INTERCORR2008_240

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da eficiência do Inibidor de corrosão de aço durante o processo de decapagem em ácido clorídrico

Leonardo Pinez Fernandes[1], Bruna C. Ferreira[2], Fabio M. Gudeliauskas[3],Andressa Boschetti[4]

Abstract

A business of Arcellor Mittal – Vega from São Francisco do Sul, realized a trial with the Chemetall from Brazil, using the steel corrosion inhibitor to hydrochloric acid. This product is based with amines and formaldehyde (INHIBITOR A) and this test had as objective decrease the acid consumption and the iron lost during the process.

At a customer in São Paulo were realized laboratory tests with the INHIBITOR A and with a corrosion inhibitor to hydrochloric acid without formaldehyde in his formulation (INHIBITOR B) to compare the results between INHIBITOR A and B.

The results were checked for lost weight test, inhibitor efficiency, the high temperature stability test and cyclic voltametry.

Resumo

A unidade da ArcelorMittal-Vega localizada em São Francisco do Sul, realizou um teste em linha de produção, juntamente com a Chemetall do Brasil, com o inibidor de corrosão de aço em meio clorídrico à base de aminas contendo formaldeído (Inibidor A), com o intuito de diminuir o consumo de ácido clorídrico e a perda de ferro durante o processo de decapagem.

Em um cliente localizado em São Paulo foram realizados testes com o Inibidor A e com um inibidor isento de formaldeído (Inibidor B) para que o efeito de inibição oferecido por cada um pudesse ser comparado. A avaliação dos resultados foi baseada em resultados de perda de massa, cálculo da eficiência do inibidor comparado à solução clorídrica sem o produto, teste de estabilidade do produto quando aquecido e voltametria cíclica.

Palavras-chave: ácido Clorídrico, decapagem, aço.

Introdução

Este estudo teve como objetivo principal estudar a eficiência de dois tipos de inibidores de corrosão de aço em meio clorídrico em altas temperaturas, simulando as condições das linhas de decapagem das usinas siderúrgicas em geral. Este trabalho foi realizado pela Chemetall do Brasil em conjunto unidade da ArcelorMittal-Vega e com um cliente localizado em São Paulo.

[1] Engenheiro Químico – Escola de Engenharia de Lorena/ USP – ArcelorMittal – Vega.
[2] Mestre, Bacharel em Química Tecnológica – Chemetall
[3] Bacharel em Química – Chemetall
[4] Mestre, Bacharel em Química Tecnológica – Prof. Universidade do Vale do Paraíba

Depois de comprovada a eficiência do inibidor contendo uma concentração inferior a 6% de formaldeído na formulação comparou-se os resultados com o inibidor isento de formaldeído.
O que deve ser levado em consideração quando se indica um inibidor para linha de decapagens de usinas siderúrgicas é a velocidade da linha de decapagem (aproximadamente 140 m/min) e a temperatura a qual o ácido clorídrico é submetido (aproximadamente 85°C).
A eficiência de inibição foi determinada a partir de um ensaio de perda de massa que tentou simular as condições das linhas de produção de cada empresa. Depois de determinada a eficiência da inibição verificou-se a estabilidade da solução clorídrica contendo o inibidor. Este teste de degradação consiste no reaquecimento da solução decapante por um tempo determinado. Após a solução contendo o inibidor ter sido reaquecida o ensaio de perda de massa foi repetido e a eficiência após exposição em elevada temperatura verificada.
Para o inibidor que apresentou eficiência de inibição superior a 90% e bom resultado no teste de degradação foi realizado um estudo utilizando-se voltametria cíclica.

Procedimentos

No teste realizado na linha de decapagem da Vega (Figura 1) retirou-se a solução decapante do Tanque 3 da linha de produção (Figura 2). A solução continha 208 (g/L) de ácido clorídrico e 44 g/L de Fe^{2+}. A temperatura da solução clorídrica foi mantida em 85ºC durante o teste. O tempo de imersão das peças foi igual a 5 minutos.
A concentração do inibidor da Chemetall contendo formaldeído (Inididor A) adicionado a esta solução foi igual a 0,3 ml/L.
Já no teste realizado em São Paulo verificou-se a eficiência de inibição do Inibidor A e B.
Para o teste com o Inibidor A preparou-se uma solução contendo 140 (g/L) de ácido clorídrico contaminado com uma concentração de Fe^{2+} igual a 40 g/L. A temperatura da solução clorídrica foi mantida em 80ºC durante o teste. O tempo de imersão das peças foi igual a 45 minutos e a concentração do inibidor da Chemetall contendo formaldeído (Inididor A) adicionado a esta solução foi igual a 0,2, 0,3 e 0,5 ml/L.
Para o teste com o Inibidor B preparou-se uma solução contendo 110 g/L de ácido clorídrico contaminado com uma concentração de Fe^{2+} igual a 78 g/L. A temperatura da solução clorídrica foi mantida entre 70 – 75 ºC durante o teste. O tempo de imersão das peças foi igual a 30 minutos. A concentração do Inibidor B adicionado a esta solução foi igual a 1 e 1,5 ml/L.
No teste chamado de branco não foi adicionado inibidor ao ácido.

Em todos os testes as amostras de aço utilizadas foram limpas com percloroetileno, secas com ar quente e pesadas em balança analítica (massa inicial). Após a limpeza a amostra foi imersa na solução decapante, depois foi enxaguada em água, imersa em solução de soda 8% (m/v), enxaguada em água DI, seca em ar quente e pesada em balança analítica (massa final).
O volume de cada amostra também foi calculado a partir das medidas obtidas com um paquímetro digital.

Os testes de perda de massa foram realizados em duas etapas:

ETAPA1: As soluções decapante foram preparadas, aquecidas e testadas (teste para verificar a eficiência do inibidor),
ETAPA2: A solução decapante foi resfriada, novamente aquecida e testada (teste para verificar a estabilidade do inibidor exposto à temperatura elevada).

Apresentação dos Resultados

A eficiência de inibição (I%) foi calculada segundo a equação:

$$I\ (\%) = \{1 - [(\Delta m/Volume)_{inibidor}/(\Delta m/Volume)_{BRANCO}]\}.100$$

Os resultados apresentados abaixo foram oriundos de testes realizados na linha de decapagem da Vega e no laboratório de uma empresa de São Paulo. Estes resultados estão apresentados separadamente.

VEGA

ETAPA1:

Tabelas de 1 e 2: **TESTE VEGA:** Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas na solução teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com adição de 0,3 ml/L do Inibidor A. A temperatura da solução foi mantida em 85ºC e os corpos de prova foram imersos nesta solução por 5 minutos. O teste foi realizado em duplicata. Solução testada logo após adição do Inibidor A.

ETAPA2:

A solução decapante foi testada após a linha de produção ter trabalhado durante 24 horas.
É importante salientar que a adição de inibidor e do ácido clorídrico novo é feita de forma continua. No caso do Inibidor A a bomba dosadora trabalhou no limite de sua capacidade mínima, refletindo a baixa concentração necessária de inibidor para uma inibição de corrosão efetiva.

Tabelas 3: **TESTE VEGA:** Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas na solução do Tanque 3 da linha de decapagem após 24 horas de trabalho. A bomba dosou no máximo 0,8L/h do Inibidor A. A temperatura da solução foi mantida em 85ºC e os corpos de prova foram imersos nesta solução por 5 minutos. Os testes foram realizados em duplicata.

Para se comprovar os resultados apresentados anteriormente realizou-se um estudo utilizando-se voltametria. O ensaio foi realizado utilizando-se o mesmo aço da Vega como eletrodo de trabalho, um fio de platina em espiral como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência de prata, cloreto de prata saturado em cloreto. O potencial foi variado de -1,5 a 1,5 V com uma velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s e a solução de estudo continha 110 g/L de ácido clorídrico contaminado com uma concentração de Fe^{2+} igual a 45 g/L com e sem 0,3 mL/L de INIBIDOR A, a temperatura da solução foi mantida em 80°C durante todo o ensaio. Também realizou-se o ensaio para a solução contendo o inibidor após esta ser reaquecida (teste de degradação). A resposta do ensaio esta apresentada na Figura 3.

Figura 3: Voltametria do aço da Vega exposto a solução clorídrica contendo ferro com ou sem o inibidor antes e após o reaquecimento. O potencial de varredura variou de -1,5 a 1,5 V com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s. A temperatura da solução foi mantida em 80°C durante todo o ensaio.

Pelo gráfico podemos observar que o potencial de corrosão (Ecorr) se tornou mais positivo quando o aço foi exposto a uma solução contendo inibidor, contendo inibidor após reaquecimento e por ultimo a solução decapante sem inibidor. Isso confirma os resultados de perda de massa, já que quanto mais positivo o potencial de corrosão mais protegida contra a corrosão a superfície esta.
Pelas curvas observa-se que o produto age como inibidor da curva catódica evitando a oxidação do aço (curva vermelha possui uma densidade de corrosão catódica maior que as demais, evidenciando maior intensidade da reação de ataque da superfície).
Com a voltametria também foi possível se determinar a densidade de corrente de corrosão (jcorr) e a resistência a polarização (Rp) oferecida pelo aço quando exposto às soluções testadas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Apresentação dos resultados obtidos pelo ensaio de voltametria.

A resistência a polarização das soluções contendo inibidor foi muito superior do que a solução decapante isenta de inibidor e a densidade de corrosão que representa a intensidade da reação que ocorre na superfície do eletrodo foi muito maior para a solução isenta de inibidor. Estes resultados confirmam os encontrados pelo ensaio de perda de massa.

LABORATÓRIO DE UMA EMPRESA DE SÃO PAULO

INIBIDOR A:

ETAPA 1:

Tabela 5: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 0,2; 0,3 e 0,5 ml/L do Inibidor A (formaldeído). A temperatura das soluções foi mantida em 80ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 45 minutos.

ETAPA 2:
Tabela 6: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 0,2; 0,3 e 0,5 ml/L do Inibidor A após serem resfriadas e reaquecidas. A temperatura das soluções foi mantida em 80ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

INIBIDOR B (sem formaldeído):

Tabela 7: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 1,0 e 1,5 ml/L do Inibidor B (sem formaldeído). A temperatura das soluções foi mantida entre 70 e 75ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

Tabela 8: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO), com 1,0 e 1,5 ml/L do Inibidor B após serem resfriadas e reaquecidas. A temperatura das soluções foi mantida entre 70 e 75ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

Discussão dos Resultados

VEGA

Os resultados dos ensaios de perda de massa realizados na VEGA mostraram que além de um excelente inibidor de corrosão para o aço em meio clorídrico o INIBIDOR A da Chemetall oferece também uma ótima estabilidade quando exposto a elevada temperatura. O aumento da eficiência do inibidor apresentado na tabela 3 ocorreu pois mesmo a bomba dosadora operando em sua capacidade mínima a quantidade de inibidor dosado foi superior à necessária. Logo, modificando-se a bomba utilizada a economia de inibidor pode ser ainda maior. Durante o teste verificou-se que a quantidade de inibidor da Chemetall foi pelo menos 6 vezes menor que o inibidor da outra empresa.

LABORATÓRIO DE UMA EMPRESA DE SÃO PAULO

Pelos resultados apresentados dos testes realizados em laboratório observa-se uma superioridade muito grande do INIBIDOR A com relação ao INIBIDOR B, principalmente com relação a concentração que deve ser utilizada e a estabilidade quando exposto a elevada temperatura.

Conclusões

Pode-se concluir deste estudo, que o INIBIDOR que contém formaldeído tem desempenho muito superior ao inibidor que não contém este composto, muito provavelmente porque este tem a função de diminuir a fragilidade causada no metal devido a liberação de hidrogênio que ocorre durante o processo de decapagem.
Em linha de produção, concluí-se que o INIBIDOR A da Chemetall atende as necessidades da Vega quanto à eficiência de inibição e ainda diminui em pelo menos 6 vezes a quantidade de inibidor necessária o que facilita a logística e diminui, além o espaço físico necessário na estocagem o custo do processo e o consumo de ácido clorídrico.

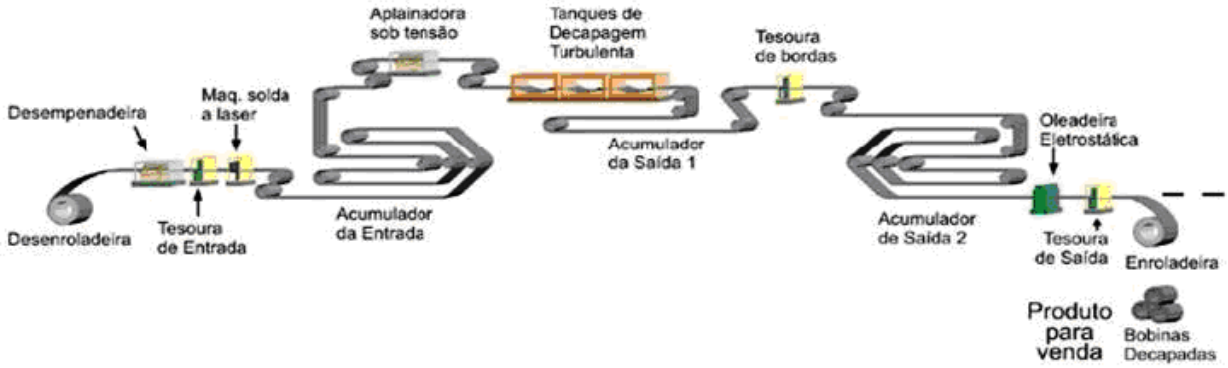

Figura 1: Esquema da Linha de decapagem do Grupo Arcellor Mittal – Vega.

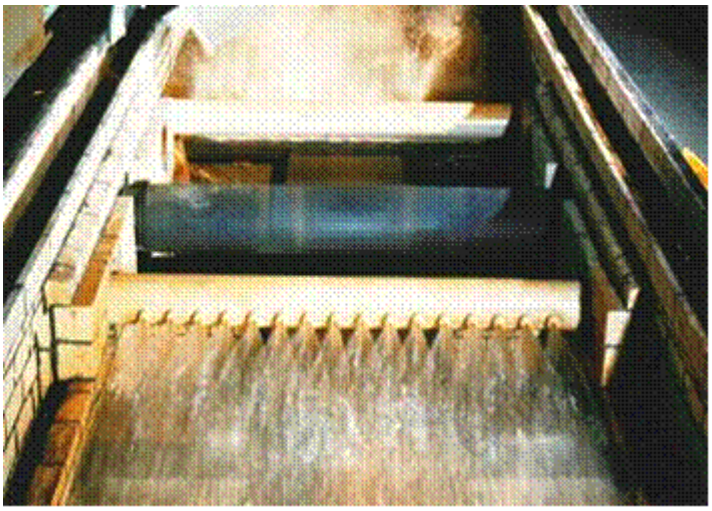

Figura 2: Tanque de decapagem.

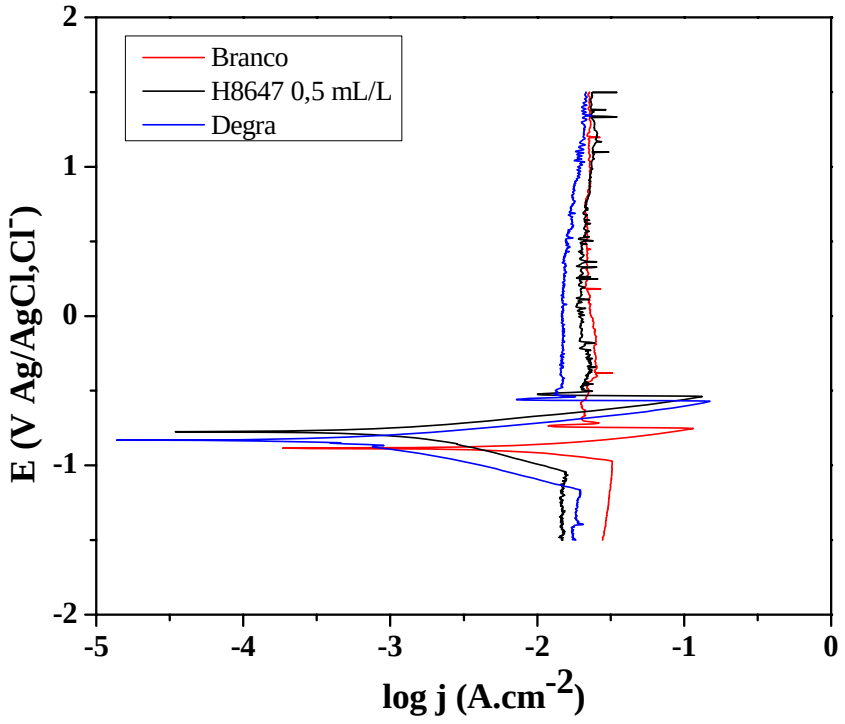

Figura 3: Voltametria do aço da Vega do Sul exposto a solução clorídrica contendo ferro com ou sem o inibidor antes e após o reaquecimento. O potencial de varredura variou de -1,5 a 1,5 V com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s. A temperatura da solução foi mantida em 80°C durante todo o ensaio

Tabelas de 1 e 2: **TESTE VEGA:** Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas na solução teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com adição de 0,3 ml/L do Inibidor A. A temperatura da solução foi mantida em 85ºC e os corpos de prova foram imersos nesta solução por 5 minutos. O teste foi realizado em duplicata. Solução testada logo após adição do Inibidor A.

Tabela 1:

BRANCO: Tempo de Imersão = 5'			
Amostras	**m_i**	**$m_{5'}$**	**Δm**
1	26,4151 g	25,5898 g	0,8253 g
2	27,6748 g	26,7501 g	0,9247 g
Média			0,8750 g

Tabela 2:

0,3 ml/L Inibidor A: Tempo de Imersão = 5'			
Amostras	**m_i**	**$m_{5'}$**	**Δm**
1	27,7427 g	27,6776 g	0,0651 g
2	27,4617 g	27,3856 g	0,0761 g
Média			0,0706 g
$\overline{I(\%)}$ **= 92,1%**			

Tabelas 3: **TESTE VEGA:** Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas na solução do Tanque 3 da linha de decapagem após 24 horas de trabalho. A bomba dosou no máximo 0,8L/h do Inibidor A. A temperatura da solução foi mantida em 85ºC e os corpos de prova foram imersos nesta solução por 5 minutos. Os testes foram realizados em duplicata.

Tempo de Imersão = 5'			
Amostras	**m_i**	**$m_{5'}$**	**Δm**
1	28,0377 g	28,0041 g	0,0336 g
2	28,1747 g	28,1309 g	0,0438 g
Média			0,0387 g
$\overline{I(\%)}$ **= 95,7 %**			

Tabela 4: Apresentação dos resultados obtidos pelo ensaio de voltametria.

Ensaio	**Ecorr (V)**	**jcorr (mA/cm^2)**	**Rp (Ω/cm^2)**
INIBIDOR A	-0,77	0,85	26
Degradação	-0,82	0,54	30
Sem Inibidor	-0,88	8,2	2,7

Tabela 5: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 0,2; 0,3 e 0,5 ml/L do Inibidor A (formaldeído). A temperatura das soluções foi mantida em 80ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 45 minutos.

BRANCO	0,2 ml/L	0,3 ml/L	0,5 ml/L
mi= 49,9999 g	mi= 49,4583 g	mi= 50,1200 g	mi= 53,4937 g
mf= 45,6642 g	mf= 48,0257 g	mf= 49,6851 g	mf= 53,2031 g
Δm= 4,3357 g	Δm= 1,4326 g	Δm= 0,4349 g	Δm= 0,2906 g
Volume= 6,558 cm3	Volume = 6,470 cm3	Volume = 6,549 cm3	Volume = 7,000 cm3
Δm/ V = 0,6611 g/cm3	Δm/ V = 0,2214 g/cm3	Δm/ V = 0,0664 g/cm3	Δm/ V = 0,0415 g/cm3
---	I = 66,5%	I = 90%	I = 93,7%

ETAPA 2:

Tabela 6: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 0,2; 0,3 e 0,5 ml/L do Inibidor A após serem resfriadas e reaquecidas. A temperatura das soluções foi mantida em 80ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

BRANCO	0,2 ml/L	0,3 ml/L	0,5 ml/L
mi= 51,3078 g	mi= 52,1792 g	mi= 54,4619 g	mi= 53,6400 g
mf= 49,1342 g	mf= 51,3105 g	mf= 54,1248 g	mf= 53,3718 g
Δm= 2,1736 g	Δm= 0,8687 g	Δm= 0,3371 g	Δm= 0,2682 g
Volume= 6,700 cm3	Volume = 6,820 cm3	Volume = 7,060 cm3	Volume = 6,970 cm3
Δm/ V = 0,3244 g/cm3	Δm/ V = 0,1274 g/cm3	Δm/ V = 0,0477 g/cm3	Δm/ V = 0,0385 g/cm3
---	I = 60,73%	I = 85,3%	I = 88,1%

Tabela 7: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO) e com 1,0 e 1,5 ml/L do Inibidor B (sem formaldeído). A temperatura das soluções foi mantida entre 70 e 75ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

BRANCO	1,0 ml/L	1,5 ml/L
Mi= 37,7712 g	Mi= 39,6066 g	Mi= 38,9273 g
Mf= 34,2711 g	Mf= 37,9134 g	Mf= 38,7483 g
Δm= 3,5001 g	Δm= 1,6932 g	Δm= 0,1790 g
Volume= 4,7749 cm^3	Volume= 5,0139 cm^3	Volume= 4,8961 cm^3
Δm/V= 0,7330 g/cm^3	Δm/V= 0,3377 g/cm^3	Δm/V= 0,0366 g/cm^3
	I% = 53,9%	I% = 95%

Tabela 8: Apresentação dos resultados de perda de massa para amostras imersas nas soluções teste sem adição de inibidor (BRANCO), com 1,0 e 1,5 ml/L do Inibidor B após serem resfriadas e reaquecidas. A temperatura das soluções foi mantida entre 70 e 75ºC e os corpos de prova ficaram imersos nestas soluções por 30 minutos.

BRANCO	1,0 ml/L	1,5 ml/L
mi=36,2763 g	mi=36,6037 g	mi=37,0134 g
mf= 34,0630 g	mf= 33,8353g	mf= 34,8587g
Δm= 2,2133 g	Δm= 2,7684g	Δm= 2,1547g
Área= 4,5574 cm^3	Área= 4,6370cm^3	Área= 4,658cm^3
Δm/Área= 0,4856 g/cm^3	Δm/Área= 0,5970g/cm^3	Δm/Área= 0,4629 g/cm^3
	I% = ---	I% = 24,7%