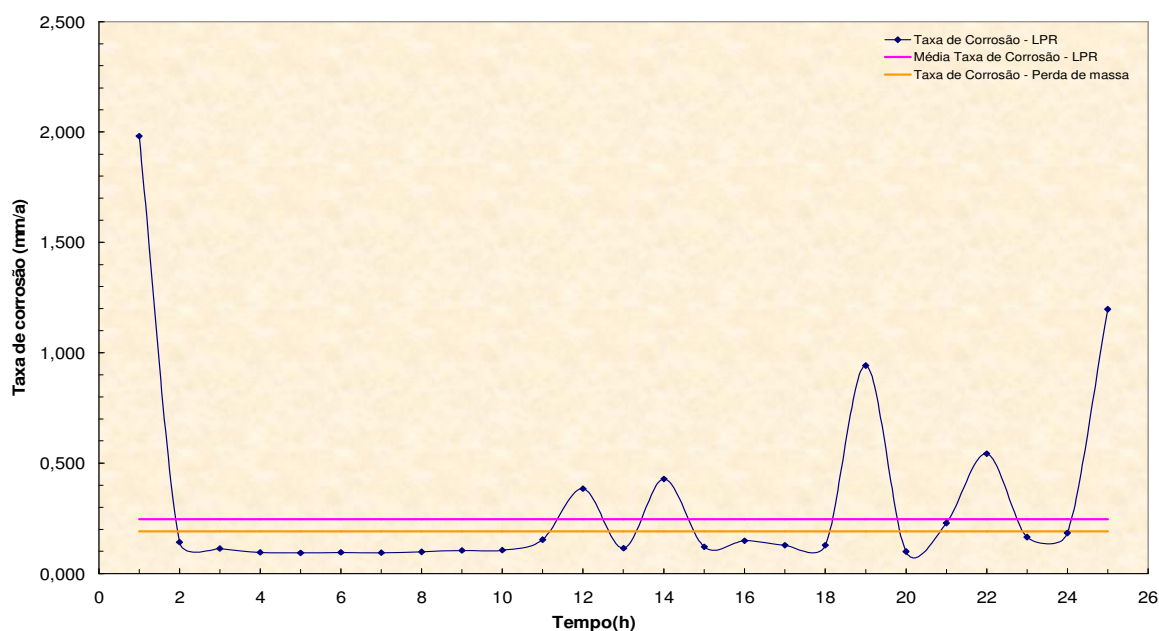
#### 4.1.3. Taxa de corrosão por Resistência a Polarização Linear (LPR)

A estabilidade do filme de inibidor é outro parâmetro de grande importância tendo em vista que o rompimento do filme pode agravar o processo corrosivo devido à formação de pilhas de ação local. Nos ensaios realizados (Figura 4.2 a 4.6) foi verificado que as concentrações acima de 25 ppm apresentaram excelente estabilidade do filme durante as 24 horas de ensaio, impedindo o contato direto do eletrólito com a superfície do corpo de prova. A concentração de 12,5 ppm (Figura 4.2) apresentou provável rompimento dos filmes de inibidores em virtude da elevação da taxa corrosiva após 10 horas de ensaio, sendo estes detectados pela LPR. O eletrodo de trabalho (confeccionado em aço carbono) usado no ensaio de LPR apresentou a evidência de

corrosão localizada, indicando que nestes locais ocorreu o rompimento do filme de inibidor com posterior exposição do metal ao meio agressivo, comprovando o comportamento da curva de LPR para esta concentração.

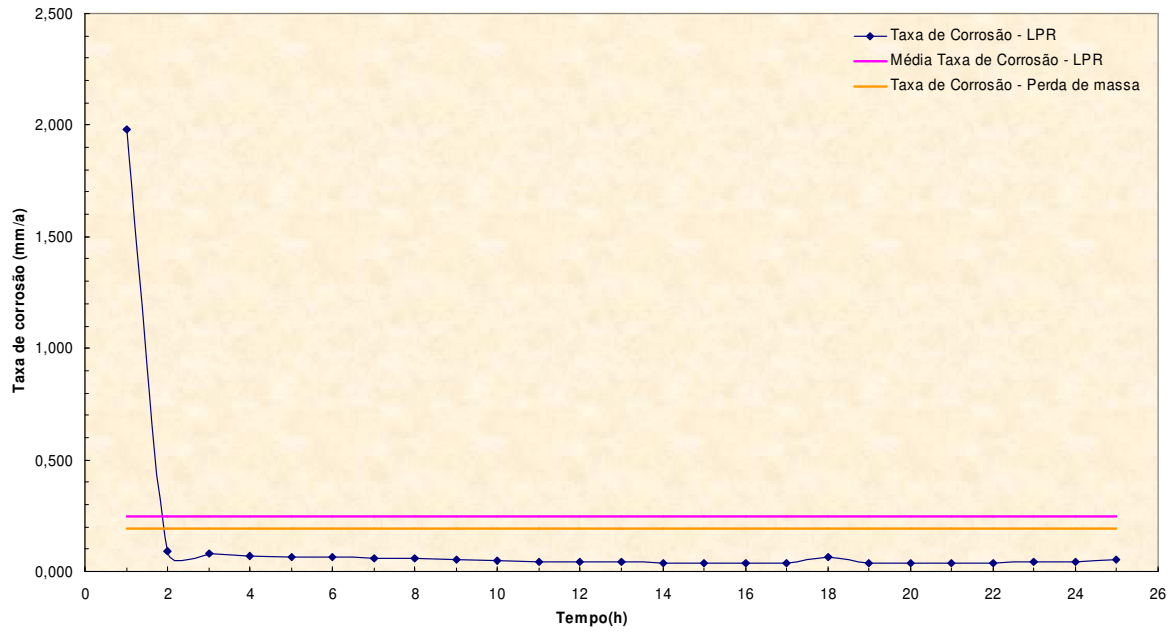
Medidas intermediárias realizadas a cada 10 minutos, mesmo que fossem plotadas com uma barra experimental de erro em função da variação obtida a cada hora, a avaliação feita e apresentada para cada inibidor não seria modificada.

### Inibidor a 12,5 ppm



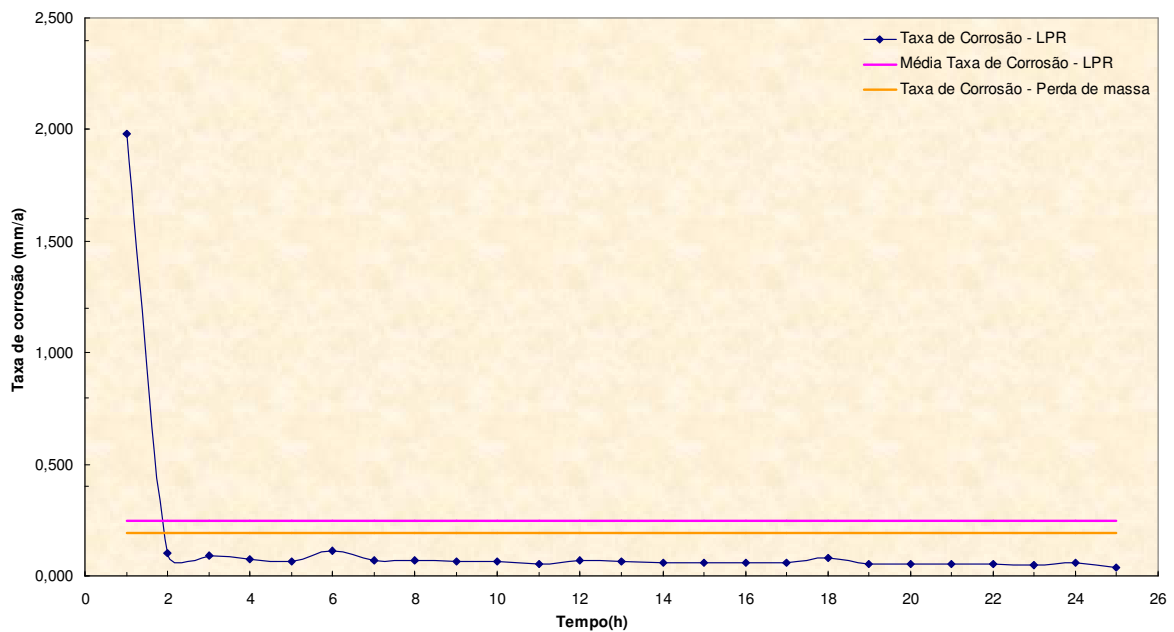
**Figura 4.2** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 12,5 ppm.

**Inibidor A 25 ppm**



**Figura 4.3** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 25 ppm.

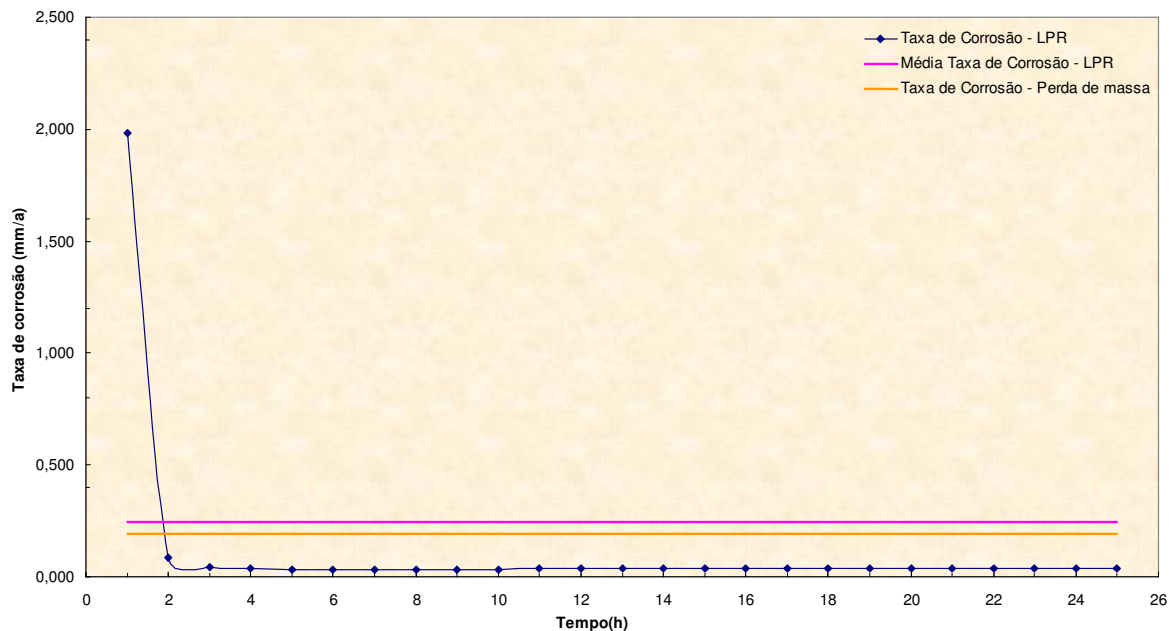
**Inibidor A 50 ppm**



**Figura 4.4** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 50 ppm.

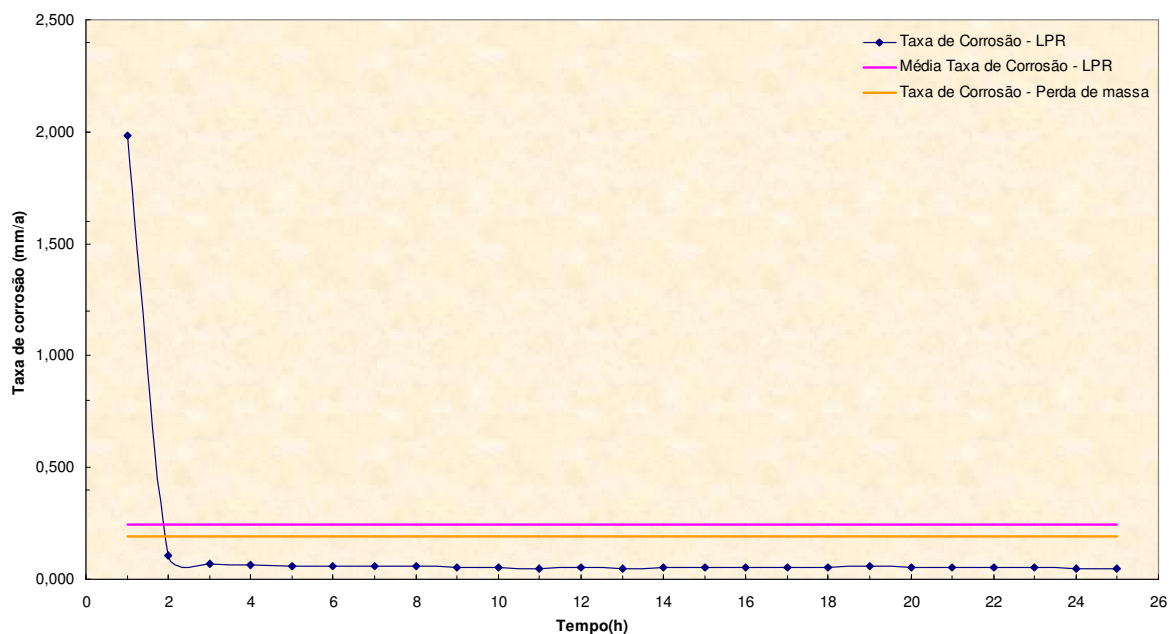


**Inibidor A 75 ppm**



**Figura 4.5** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 75 ppm.

**Inibidor A 100 ppm**



**Figura 4.6** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME 100 ppm.

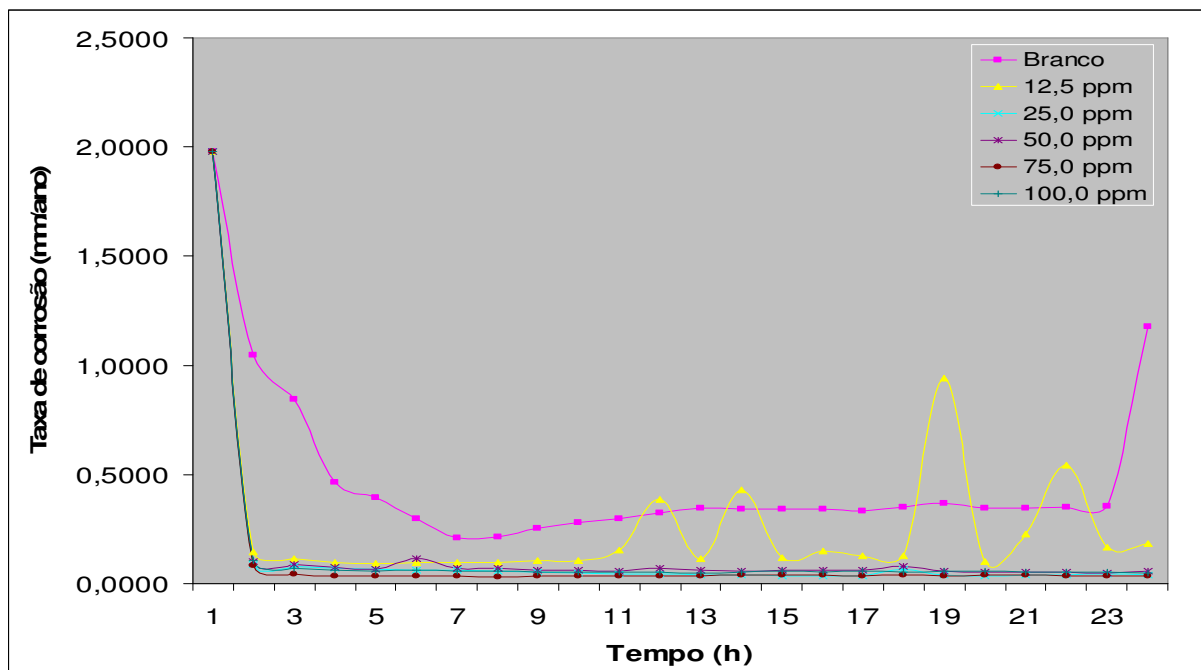


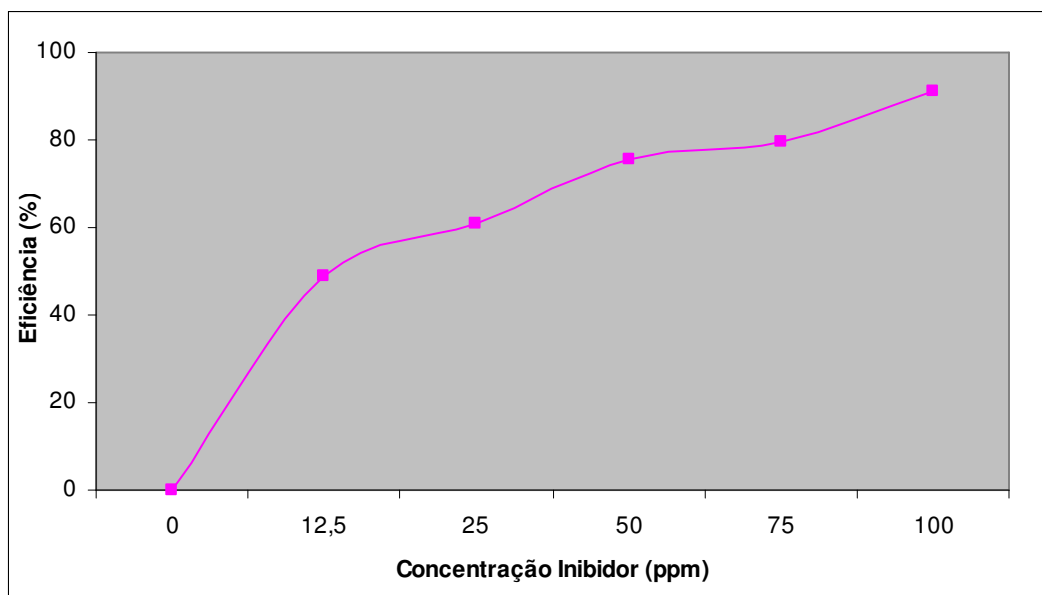
Figura 4.7 – Taxa de corrosão versus tempo com todas as concentrações do sistema OCS-ME.

A Figura 4.7 apresenta a taxa de corrosão por LPR para todas as concentrações estudadas, sendo visualizado o comportamento geral da taxa de corrosão a medida que se aumenta a concentração do inibidor de corrosão OCS-ME.

#### 4.1.4. Taxa de corrosão por Perda de Massa (PM)

A eficiência dos inibidores foi calculada com base nos valores gravimétricos (perda de massa). Para determinação da concentração ótima do inibidor OCS-ME foram feitos testes com concentrações variando de 12,5 a 100 ppm. Os resultados de perda de massa e da eficiência do inibidor encontram-se na Tabela 4.1, na qual se verifica que a concentração ótima de inibidor que com máxima eficiência encontra-se a 100 ppm.

Na Figura 4.8 é apresentado o gráfico de eficiência x concentração de inibidor, onde se verifica que com o incremento da concentração do inibidor tem-se um aumento na eficiência de proteção da superfície do aço 1018.



**Figura 4.8** – Eficiência de inibição do sistema OCS-ME.

Melhores resultados de eficiência são desnecessários para sua finalidade pois implicaria em maiores gastos com inibidor. Apenas a concentração de 100 ppm se mostrou eficiente para promover a proteção do metal na solução analisada com o máximo de eficiência.

Os resultados da eficiência em função da concentração de inibidor mostrados na Figura 4.8 evidenciam que o inibidor testado é um inibidor de adsorção e segue o modelo da isoterma de Temkin. Este modelo é uma variação do modelo de adsorção de Langmuir (ATKINS, 1999).

**Tabela 4.1** – Perda de massa e taxa corrosiva para OCS-ME

<b>Ensaio</b>	<b>C.P.</b>	<b>P.M. (g)</b>	<b>Taxa de corrosão (mm/ano)</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Tipo de Corrosão</b>
Branco	1	0,0059	0,3720	0,00	Uniforme
	2	0,0068			Uniforme
	3	0,0078			Uniforme
12,5 ppm	1	0,0036	0,191	48,78	Localizado
	2	0,0035			Uniforme
	3	0,0034			Uniforme
25 ppm	1	0,0026	0,145	60,98	Uniforme
	2	0,0027			Uniforme
	3	0,0027			Uniforme
50 ppm	1	0,0016	0,079	78,78	Uniforme
	2	0,0021*			Uniforme
	3	0,0013			Uniforme
75 ppm	1	0,0014	0,076	79,51	Uniforme
	2	0,0014			Uniforme
	3	0,0014			Uniforme
100 ppm	1	0,0006	0,030	91,95	Uniforme
	2	0,0011*			Uniforme
	3	0,0005			Uniforme

C.P. – Corpo de prova, P.M. – Perda de massa, \* - Corpo de prova excluído em virtude de apresentar perda massa superior aos demais C.P.

O processo corrosivo uniforme foi predominante nos corpos de prova nas concentrações a partir de 25 ppm. Na concentração de 12,5 ppm foi constatado em um dos corpos de prova a formação de pites (corrosão localizada), ocasionado pela ocorrência de zonas que promovem o contato eletrólito/metálico.

Observando a Tabela 4.2, verifica-se um aumento na eficiência com o aumento da concentração do inibidor OCS-ME através das duas técnicas (LPR e CPM).

**Tabela 4.2** – Comparação da Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema pelas técnicas de LPR e PM para o sistema OCS-ME.

Concentração do Sistema OCS-ME (ppm)	Taxa de Corrosão (mm/ano)		Eficiência (%)	
	LPR	PM	LPR	PM
0	0,419	0,372	0,00	0,00
12,5	0,246	0,191	41,28	48,78
25	0,051	0,145	87,82	60,98
50	0,065	0,091	84,48	78,78
75	0,031	0,076	92,60	79,51
100	0,060	0,030	85,68	91,95

Conseqüentemente, o desempenho do OCS-ME será melhor com o aumento de sua concentração (Tabela 4.2), as eficiências máximas foram de 85,68 % e 91,95 % pelas técnicas LPR e PM, respectivamente para a concentração de 100 ppm.

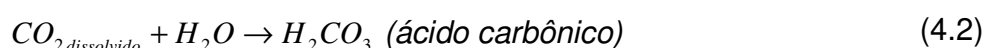
Fica evidenciado que os valores das taxas de corrosão, para todas as concentrações, são mais acentuados quando determinadas por PM. Mas, este fato não interfere na avaliação dos inibidores, uma vez que uma técnica complementa a outra. A técnica de LPR apresenta a taxa instantânea enquanto a técnica de perda de massa (PM) apresenta a taxa acumulada para as 24 horas de ensaio.

#### 4.1.5. Variáveis de ensaio

Durante a execução do ensaio variáveis como pH e oxigênio dissolvido foram monitorados continuamente a cada 10 minutos, com o objetivo de verificar qualquer alteração do fluido (salmora + OCS-ME-MI). O valor de pH é um parâmetro de importância na seleção de inibidores pois, alterações no fluido podem conduzir a um aumento no potencial corrosivo.

## 4.1.5.1. pH

Na Figura 4.9 foi verificado, no início do ensaio que o pH do fluido situava-se entre 6,5 e 7,0, com o acréscimo do CO<sub>2</sub> o valor do pH baixou devido à liberação de íons H<sup>+</sup>, conforme ilustrado nas reações abaixo:



No final da saturação do meio com CO<sub>2</sub>, o pH da solução ficou entre 3,0 e 4,0 onde os valores estão coerentes as encontradas nas soluções saturadas e isentas de oxigênio. A redução de pH da solução é responsável pelas taxas corrosivas de 0,3720 mm/ano. A inserção do inibidor no sistema, nas concentrações estudadas, não provocou qualquer alteração do pH do fluido.

O baixo valor do pH é considerado um agravante no processo corrosivo, mas a presença do OCS-ME, mostrou-se eficaz na proteção do aço evitando o contanto eletrólito/metál.

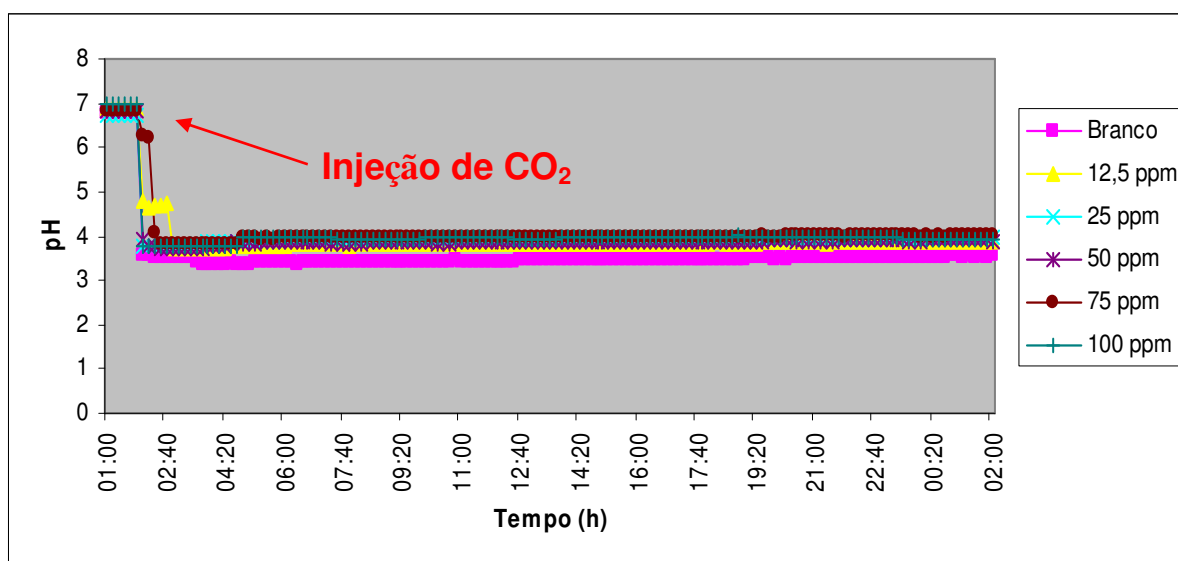


Figura 4.9 – pH versus tempo.

#### 4.1.5.2. Oxigênio Dissolvido

A concentração do oxigênio dissolvido durante a execução do ensaio apresentou valores entre zero (0,00 ppm) e 0,01ppm (<10 ppb). Onde a sua baixa concentração é resultado da injeção contínua de CO<sub>2</sub> ULTRA PURO (3.0), sendo este comportamento observado nos demais ensaios.

### **4.2. Estudo do mesoiônico solubilizado em um sistema ME contendo OCS (OCS-ME-MI)**

#### 4.2.1. Formação de espuma

Semelhante ao ocorrido na execução dos ensaios do sistema OCS-ME não foi observado a formação de espuma no sistema OCS-ME-MI, comprovando a total solubilização do inibidor.

#### 4.2.2. Velocidade de filmagem do sistema OCS-ME-MI

As concentrações estudadas (12,5, 25, 50, 75 e 100 ppm) do sistema OCS-ME-MI apresentaram uma eficiência maior que 75% 10 minutos após adição do inibidor, sendo este comportamento semelhante ao observado do sistema OCS-ME. As concentrações estudadas apresentaram uma redução de 90% nas taxas de corrosão 1 hora após adição do inibidor no sistema.

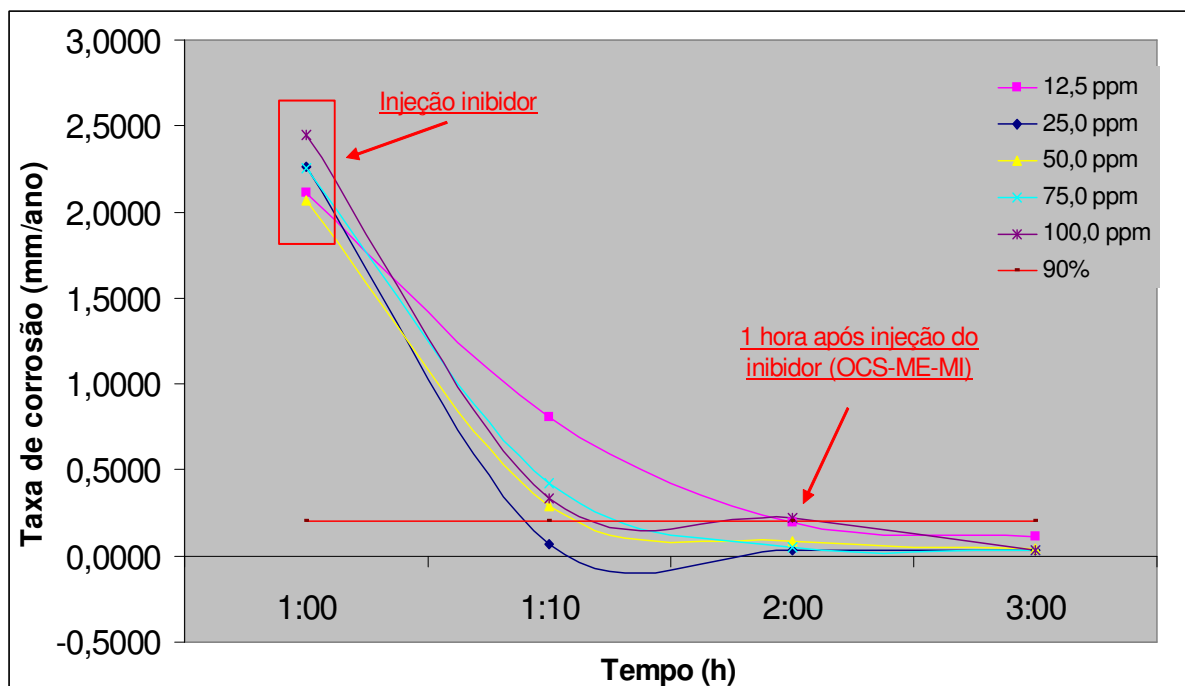


Figura 4.10 – Velocidade de filmagem do OCS-ME-MI

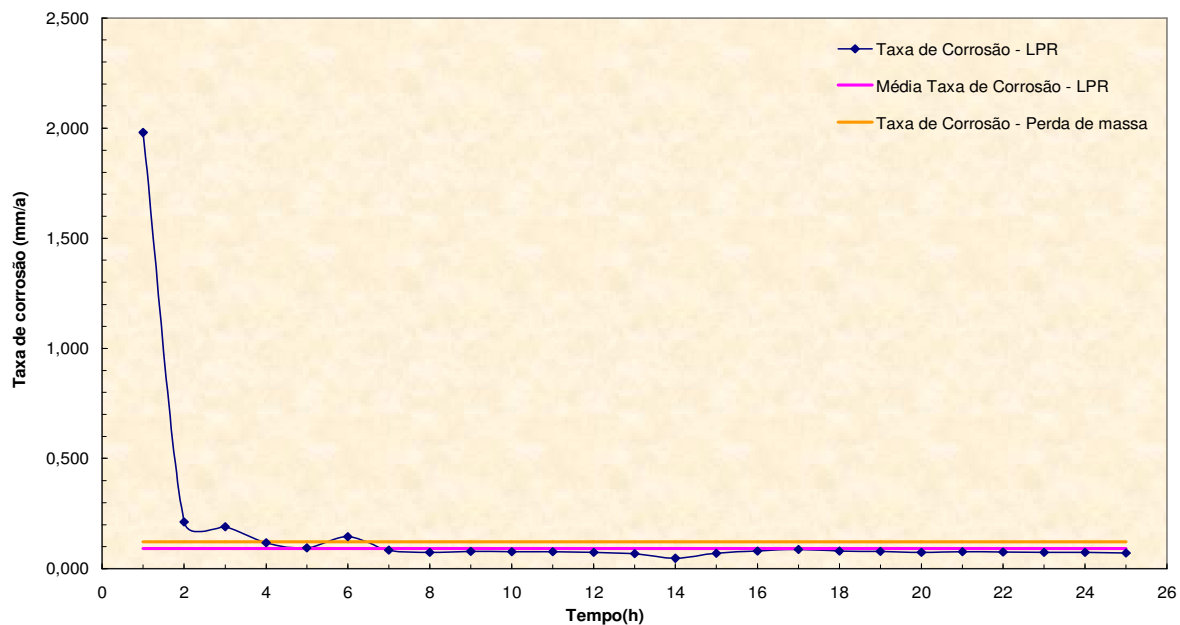
#### 4.2.3. Taxa de corrosão por Resistência a Polarização Linear (LPR)

Os filmes formados apresentaram uma ótima estabilidade nas 24 horas de ensaio (Figura 4.11 a 4.15) não sendo verificado rompimento do mesmo, sendo este comportamento constatado pela não ocorrência de corrosão localizada no eletrodo de trabalho de aço 1018 da sonda LPR e nos cupons de perda de massa.

A presença do mesoiônico promove uma maior adsorção na superfície metálica em virtude da presença de três grupos aminas na sua estrutura. Estes grupos promovem uma maior adsorção com a superfície metálica, favorecendo assim, a inibição da corrosão. Desta forma a presença do mesoiônico (1,3,4-triazólio-2-tiolato) no sistema OCS-ME promoveu um aumento na eficiência de inibição quando comparado ao OCS-ME. Segundo (ROSSI, 2008) maiores constantes de adsorção são observadas para o sistema OCS-ME-MI quando comparados ao OCS-ME-DC e OCS-ME-TSC em virtude do maior número de anéis aromáticos presentes bem como, a maior distribuição eletrônica.

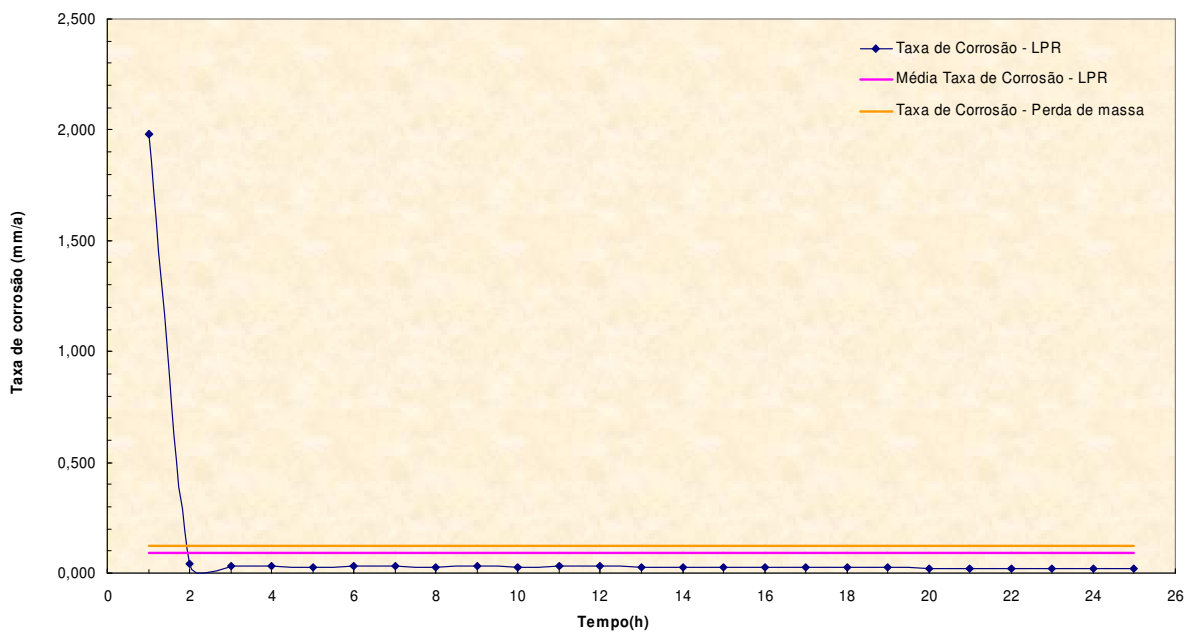


**Inibidor a 12,5 ppm**



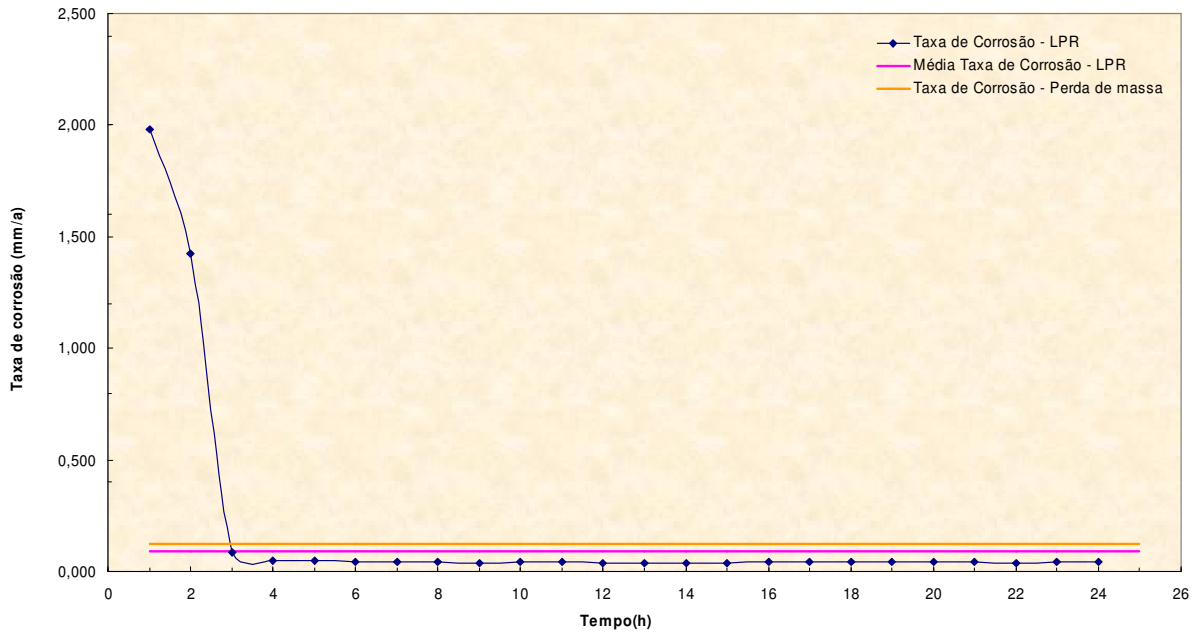
**Figura 4.11** – Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 12,5 ppm.

**Inibidor A 25 ppm**



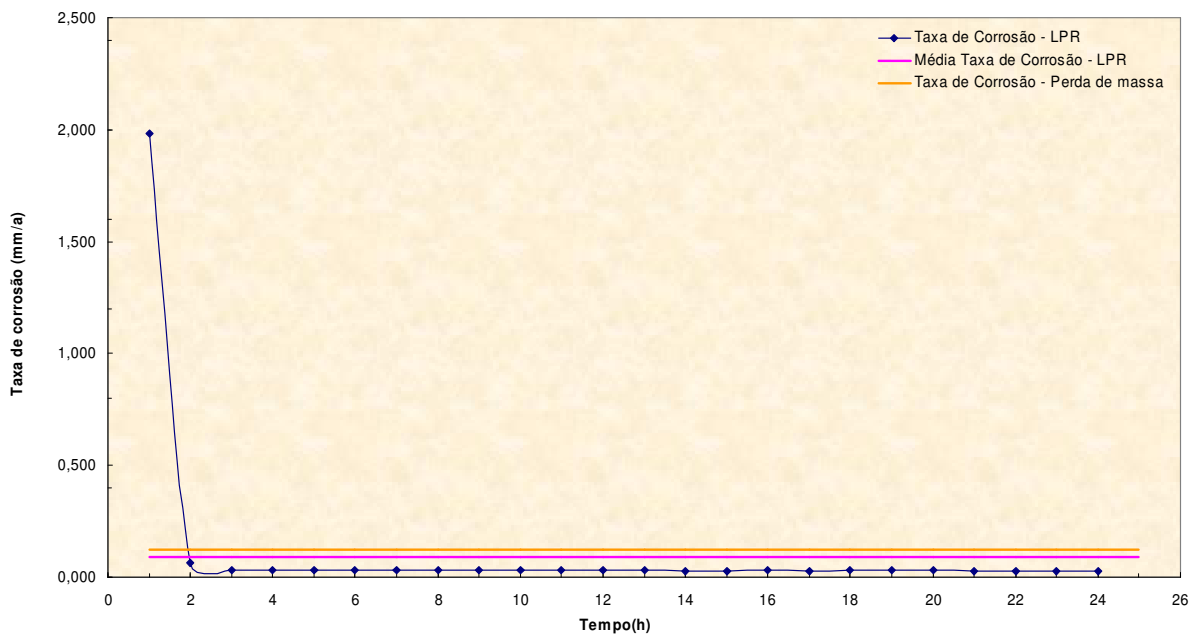
**Figura 4.12** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 25 ppm.

**Inibidor A 50 ppm**



**Figura 4.13** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 50 ppm.

**Inibidor A 75 ppm**



**Figura 4.14** - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 75 ppm.

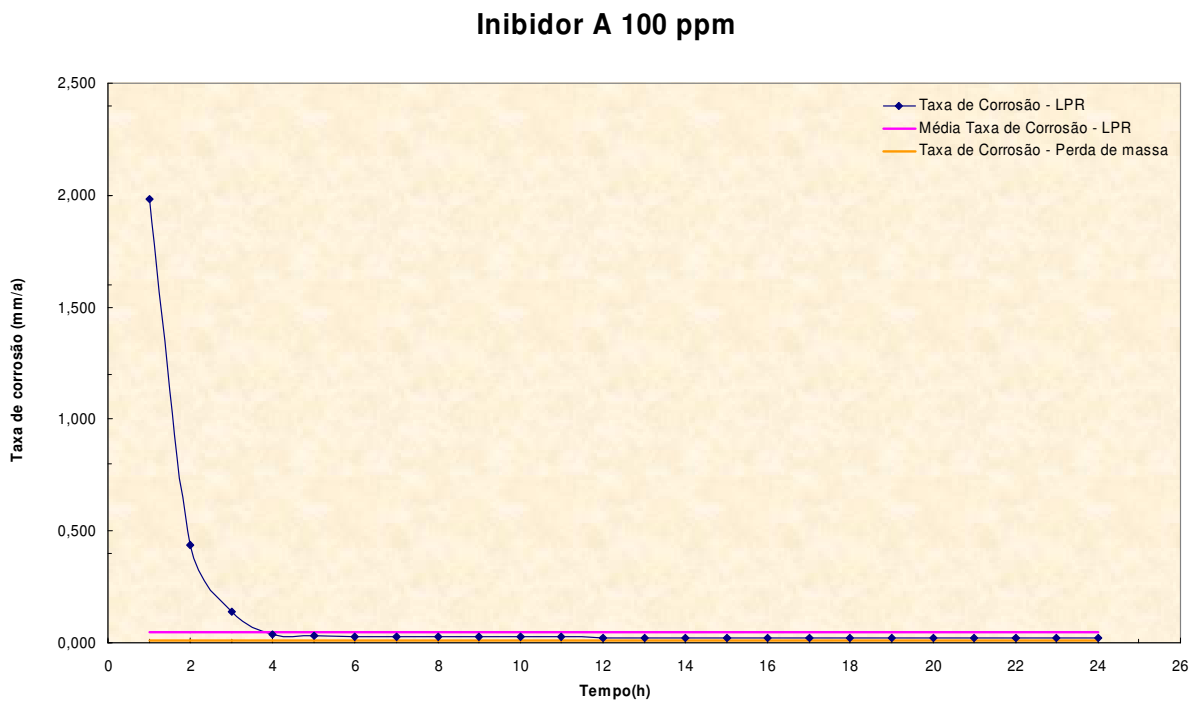


Figura 4.15 - Taxa de corrosão versus tempo do sistema OCS-ME-MI 100 ppm.

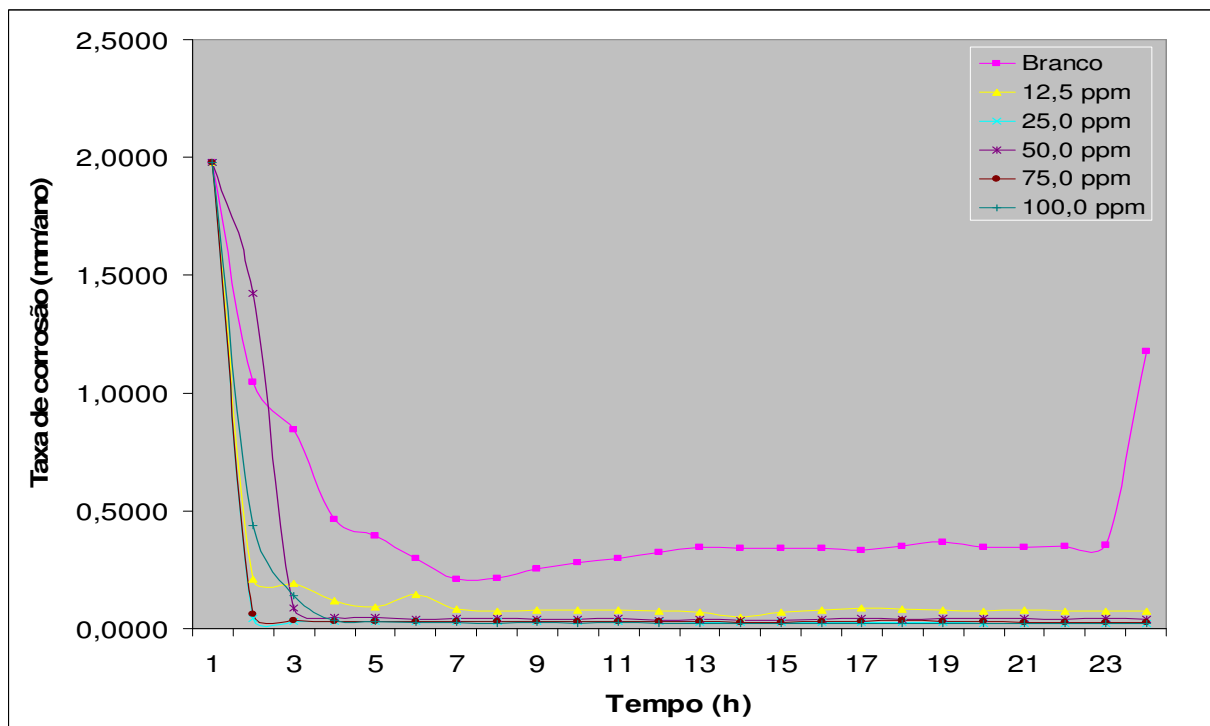
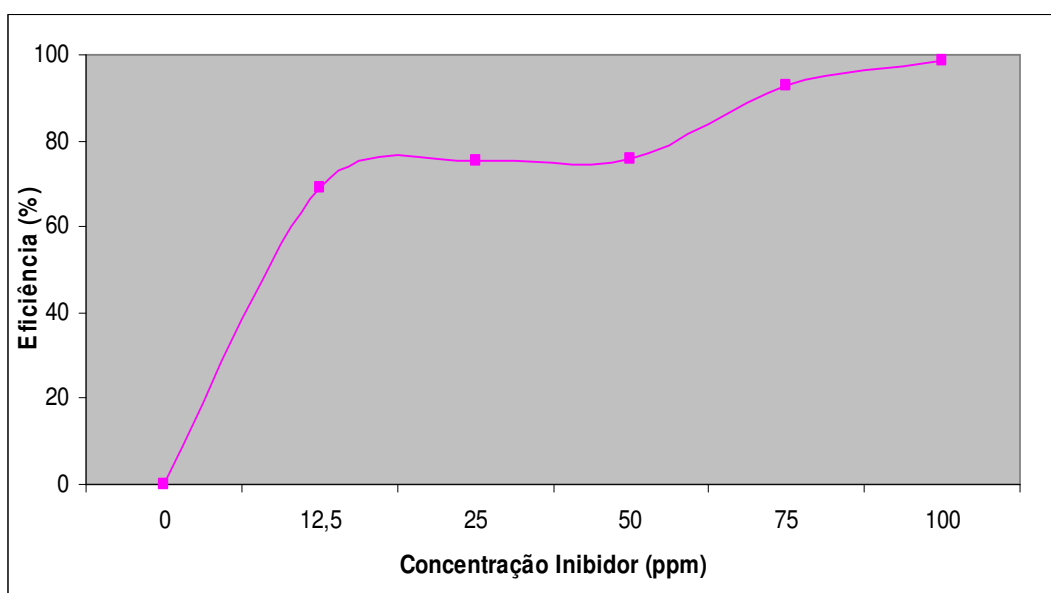


Figura 4.16 - Taxa de corrosão versus tempo com todas as concentrações do sistema OCS-ME-MI

#### 4.2.4. Taxa de corrosão por Perda de Massa (PM)

O resultado da eficiência do inibidor obtido a partir dos dados de perda de massa permitiu selecionar a concentração de 75 ppm como a concentração ótima, sendo as maiores concentrações consideradas gastos desnecessários com produto químico. As concentrações abaixo de 75 ppm se tornaram insuficiente para promover a proteção do metal na solução salina rica com dióxido de carbono. Os resultados de perda de massa e da eficiência do inibidor encontram-se na Tabela 4.3. Na Figura 4.17 é apresentado o gráfico de eficiência x concentração de inibidor.

O resultado da eficiência em função da concentração de inibidor mostrado na Figura 4.17 segue o modelo de adsorção proposto por Temkin (ATKINS, 1999).



**Figura 4.17** – Eficiência de corrosão por perda de massa versus concentração do inibidor.

**Tabela 4.3** – Perda de massa e taxa corrosiva para OCS-ME-MI

<b>Ensaio</b>	<b>C.P.</b>	<b>P.M. (g)</b>	<b>Taxa de corrosão (mm/ano)</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Tipo de Corrosão</b>
<b>Branco</b>	1	0,0059	0,372	0,00	Uniforme
	2	0,0068			Uniforme
	3	0,0078			Uniforme
<b>12,5 ppm</b>	1	0,0025*	0,114	69,27	Uniforme
	2	0,0022			Uniforme
	3	0,0020			Uniforme
<b>25 ppm</b>	1	0,0021*	0,093	75,12	Uniforme
	2	0,0016			Uniforme
	3	0,0018			Uniforme
<b>50 ppm</b>	1	0,0017	0,091	75,61	Uniforme
	2	0,0017			Uniforme
	3	0,0016			Uniforme
<b>75 ppm</b>	1	0,0010	0,027	92,68	Uniforme
	2	0,0014			Uniforme
	3	0,0000*			Uniforme
<b>100 ppm</b>	1	0,0001	0,0054	98,54	Uniforme
	2	0,0001			Uniforme
	3	0,0003			Uniforme

C.P. – Corpo de prova, P.M. – Perda de massa, \* - Corpo de prova excluído em virtude de apresentar perda massa superior aos demais C.P.

Quanto ao aspecto da corrosão, não foi constatada a presença de corrosão localizada nos corpos de prova. O processo corrosivo uniforme foi predominante nos corpos de prova nas concentrações estudadas.

Analisando a Tabela 4.4, verifica-se um aumento na eficiência do inibidor com o aumento da concentração do inibidor OCS através das duas técnicas (LPR e CPM).

**Tabela 4.4** – Comparação da Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema pelas técnicas de LPR e PM para o sistema OCS-ME-MI

Concentração do Sistema OCS-ME-MI (ppm)	Taxa de Corrosão (mm/ano)		Eficiência (%)	
	LPR	PM	LPR	PM
0	0,419	0,372	0,00	0,00
12,5	0,091	0,144	78,28	69,27
25	0,027	0,093	93,55	75,12
50	0,103	0,091	75,41	75,61
75	0,031	0,027	92,60	92,68
100	0,047	0,005	88,78	98,54

Conseqüentemente, o desempenho do OCS-ME-MI será melhor com o aumento de sua concentração (Tabela 4.4), onde se obteve, para 75 ppm, eficiências de 92,60 % e 92,68 % pelas técnicas LPR e PM, respectivamente. Semelhante ao observado na Tabela 4.2 fica evidente a discrepância entre os dados de perda de massa e LPR vista se tratar de técnicas de naturezas diferentes. O uso das duas técnicas complementam o estudo e validação dos inibidores de corrosão testados.

#### 4.2.5. Variáveis de ensaio

O controle das variáveis pH e oxigênio dissolvido, foi feito a cada 10 minutos onde qualquer alteração na solução leva ao rompimento do filme do OCS-ME-MI.

##### 4.2.5.1. pH

Valores inicial de pH apresentaram-se entre 6,5 e 7,0 ao injetar o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na solução ocorreu uma redução no valor de pH indicando a formação do ácido carbônico. A inserção do inibidor não provocou qualquer alteração nos valores do pH da solução.

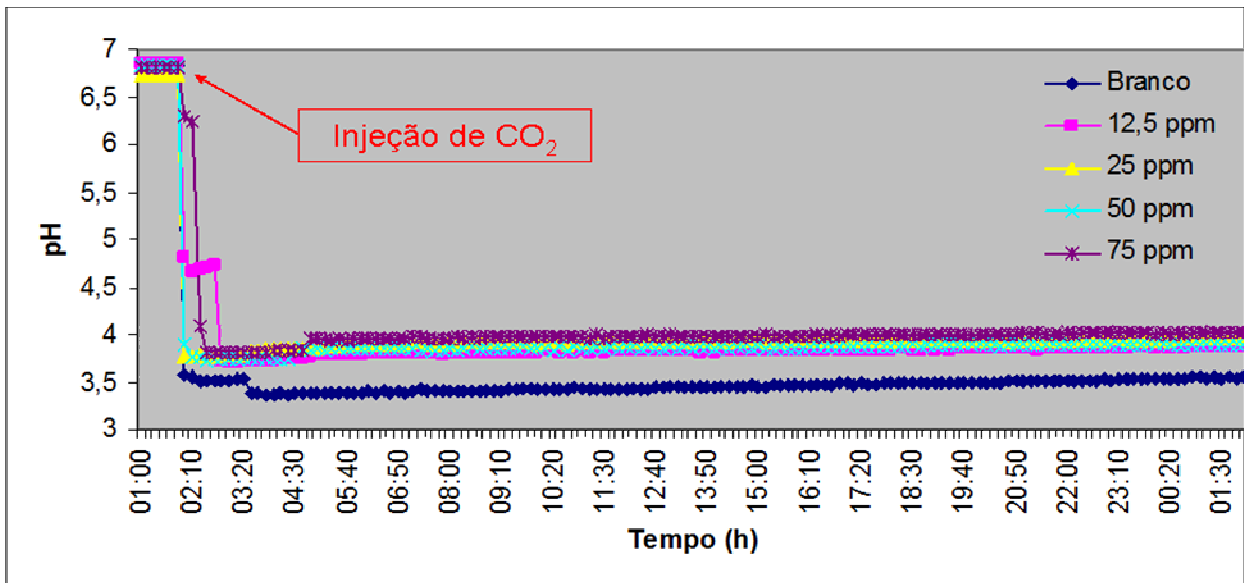


Figura 4.18 – pH versus tempo.

#### 4.2.5.2. Oxigênio Dissolvido

A concentração do oxigênio dissolvido durante a execução do ensaio apresentou valores entre zero (0,00 ppm) e 0,01ppm (<10 ppb). Onde a sua baixa concentração é resultado a injeção contínua de CO<sub>2</sub>, sendo este comportamento observado nos demais ensaios.

---

**CAPÍTULO 05**  
**CONCLUSÕES**

---



---

## 5.0. CONCLUSÕES

- Os dois inibidores estudados (OCS-ME e OCS-ME-MI) filmaram a superfície metálica em tempo máximo de 1 hora. Conclui-se que os mesmos podem ser utilizados como inibidores de corrosão;
- Mesmo sobre agitação rotacional constante, o OCS-ME e OCS-ME-MI não formaram espumas e permaneceram totalmente solubilizado durante todos os ensaios;
- Para concentração de 12,5 ppm do OCS-ME foi verificado o rompimento do filme do inibidor expondo a superfície do metálica, com ocorrência de corrosão localizada nos corpos de prova e no eletrodo de trabalho;
- Para as concentrações de OCS-ME acima de 25 ppm e OCS-ME-MI nas concentrações estudadas, verifica-se a ocorrência de filme passivo e estável, na superfície do corpo de prova, impedindo o contato direto do eletrólito com o metal durante as 24 horas de ensaio;
- O OCS-ME mostrou-se bastante eficaz na proteção do aço carbono 1018, onde na concentração de 100 ppm, atingiu uma eficiência de 85,68% por LPR e 91,95% por PM;
- A inserção do mesoiônico (1,3,4-triazólio-2-tiolato) no OCS-ME promoveu um aumento na eficiência de inibição quando comparado ao OCS-ME, em virtude da presença dos grupos aminas promoverem uma maior adsorção na superfície metálica;
- Possuindo apenas 20% de MI, no sistema OCS-ME mostrou-se também, bastante eficiente na proteção do aço 1018 atingindo, na concentração de 75 ppm, uma eficiência de 92,60% por LPR e 92,62% por PM;

- Apesar da diferença entre os valores obtidos, as técnicas LPR e CPM se completam, sendo a primeira capaz de determinar taxas de corrosão instantânea do metal e avaliar o comportamento do filme passivo de inibidor, e a segunda capaz de determinar a perda de massa real e o tipo de corrosão sofrida pelo material;
- Os inibidores OCS-ME e OCS-ME-MI apresentaram-se eficientes na inibição da corrosão do aço carbono estudado em meio salino enriquecido com CO<sub>2</sub> nas concentrações máximas de 100 e 75 ppm respectivamente;

Como sugestões para estudos posteriores têm-se:

- Estudar a eficiência destes inibidores com o aumento de temperatura;
- Verificar a influência de particulados sólidos na eficiência de inibição;

---

## REFERÊNCIAS

---

---

**ASTM A 262-02** Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, 2002;

**ASTM D 1193** Standard Specification for Reagent Water;

**ASTM E 350-00** Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron, 2000;

**ASTM G 1-03** Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003;

ABAYARATHANA, D.; NARAGHI, A. “**Evaluation of Corrosion Inhibitor for CO<sub>2</sub> Corrosion using Electrochemical and Non-Electrochemical Techniques**”, Corrosion 2001 – NACE, paper n° 1060, 2001;

ALTOÉ, P. A. **Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados**, Apostila, 1998;

ALTOÉ, P.A; PAIVA, E. M. O.; BRITO, R. F.; FERREIRA, C. V. M., **Pré-seleção de Inibidores para Dutos de Produção com Aplicação de Técnica Eletroquímica e Gravimétrica**, 6º COTEQ, Salvador BA, 2002. Meio Digital;

ANDRADE, C. A., PAIVA, E. M. O., BRITO, R. A.; **Avaliação de propriedades protetoras de óleos na corrosão interna de oleodutos**. 5ª COTEQ, 217., São Paulo S.P, 2001. Meio Digital;

ATKINS, P. A. **Físico-Química**, 6ed, Ed LTC, Rio de Janeiro, 1999

AVWIRI, G.O. e IGHO, F.O., Materials. Letter. 57 (2003) 3705.

---

BENKA-COKER, M. O., METSEAGHARUN, W., EKUNDAYO, J. A. “**Abundance of Sulphate-reducing Bacteria in Niger Delta Oilfields Waters**”, Bioresourch 1995 (54) p. 151-154;

BRAGATO, M.; SUBKLEW, G.; SCHWUGER, M. J.; EL SEOUD, O. A.; **Vegetable oils-based microemulsions: Formation, properties, and application for “ex-situ” soil decontamination**; Colloid Polym Sci, 280, p. 973 – 983; 2002.

CENPES, Comunicação Técnica SEMEC Nº 118/97 “**Pó preto no gás natural: Sua origem e seus efeitos na especificação do gás para venda e medição quanto ao teor de partículas sólidas**” Dezembro 1997;

CHEUNG, K. K., ECHEVARRIA, A.; MACIEL, M. A. M., MILLER, J. RUMJANEC, V.; SIMAS, A. M. “**Mesoionic Compounds. 3. Structure of the hydrochloride of 5-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-phenilaminide.** Acta Crystallographica, C48, p. 1471-1473, 1992;

CYTED, “**Inibidores de Corrosion – Guia Practica de la Corrosion**”, RICOR, Rio de Janeiro, 1994;

DEXTER, S. C.; **Influence of Substrate Wettability on the Formation of Bacterial Slime Films on Solid Surface Immersed in Natural Seawater**, 6º Inter. Congress on Marine Corrosion and Fouling Process, Juan les Antibes, France p. 137-144, 1976;

DUQUETE, D. J. **Electrochemical Techniques for Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion Processes, Advantages e Disadvantages**, en Argentine-USA Workshop on Biodeterioration Proc, Aquatec Quimica, São Paulo, Brazil, p. 15-32, 1986;

ECHEVARRIA, A., MACIEL, M. A. M., MILLER, J., MONTANARI, C. A., RUMJANEK, V., SIMAS, A. M., SANDALL, J. P. B. “**Reaction of aroyl chlorides with 1,4-**

---

**diphenylthiosemicarbazide: formation of both 1,3,4-thiadiazolium-2-aminides and 1,3,4-triazolium-2-thiolate**". Heterocyclic Communications, 1, p. 129-133, 1995.

EDYVEAN, R. G. J. "**Hydrogen sulphide – A corrosive metabolite**" International Biodeterioration 27 p. 109-120, 1991;

EL ALCHOURI, M.; HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R. Corrosion Science 43 p.19-35, 2001;

EL HOSARY, A. A.; SALEH, R.M., **Progress in Understanding and Prevention of Corrosion**, vol. 2, The Institute of Materials, London, p. 911, 1991;

FERREIRA, P. A. e FERREIRA, C. V. M. . "**Mitos e Verdades Sobre a Corrosão Pelo CO<sub>2</sub> Em Sistemas de Produção de Óleo e Gás - Poços, Dutos e Plantas**". 7<sup>a</sup> COTEC – 09 à 12 de setembro de 2003 – Florianópolis, Santa Catarina.

FERREIRA, P. A. **Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados**, Apostila, 1998;

FILHO, J. C. C.; ORAZEM, M. E. **Investigação Eletroquímica da Corrosão em Oleoduto na Presença de Gás Carbônico**, 5<sup>a</sup> COTEC, São Paulo, 2001;

FOFANO, S. e PONTE, H. A. **Considerações sobre a Determinação de Taxas de Corrosão através de Técnicas Eletroquímicas**, 5<sup>o</sup> COTEC, São Paulo, 2001;

FORMARIZ, T. P. et al.; "**Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos**". Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 41, n. 3, 2005;

FOROULIS, Z. A. "**Molecular Designing of Organic Corrosion Inhibitors**". Basic Corrosion Science, 1980;

GENTIL, V. "**Corrosão**" Ed. LTC 4<sup>o</sup> Edição, Rio de Janeiro, 2007;

---

GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J. ; MILAND, H. **“Effect Of Oxygen Contamination On The Inhibition Of CO<sub>2</sub> Corrosion”**. CORROSION 2001;

GUIMARÃES, P. I.; MONTEIRO, A. P.; MAINIER, F. B. **“Novos Inibidores de Corrosão, sob Forma Sólida, Para Proteção de Aço Carbono em Operações de Acidificações”**. 5 Congresso Brasileiro de Petróleo, 1989;

HEMMINGSEN, T. and H. LIMA, **“Electrochemical and Optical Studies of Sulphide Film Formation on Carbon Steel”**, Electrochimica Acta, 43 p. 35 – 40, 1998.

ISECKE, B., SCHATZE, M., STREHBLOW H. H., **“Handbook of Materials Measurement Methods. Part D”**, Springer 2002;

JOIA, C. J. B. M.; MOREIRA, R. M.; FRANCO, C. V.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R.; MORAES, F. D.; BARBOSA, B. C.; **Corrosão pelo CO<sub>2</sub> em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% de Cr, aço inoxidável 13% Cr e aço inoxidável 13% Cr-5% Ni-2% Mo**. In: 6<sup>a</sup> COTEQ, 217., Salvador, 2002. Meio Digital.

KERMANI, M. B. e MORSHED, A. **“Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium”**, Corrosion, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003;

KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. **“Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales”**, Corrosion, v. 54, n. 10, p.835-842, 1998.

KRITZER, P. **“Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solution: a review”** J. Supercritical Fluids 29, p. 1 – 29, 2004;

KRITZER, P., BOUKIS, N., DINJUS, E. **“Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solution: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes”** Journal of Supercritical Fluids, 15 p. 205-227, 1999;

---

LEHR, I. L. e SAIDMAN, S. B.; **Corrosion protection of iron by polypyrrole coatings electrosynthesised from a surfactant solution**; Corrosion Science, 49, 2210 – 2225; 2007.

LIMA, L. M. O.; NETO, E. L. B.; DANTAS, A. A.; DANTAS, T. N. C.; **Desenvolvimento de um Flotador para Tratamento de Efluentes Oleosos a Partir de Sistemas Microemulsionados**; 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás; Rio de Janeiro, 2003.

LINTER, B.R. e BURSTEIN, G.T. **“Reactions of Pipeline Steel in Carbon Dioxide Solutions”** Corrosion Science, 41, p.117-139, 1999;

LOPES, Francisco Wendell Bezerra – **Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo – PRH-14: Engenharias de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil, 2007;

LORENTZ, W. J. e FISCHER, H. International Congress on Metallic Corrosion. Moscow. Distr. Amsterdam, Vol. 02 pp 99, 1969;

LUO, H.; GUAN, Y. C.; HAN, K. N., Corrosion, Houston: NACE 54 9 721-731, Sep 1998;

MAINIER, B. F., MARQUES, L. C. C. **“Corrosão Causada por Intensificadores a Base de Sais de Cobre em Acidificações de Poços de Petróleo”** 2 Congresso Latino-Americano de Hidrocarbonetos, 1989;

MAGALHÃES, A. A. e PIMENTA, G. S.; **Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos**; Rio de Janeiro, 2003;



---

MACIEL, M. A. M., ECHEVARRIA, A., RUMJANEK, V. M. **“Isolamento e caracterização de acil-tiossemicarbazidas como intermediários na síntese de compostos mesoiônicos”**, Química Nova, 21, p. 569-572, 1998;

MACIEL, M. A. M. **“Estudo da formação de compostos mesoiônicos pertencentes aos sistemas 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina e 1,3,4-triazólio-2-tiol”**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química/PPGQ, Rio de Janeiro, 1991.

MAINIER, F. B.; MARQUES, L. C. C., **“Ácido clorídrico e seus contaminantes”**. X Seminário de Completação, Restauração e Estimulação de Poços. Salvador : Petrobras - Petróleo Brasileiro S/A, p. 01-12, 1989;

MISHRA, S. **“Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide”**, Corrosion, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997;

MORA-MENDOZA, J. L. e TURGOOSE, S. **Fe<sub>3</sub>C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO<sub>2</sub> Systems under Turbulent Flow Conditions**, Corrosion Science, n. 44, p. 1223-1246, 2002.

MOURA, E. C. M., ROSSI, G. F. T., DANTAS, T. N. C., MACIEL, A. M., BELLINERY, M. S. S., ECHEVARRIA, A. **“Estudo Comparativo da Solubilidade de Tiossemicarbazonas e Hidrazinas em Sistemas Microemulsionados”** 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2006.

**MULTICORR MKII**, Portable Corrosion Metre User Manual, 1995;

NACE RP 0775, **“Preparation, Instalation, Analysis and Interpretation of corrosion coupons in Oilfield Operations”** 1999.

NEAL, A. L.; TECHKARNJANARUK S.; DOHNALKOVA, A.; MCCREADY, D.; PEYTON, B. M. e GEESEY, G. G. **“Iron sulfides and sulfur species produced at hematite**

---

**surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria**” *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.65, No. 2, pp. 223-235, 2001.

NESIC, S. e LUNDE, L. “**Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow**”, *Corrosion*, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994;

NETO, A. O. W, **Estudo de Novos Inibidores de Corrosão para Aplicação em Oleodutos**, Dissertação de Mestrado PRH-30 – UFRN, 2004;

NÓBREGA, A. C. V.; Silva, D. R. da; G. S.; BARBOSA A. A. F.; Silva, Gerson P. e Peixoto, D. G. “**Estudo De Caso – Monitoração Da Corrosão Interna Em Gasoduto**”. 7ª COTEQ – 09 à 12 de setembro de 2003 – Florianópolis, Santa Catarina.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P.; **Uses and applications of microemulsions**; *Current Science*, Vol. 80, nº 8; 2001.

PEYRELASSE, J.; “**Electrical properties of quaternary Winsor IV phases (the so-called microemulsions), as correlated to phase diagram features. Influence of the chemical structure of the alcohol cosurfactant**”. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 15, p. 7099 – 7118, 1982.

PIMENTA, G. S.; SILVA, C. A. M.; SANTOS, R. L.; VALVERDE, W. M. e MAGALHÃES, A. A. O. . “**Padrão De Gerenciamento Da Corrosão Interna Dos Dutos Da Petrobras**”. 7ª COTEQ – 09 à 12 de setembro de 2003 – Florianópolis, Santa Catarina.

PIMENTA, G. S.; SILVA, MAGALHÃES C. A.; SANTOS, RAMON L.; Valverde, Wagner M. e Magalhães, Álvaro A. O. . “**Estado Da Arte Do Monitoramento Da Corrosão Nos Dutos Da Transpetro**”. 7ª COTEQ – 09 à 12 de setembro de 2003 – Florianópolis, Santa Catarina.

PREDICT™ 3.0, “**Program for Evaluation and Determination of Corrosion in Steels: User’s Guide**”, 2002;

---

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G.; **“Natural Products as Corrosion Inhibition for Metals in Corrosive Media – A Review”** Materials Letters 62 (2008) p. 113–116, 2008;

RAMALHO, T. R. **“Reavaliação da Eficiência de Óleo de Coco Saponificado e de sua Microemulsão como Inibidores de Corrosão em uma Célula Eletroquímica Instrumentada”** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal;

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M.; **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial;** Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, Vol. 25, nº 1 – 2, p. 59 – 71; 2006;

ROSSI, C. G. F. T., SCATENAS, H. J., MACIEL, M. A. M., DANTAS, T. N. C., **“Estudo Comparativo da Eficiência da Difenilcarbazida e do Óleo de Coco Saponificado Microemulsionados na Inibição da Corrosão de Aço Carbono”** Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, p. 1128-1132, 2007;

ROSSI, C. G. F. T., **“Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados”** 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Mestrado e Doutorado Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal;

SANTOS, D. F., MACIEL, M. A. M., SARTI, S. J., CARVALHO, J. C. T., ECHEVARRIA, A. **“Estudo da ação antiinflamatória e potência ulcerogênica de compostos mesoiônicos, 1,4-difeniltiossemicarbazida e derivados”**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, 36, p. 291-299, 2000.

SHOESMITH, D. W., TAYLOR, P., BAILEY, M. G., OWEN, D. G., Journal Electrochemistry Society 127, (1980);

---

SILVA, J. M. et al. **Falha por Corrosão Pelo CO<sub>2</sub> em Trocador de Calor em Campo de Produção Marítima com Óleo Pesado**, LatinCorr, Fortaleza, 2006;

SOUSA, D. R.; JÚNIOR, A. O. M. e DEUS, E. P. . **“Avaliação Estrutural De Oleodutos Deteriorados Por Corrosão Interna”**. 7ª COTEQ – 09 à 12 de setembro de 2003 – Florianópolis, Santa Catarina.

TAMILSELVE, S. e RAJESWARI, S.; **The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution**; Anti-Corrosion Methods and Materials, Volume 50, Number 3, p. 223 – 231; 2003.

TAVORA, M. P., **“Avaliação de particulados sólidos na eficiência de inibidores de corrosão em meios salinos com CO<sub>2</sub>”** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Matérias, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TIZPAR, A. e GHASEMI, Z.; **The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution**; Applied Surface Science, 252, 8630 – 8634; 2006;

TRABANELLI, G. **“Fundamental and General Aspects of Inhibition Science”**. Nace 89, Paper N 133, New Orleans, Louisiana, April 17-21, 1989;

VIDELA, H. A. **“Corrosão Microbiológica e Biofouling em Sistemas Industriais – Introdução”** Manual Prático de Biocorrosão e Biofouling para a Indústria (1995);

VILORIA, A.; VERA J. R. **“Adamo I. Evaluacion del Tratamiento Químico sin Cromatos en la Torre de Enfriamiento de la Planta de Fertilizantes”** Pequiven El Tablazo. INF-TECN-TETM-00037,89. Los Teques 1989;

---

WANG, J . Q. e ATRENS, A. **“SCC initiation for X65 pipeline steel in the “high” pH carbonate/bicarbonate solution”** Corrosion Science 45, p. 2199-2217, 2003;

WOLYNEC, S. **“Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”** Edusp, 2003, São Paulo, S.P.;

WINSOR, P. A. **“Hydrotopy, solubilization, and related emulsification processes . VII Effect of constitution on amphiphilic properties”**, Transaction of Faraday Society, 44, p. 463-471, 1948.