

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do Desempenho da Trietanolamina como Inibidor de Corrosão para o Aço 304L em Águas de Produção da Indústria Petrolífera

Gabriela O. Pinon¹, Patrícia G. Corradini², Nickson Perini³, Eustáquio V. R. de Castro⁴,
Marcos B. J. G. de Freitas⁵

Abstract

Oil production is usually accompanied by the production of water. These waters are characterized by presenting as constituents, chloride and sulfur compounds, which confer an extremely corrosive. Thus, the investigation of inhibitors is shown as an alternative to minimize the damages caused to the industries. The effectiveness of an inhibitor is related to its capacity to adsorb on the metal surface. Thus, were evaluated the corrosion rates of AISI 304L in a sample of water-free by using triethanolamine (TEA) as an inhibitor at various concentrations. The electrochemical techniques used were linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As a result, there was a decrease in corrosion rate compared with the sample in the absence of that substance. The efficiency from a given concentration decreases due to saturation of the adsorbed layer on the metal surface as shown by the values of polarization resistance (R_p) and inhibition efficiency (IE%). EIS measures show the presence of a constant phase element (Q), due to irregularities in the electrode surface. The use of triethanolamine was efficient and the phenomenon of adsorption is essential for the effectiveness of this process.

Resumo

A exploração de petróleo é normalmente acompanhada da produção de água. Essas águas caracterizam-se por apresentarem como constituintes, cloretos e compostos sulfurados, que lhe conferem um caráter extremamente corrosivo. Desta forma, a investigação de inibidores

¹ Graduanda de Bacharel em Química – Universidade Federal do Espírito Santo

² Graduanda de Bacharel em Química – Universidade Federal do Espírito Santo

³ Mestrando em Química – Universidade Federal do Espírito Santo

⁴ Doutor em Química – Universidade Federal do Espírito Santo

⁵ Doutor em Química – Universidade Federal do Espírito Santo

mostra-se como uma alternativa capaz de minimizar os prejuízos gerados para as indústrias. A eficácia de um inibidor está relacionada com a sua capacidade de adsorção na superfície do metal. Assim, avaliaram-se as taxas de corrosão do aço AISI 304L em uma amostra de água-livre usando trietanolamina (TEA) como inibidor em várias concentrações. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram as de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Como resultado, observou-se uma diminuição da taxa de corrosão se comparada com a amostra na ausência dessa substância. A eficiência, a partir de dada concentração, diminui devido à saturação da camada adsorvida sobre a superfície do metal como pode ser observado pelos valores de resistência à polarização (R_p) e eficiência de inibição (EI%). As medidas de EIE mostram a presença de um elemento de fase constante (Q), decorrente de irregularidades na superfície do eletrodo. O uso da trietanolamina mostrou-se eficiente e o fenômeno de adsorção é fundamental para a eficácia desse processo.

Palavras-chave: inibidores de corrosão, água de petróleo, aços inoxidáveis.

Introdução

No último século observou-se um grande avanço tecnológico acompanhado da maior necessidade de utilização de peças e estruturas metálicas na maioria dos setores da sociedade. Isso torna o estudo da corrosão, principalmente no que se refere à sua proteção, de importância fundamental para a manutenção da vida útil destes materiais, além de reduzir os custos gerados dos processos corrosivos. Estudos estimam que os gastos com os processos corrosivos possam alcançar 4% do valor do PIB de um país desenvolvido como os Estados Unidos, sendo que, cerca de 1% do PIB (US\$ 69 a 82 bilhões) poderiam ser economizados se algumas medidas viáveis de prevenção e controle de corrosão fossem aplicadas. No Brasil, por exemplo, a estimativa de gastos relativos a processos corrosivos situa-se na faixa de US\$ 15 bilhões ao ano ^[1].

Além da razão econômica, existem também as razões ambientais e sociais, pois alguns dos maiores acidentes ambientais acontecidos no mar, por exemplo, envolvem derreamentos de óleos com conseqüente contaminação do ecossistema local, prejudicando a vida animal.

A indústria de petróleo é um setor que utiliza inibidores de corrosão em grande escala que é fundamental para a preservação da integridade das peças metálicas envolvidas desde os processos de extração até os processos de refino.

Diante disso, inibidores são utilizados para reduzir a taxa de dissolução dos metais e os mais conhecidos são os surfactantes contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Neste caso, essas substâncias agem como inibidores por adsorção ^[2].

Nesse trabalho, o objetivo é estudar o uso da Trietanolamina (TEA), em várias concentrações, como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304L em meio de água livre da indústria do petróleo. A parte experimental consiste caracterização da amostra de água livre quando ao teor de cloretos e sulfetos. Em seguida, a realização de ensaios eletroquímicos utilizando técnicas de resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Além da caracterização metalográfica do aço 304L e das análises de por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), no aço corroído.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante a exploração de petróleo, é comum a produção de significativa quantidade de água, que pode ser originária do poço perfurado, denominada água conata, ou àquela utilizada na injeção para manutenção da pressão e volume do reservatório. Sua composição é extremamente complexa, devido à presença de constituintes orgânicos e inorgânicos. Os cloretos e sulfetos, por exemplo, são alguns dos íons presentes na água de produção, sendo particularmente agressivos e aceleradores dos processos de corrosão nos dutos ^[2].

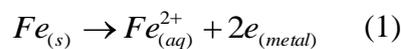
O termo corrosão aplica-se à deterioração de materiais metálicos e não-metálicos causada pela interação físico-química com o meio operacional. Essa deterioração provoca alterações significativas nos materiais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-os inadequados para o uso. As conseqüências da corrosão são muitas e variadas, e seus efeitos na segurança, confiabilidade e eficiência em equipamentos de operação ou estruturas são freqüentemente mais sérios do que a simples perda de massa do material. Isso pode demandar onerosas substituições, embora a quantidade de material destruída seja bastante pequena ^[3]. Alguns dos principais efeitos prejudiciais do processo de corrosão podem ser resumidos como segue ^[4]:

- Redução da espessura do material e conseqüente perda da resistência mecânica e estrutural.
- Riscos de acidentes ambientais e perdas de vidas humanas resultantes da deterioração ou falhas estruturais em pontes, dutos, carros, trens e aeronaves, por exemplo.
- Perda de eficiência e superdimensionamento de projetos industriais.
- Redução dos valores de bens devido ao aparecimento de deteriorações.
- Perda de propriedades superficiais tecnicamente importantes, que incluem a dureza, resistência à fricção, escoamento de fluidos, condutividade elétrica, refletividade ou transferência de calor por uma superfície.

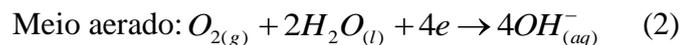
A corrosão dos metais é geralmente um processo espontâneo na natureza, que ocorre através de reações eletroquímicas na superfície dos metais com tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente, corrosão. Para abordar este problema será considerado o processo de corrosão de uma peça de ferro metálico imersa em solução

aquosa aerada. Nos sítios anódicos da superfície metálica tem-se a formação de íons ferrosos por oxidação, na chamada reação anódica (equação 1), com produção de elétrons. A reação anódica tem como consequência a dissolução do metal e o deslocamento dos elétrons produzidos para outros pontos do metal, onde a reação catódica é possível. Nos sítios catódicos os elétrons podem reagir com componentes do eletrólito passíveis de redução, como o oxigênio (equação 2). As reações anódicas e catódicas ocorrem simultaneamente e variam de acordo com o metal e o meio corrosivo. As reações mais comuns presentes na corrosão do ferro são [4]:

- Reação anódica (reação de oxidação ou corrosão)



- Reações catódicas (reações de redução)



ou



Uma consequência das reações eletroquímicas fundamentais 2 e 3 é a elevação do pH provocada pela produção de íons hidroxila ou o consumo de íons hidrogênio, criando condições favoráveis à formação de uma película de óxido na superfície do metal, de acordo com a reação:



Na região do metal em que se forma esta película passivadora aderente e extremamente fina (da ordem de 4 nm) praticamente não se observa corrosão. No entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, necessários para a ocorrência de novas reações na superfície dessa película, pois se trata de um óxido semicondutor [5].

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais atividades diversas industriais. Entre as atividades em que a corrosão é um fator muito importante, destacam-se as atividades de refino e processamento do petróleo.

A indústria de petróleo é uma das áreas mais afetadas pelos problemas causados pela corrosão. Em uma refinaria, vários são os locais e os tipos de corrosão existentes, mas pode-se destacar aquele provocado pela águas de produção, uma vez que ainda não existem muitos estudos que possam auxiliar na redução desses danos ^[6].

A elevada resistência à corrosão é uma característica muito interessante dos aços inoxidáveis, conferindo-lhe alta aplicabilidade nos mais diversos setores industriais. Entretanto, apesar de serem intitulados como aços inoxidáveis, isso não quer dizer que não sejam passíveis de sofrerem oxidação ^[7].

Na metalurgia, aço inox é uma liga de ferro com um teor mínimo de 10% de cromo (Cr), com composição balanceada para que se tenha resistência à corrosão. Tal aço é altamente resistente à corrosão em uma variedade de ambientes, especialmente à temperatura ambiente. Esta resistência pode ser melhorada através de adições de níquel e molibdênio. Alguns outros elementos como: cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, selênio podem ser adicionados para a obtenção de características mecânicas particulares ^[8].

A característica básica dos aços inoxidáveis é a sua elevada resistência à corrosão. São aços fáceis de serem trabalhados, aceitam deformações permanentes sem comprometimento de suas características, são versáteis e de fácil limpeza e manutenção por apresentarem superfície lisa e, em aplicações arquitetônicas e de decoração, apresentam aspecto estético atraente valorizando ambientes ^[9].

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em diversos setores, destaca-se sua aplicação no setor de bens de consumo duráveis (40%) e indústria automobilística (15%). Nas indústrias químicas, por exemplo, esses aços mantêm suas propriedades mesmo quando há mudanças bruscas de temperatura e corrosão, o inox é muito utilizado em tanques de armazenamento de produtos e tubulações de circulação desses materiais, seja nas peças e equipamentos que manipulam produtos químicos ^[8]. Os aços inoxidáveis são utilizados nas indústrias de petróleo para a constituição dos dutos, mais especificamente, são encontrados nas carcaças intertravadas (Figura 1).

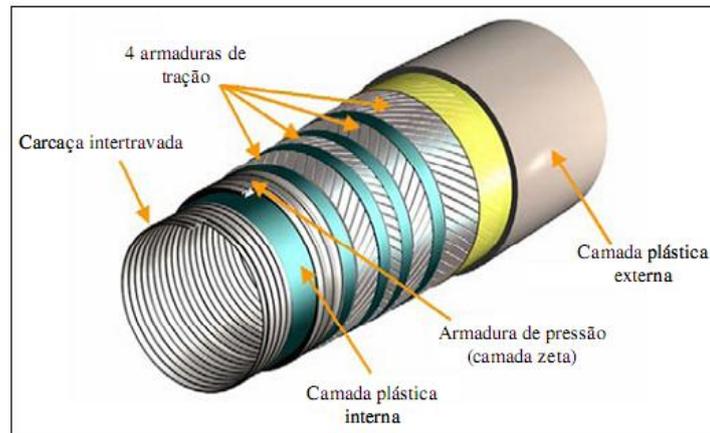


Figura 1: Estrutura metálica dos dutos de produção.

Dentro dessa classe de aços, existem os aços inoxidáveis austeníticos. Apresentam em sua matriz uma percentagem mínima de 16% de cromo, 8% de níquel, e o teor de carbono variando entre 0,02% e 0,15%. Esses aços apresentam como fase predominante na sua microestrutura a austenita, que é definida como uma solução sólida de carbono no ferro gama, o qual é uma das formas alotrópicas do ferro cuja estrutura cristalina verificada é a cúbica de face centrada (CFC). A fase austenita possui grãos na forma de polígonos irregulares e apresentam como características boa resistência mecânica e apreciável tenacidade. Esta fase não é estável nos aços comuns a temperaturas abaixo de 720 °C, no entanto, devido à adição de elementos de liga, como o níquel, isto se torna possível ^[7]. A figura 2 mostra as faixas de composições de uma liga Fe-Cr-Ni nas quais se tem austenita estável na temperatura ambiente.

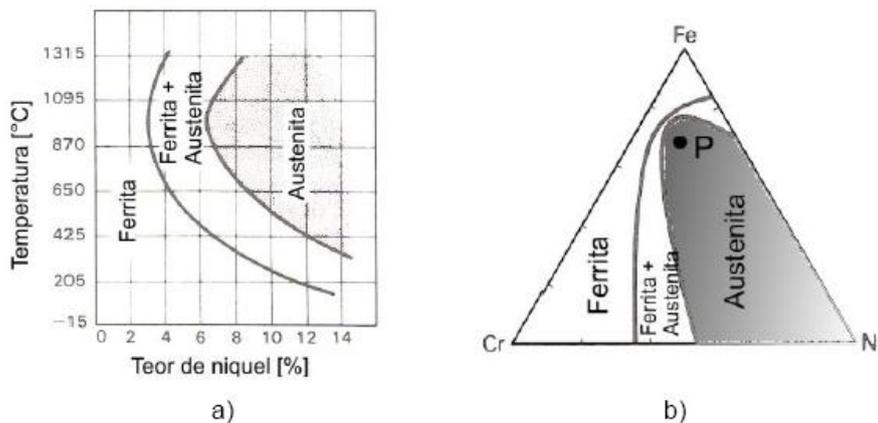


Figura 2: a) Efeito da variação do teor de níquel na estabilidade da austenita num aço com 18% de cromo. b) faixas de composições de uma liga Fe-Cr-Ni nas quais se tem austenita estável na temperatura ambiente ^[10].

Os aços inoxidáveis austeníticos podem, em função dos elementos de liga presentes na composição, resistir à corrosão atmosférica em várias soluções aquosas, na presença de alimentos, em ácidos oxidantes: fosfórico, nítrico, acéticos e em soluções diluídas contendo cloretos e em ácidos sulfurosos ^[8].

Nas indústrias químicas, em geral, os aços inoxidáveis são muito empregados, especialmente os aços austeníticos dos tipos AISI 304, AISI 304L, AISI 316 e AISI 316L. Tais aços aliam boa resistência mecânica, necessária para a construção dos equipamentos e/ou instalações, à boa resistência à corrosão.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é devido à formação de uma fina camada protetora na presença de oxidantes, especialmente o oxigênio, fenômeno conhecido como passivação. Essa fina camada é formada por óxidos de cromo hidratados de natureza contínua, insolúvel e não-porosa e atua como uma barreira entre o metal e o meio, conferindo proteção ao metal e, conseqüentemente, evitando a sua corrosão ^[11].

O aço 304L é um aço inoxidável austenítico definido como aço de alta liga, pois apresentam elevados teores de certos elementos como Cr, Ni e Mn, o que possibilita a retenção da estrutura austenítica à temperatura ambiente.

Estes aços inoxidáveis são conhecidos como 18-8 por apresentarem em sua composição química, basicamente, estas percentagens de cromo e níquel, respectivamente. A composição química dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300: o 304 e o 304L, em teores máximos, podem ser observados na Tabela 1, sendo que a principal diferença entre eles é o teor de carbono existente. Utiliza-se a letra “L” para especificar que o referido aço apresenta um teor de carbono menor que o normalmente encontrado na série 304. O teor de ferro vem pelo balanceamento da composição química ^[7].

Tabela 1 – Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos série 304 ^[12].

Aço AISI	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
304	0,08	18,00 a 20,00	8,00 a 10,50	2,00	1,00	0,045	0,030
304L	0,03	18,00 a 20,00	8,00 a 12,00	2,00	1,00	0,045	0,030

Assim, a investigação de substâncias com potencial de inibição do processo corrosivo em aços inoxidáveis austeníticos torna-se um tópico de grande importância tendo em vista a

escassa literatura envolvendo o estudo da corrosão provocada por águas de petróleo e os possíveis inibidores ^[13].

Os inibidores podem ser classificados conforme seu comportamento em: anódicos, catódicos, mistos ou por adsorção. No caso da trietanolamina, utilizada no estudo em questão, ela é classificada como um inibidor por adsorção. Estes inibidores agem com a formação de um filme protetor sobre as regiões anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal ^[1].

Por ser tratar de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a natureza deste, a temperatura, a velocidade e a composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada à sua capacidade de formar um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofílicas ionizáveis e hidrofóbicas. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo, temos as aminas, aldeídos, mercaptanas e compostos acetilênicos ^[1].

Em geral, a escolha das substâncias inibidoras e sua eficiência está relacionada com a presença de ligações π em suas estruturas, além da presença de átomos de oxigênio, enxofre e, principalmente, nitrogênio. Citam-se como exemplos de compostos nitrogenados: 4-acetil-piridina, aminas alifáticas como: dimetilamina, etilamina, dietilamina; derivados da butilamina: butildietilamina e outros como a octilamina. Nesse caso, a interação do inibidor com o metal ocorre através da doação do par de elétrons não compartilhados do nitrogênio para o metal ^[13].

Estudos ^[14] sugerem dois tipos de interação ^[14] entre o metal e o inibidor, sendo que a primeira ocorre por adsorção química com a formação da ligação entre átomos de nitrogênio das aminas e átomos de ferro do metal e, na segunda, ocorre a ligação do hidrogênio de grupamentos NH e átomos de oxigênio da superfície metálica.

Os autores concluíram que nas aminas de baixo peso molecular os fatores que mais influenciam nas regiões ativas são o peso molecular, o pKa e o número de átomos de nitrogênio, sendo que nas regiões passivas o número de ligações NH torna-se um fator adicional. Desta forma, uma amina tende a ser inibidora se tiver um alto peso molecular,

sendo solúvel em água, e contiver um grande número de átomos de nitrogênio e ligações NH, assim como um alto valor de pKa.

A trietanolamina, por exemplo, é uma substância pertencente à classe das etanolaminas, juntamente com a monoetanolamina e a dietanolamina. Apresenta como característica ser pouco volátil à temperatura ambiente, boa solubilidade em água, higroscópica e odor amoniacal. É formada a partir reação do óxido de eteno com a dietanolamina, visto na Figura 3.

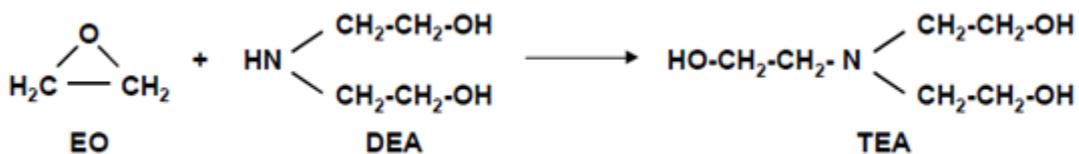


Figura 3: Etapa da reação de preparação da trietanolamina.

As etanolaminas também podem ser utilizadas na formulação de produtos farmacêuticos, de agentes de dispersão de colas, gomas, látex e reveladores fotográficos, como acelerador de vulcanização de borracha e, principalmente, como inibidor de corrosão ^[15]. A presença o átomo de nitrogênio, além de outras características descritas anteriormente, essa substância pode ser considerada um inibidor por adsorção.

Jeyepabha et al ^[13], estudou o efeito inibidor das etanolaminas para a corrosão do aço carbono em 0.5 M de H₂SO₄. Utilizando medidas de resistência a polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, concluíram que as etanolaminas são bons inibidores de corrosão para o aço carbono no meio estudado. Atribuíram a inibição como sendo obtida por adsorção de moléculas de amina com o ferro, sem alteração do mecanismo das reações de corrosão parcial. Entre as três, dietanolamina ofereceu as maiores eficiências de inibição.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Caracterização da amostra de água

Inicialmente, a amostra de água-livre foi caracterizada quanto aos valores de pH e condutividade, além da determinação dos teores de cloretos, pelo método de Mohr, e de sulfetos, pelo método iodométrico. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização físico-química da amostra de água livre.

Amostras	Ph	Condutividade (mS x cm ⁻¹)	[Cl ⁻] (ppm)	[S ²⁻] (ppm)
A	6,78	152,2	141.962	3,2

2. Preparo das amostras de Aço

As amostras de aço 304L foram preparadas através de um polimento com lixas de seis granulometrias diferentes: 80, 150, 400, 600 e 1500, com a finalidade de se obter uma superfície mais homogênea para a realização dos ensaios eletroquímicos. Depois de lixados, foram desengordurados com acetona, lavados com água para retirada do excesso do solvente orgânico e secos ao ar. Somente uma face do eletrodo foi exposta, e o restante foi isolado com resina epóxi.



Figura 4: Pastilhas cilíndricas confeccionadas de aço inoxidável AISI 304L

3. Substância utilizada como inibidor

A substância avaliada como possível inibidor foi a trietanolamina (Figura 3). Adicionaram-se volumes determinados diretamente na água livre para a obtenção de cinco concentrações diferentes: $1,0 \times 10^{-3}$; $2,5 \times 10^{-3}$; $5,0 \times 10^{-3}$; $7,5 \times 10^{-3}$; $10,0 \times 10^{-3}$.

4. Montagem da célula eletroquímica

A célula eletroquímica (Figura 5) utilizada para a realização dos experimentos era composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (Aço 304L), um eletrodo de referência (Ag/AgCl/Saturado) e um eletrodo auxiliar (grafite).

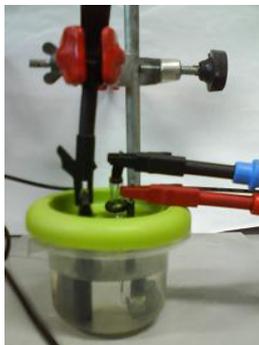


Figura 5: Célula eletroquímica utilizada.

5. Técnicas eletroquímica utilizadas

Com o sistema montado, realizaram-se algumas técnicas eletroquímicas como: Ruído eletroquímico, para a determinação do potencial de circuito aberto; Polarizações Lineares, para a determinação dos parâmetros de Tafel e a Técnica de espectroscopia de Impedância eletroquímica, com o objetivo de se caracterizar melhor o sistema analisado e determinar um circuito equivalente deste.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no Potenciostato/Galvanostato acoplado com módulo de impedância AUTOLAB PGSTAT 302N. O equipamento pertence ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada/LabPetro do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo (DQUI-UFES).

6. Caracterização Microscópica do aço estudado.

As amostras também foram submetidas a medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Essas técnicas foram utilizadas para observar o aço em estudo em dois momentos: após o polimento e após a aplicação de um potencial de 0,5V na amostra de água livre sem inibidor, uma vez que era necessário caracterizar a corrosão provocada pela mesma. O equipamento utilizado foi o SHIMADZU SSX-550 – *Superscan scanning electron* do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (DFIS-UFES).

RESULTADOS

Serão abordados a seguir os resultados e a discussão dos dados eletroquímicos e micrográficos obtidos para o aço AISI 304L, amostra de água de produção.

1. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO SISTEMA

1.1. Medidas de ruído eletroquímico

As medidas de ruído eletroquímico são utilizadas para a determinação do potencial de circuito aberto, onde se verifica a variação do potencia e da corrente em função do tempo. Esse potencial será utilizado como ponto de partida para as medidas de polarização e impedância.

Essas medidas foram feitas para cada um das soluções estudadas, com concentrações de trietanolamina diferentes. Os valores dos potenciais encontrados podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: Potenciais de circuito aberto para os sistemas analisados.

Concentração ($\times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	E _{corr} (V)
Branco	-0.02
1.0	-0.06
2.5	-0.05
5.0	0.03
7.5	-0.07
10.0	-0.09

1.2. Polarizações lineares e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

As medidas de Tafel (Figura 6) foram feitas variando-se o potencial aplicado em mais ou menos 100 mV a partir do potencial de circuito aberto, a uma taxa de 1mV/s, obtendo-se um sinal de corrente do sistema.

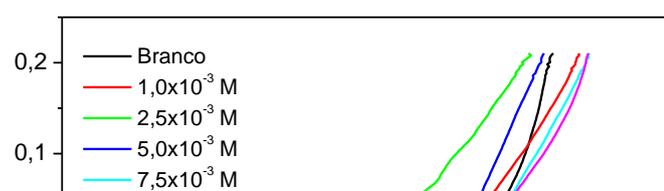


Figura 6: Curvas de Tafel para os sistemas analisados, obtidos à temperatura ambiente e sem agitação.

A partir da obtenção das curvas de Tafel, determinaram-se os parâmetros de corrosão tais como: resistência à polarização (R_p), densidade de corrente de corrosão (I) e Taxa de corrosão (T_c), em mm/ano. Os resultados estão expressos na Tabela 4 a seguir.

Podemos observar uma redução dos valores de taxas de corrosão em todas as amostras com a adição de trietanolamina, independente da concentração. De mesmo modo, os valores de resistência à polarização, calculados com base nas curvas de Tafel, sofreram um aumento do seu valor, caracterizando um melhor comportamento da solução no sentido de minimizar os efeitos corrosivos provocados pela água. Como consequência, há uma redução nos valores de densidade de corrente de corrosão, o que está coerente tendo em vista os demais parâmetros. O cálculo da eficiência de inibição ($EI\%$) foi tendo como base os valores de densidade de corrente de corrosão, segundo a equação abaixo:

$$*EI = [I_{corr}^0 - I_{corr}]/I_{corr}^0 / 100 \quad (5)$$

O máximo de inibição chegou a 92.50%, o que torna o resultado bastante satisfatório e significativo.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos pelas curvas de Tafel

Concentração ($\times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$)	I_{corr} (μ A.cm $^{-2}$)	R_p (Ω .cm 2)	T_{corr} (mm.ano $^{-1}$)	EI (%)
Branco	7.04E-08	6.17E+03	7.32E-04	
1.0	1.56E-08	3.04E+04	1.62E-04	77.83

2.5	5.28E-09	4.88E+04	5.49E-05	92.50
5.0	2.16E-08	1.69E+04	2.25E-04	69.30
7.5	2.64E-08	1.58E+04	2.75E-04	62.49
10.0	1.70E-08	2.22E+04	1.77E-04	75.78

É possível, através dos valores de eficiência de inibição, traçar um gráfico de IE% versus concentração do inibidor (Figura 7). Onde se observa o aparecimento de um máximo de eficiência ao redor da concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ com conseqüente redução das taxas de corrosão, mostrando essa ser a concentração de inibidor ideal nas condições analisadas.

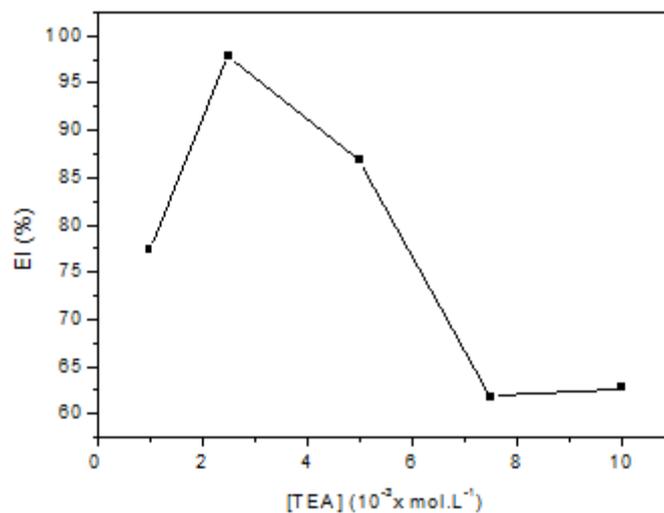


Figura 7: Variação da eficiência de inibição com a concentração do inibidor.

Ainda caracterizando o sistema nas condições de equilíbrio, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, utilizando-se uma faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz, um tempo de equilíbrio de 100s no potencial de circuito aberto e uma amplitude de potencial de 10mV. As representações de Nyquist para a impedância podem ser vistas na Figura 8.

A representação de Nyquist mostra a Impedância imaginária, em Ohm, em função da impedância real, também em Ohm. Em baixas frequências temos a resistência da solução e

em altas frequências, a resistência de polarização, que nada mais é do que a resistência da solução mais a resistência à transferência de carga.

A amostra sem o inibidor (linha preta) aparece como aquela com menor resistência à transferência de carga, o que caracteriza uma amostra mais corrosiva quando comparada as demais. Já a amostra com $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, apresentou a maior resistência, podendo-se notar claramente no gráfico (linha verde).

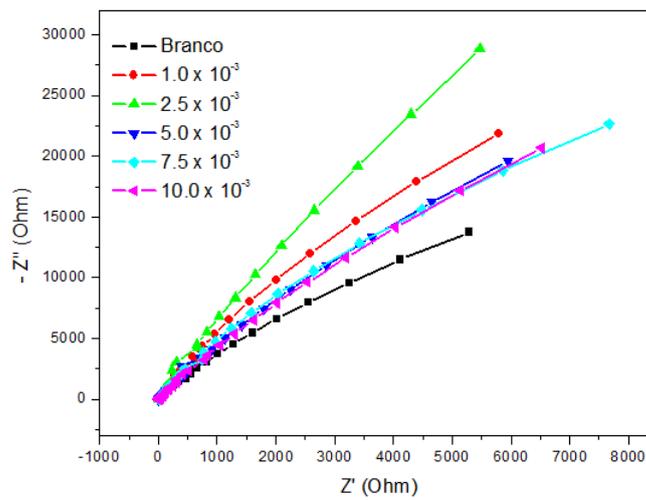
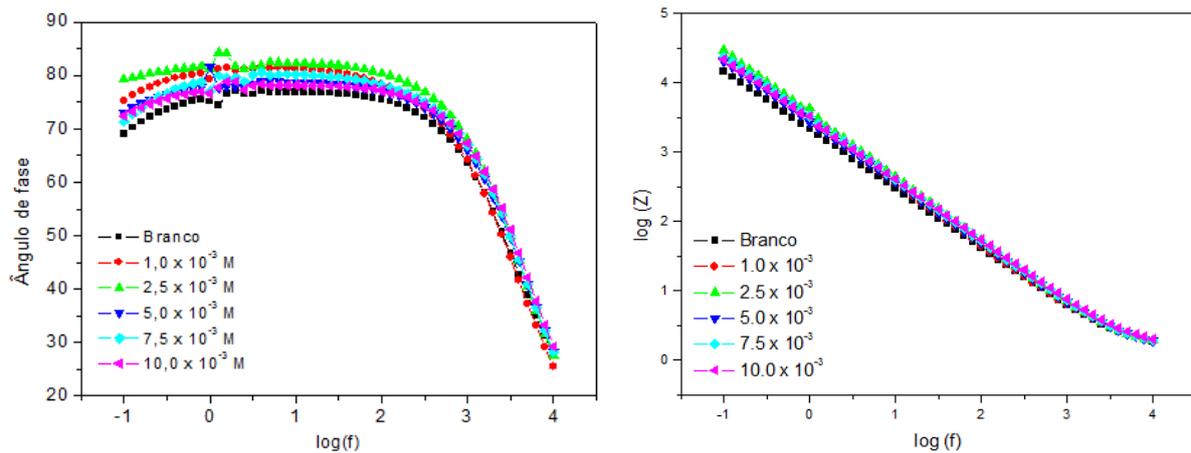


Figura 8: Representação de Nyquist da Impedância para os sistemas analisados.

Outra maneira de se representar a impedância é pelo diagrama de Bode, onde há uma relação entre o ângulo de fase e o logaritmo da frequência, e ainda, o logaritmo da impedância pelo logaritmo da frequência (Figura 9a e 9b).

Na Figura 9a é possível observar a presença de um elemento de fase constante, que é caracterizado pela constância do ângulo de fase com o logaritmo da frequência. Isso pode ser atribuído à irregularidades na superfície do eletrodo. Na Figura 9b obtemos os valores da resistência da solução e da resistência de polarização.



Figuras 9: Representação de Bode para a impedância dos sistemas analisados.

Podemos simular um circuito elétrico equivalente aos sistemas analisados e determinar os respectivos valores de cada um dos componentes com o auxílio de um software FRA da Autolab. Os componentes são: Resistência de polarização (R_p), calculado agora pela impedância, Capacitância da Dupla Camada (C_{dl}), Taxa de Recobrimento (T.R) e Eficiência de Inibição, calculada com relação aos valores de R_p . Esses valores podem ser observados na Tabela 5.

A capacitância da dupla camada (C_{dl}) pode ser estimada através dos gráficos de Nyquist usando a relação:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (6)$$

Onde,

f_{max} = frequência máxima;

R_{ct} = resistência à transferência de carga.

Outro parâmetro de bastante relevância é a taxa de recobrimento, que foi maior na amostra de concentração $2,5 \times 10^{-3}$, indicando ser a melhor concentração. Esse valor pode ser estimado pela relação:

$$\theta = \frac{C_{dl} - C'_{dl}}{C_{dl}} \quad (7) \quad (8)$$

Onde,

C_{dl} = capacitância da dupla camada sem inibidor;

C'_{dl} = capacitância da dupla camada com inibidor.

A eficiência de inibição, para o caso da impedância foi calculado pela equação:

$$*EI = [R_p^0 - R_p / R_p^0] / 100 \quad (8)$$

Observa-se que com a adição da trietanolamina, há um aumento da resistência à polarização, agora calculada pela impedância de maneira semelhante ao que ocorreu no cálculo pelas medidas de polarização. A amostra com maior resistência foi a de concentração $2,5 \times 10^{-3}$, sendo essa a amostra com maior eficiência de inibição.

Geralmente, quatro tipos de adsorções podem estar relacionadas com as interações de moléculas orgânicas na interface metal-solução:

- Atração eletrostática entre a carga da molécula e a carga do metal;
- Interação dos pares de elétrons não compartilhados da molécula com o metal;
- Interação dos elétrons π com o metal e;
- A combinação de todos os fatores ^[13].

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas de Impedância.

Concentração ($\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu.\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	T.R (θ)	EI (%)
Branco	1.12E+05	136.00		
1.0	2.61E+05	61.00	0.55	57.22
2.5	6.46E+05	24.60	0.82	82.71
5.0	2.12E+05	75.10	0.45	47.33
7.5	1.71E+05	93.20	0.31	34.66
10.0	2.07E+05	76.90	0.43	46.05

O circuito equivalente pode ser representado para todos os seis sistemas analisados, como sendo o representado na Figura 10. Os valores em percentagens representam as estimativas de erro associadas à simulação do circuito.

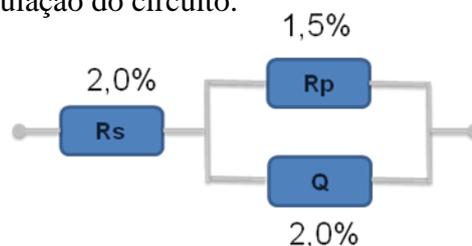


Figura 10: Circuito elétrico equivalente aos sistemas eletroquímicos analisados.

Para melhor caracterizar o sistema em condições fora do equilíbrio, polarizou-se o sistema de modo a aplicar uma variação do potencial, partido do potencial do circuito aberto até 1,0 V, para garantir que o processo de corrosão estaria ocorrendo (Figura 11). Como pode ser

observado, a partir de 0,5 V, ocorre um aumento expressivo da corrente, caracterizando o processo de corrosão. Com as medidas de MEV, observou-se o processo de corrosão ocorrendo de forma localizada, também denominada, corrosão por pite.

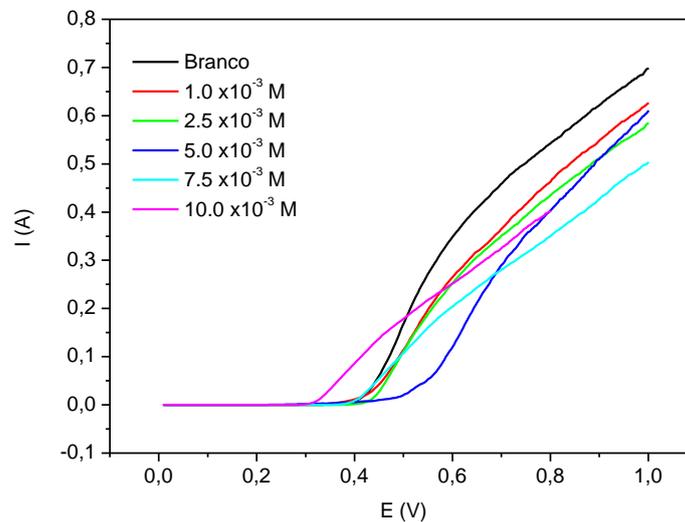


Figura 11: Curvas de polarização das amostras sem e com inibidor.

2. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS AÇOS.

Esta técnica foi utilizada principalmente para avaliar a influência do cloreto na superfície do metal, de forma a verificar a ocorrência de pite. A corrosão por pite é uma corrosão localizada na forma de pontos ou pequenas áreas delimitadas. Desta forma, um aumento do número destes pontos na morfologia do substrato metálico está associado à corrosão por pite.

As figuras (Figuras 12 e 13) abaixo representam o aço após o polimento e após a aplicação de um potencial de 0,5V, por um tempo de 100 s. Esse potencial foi escolhido, pois através de polarizações lineares, observa-se o início do aumento expressivo da corrente, caracterizando o processo corrosivo.

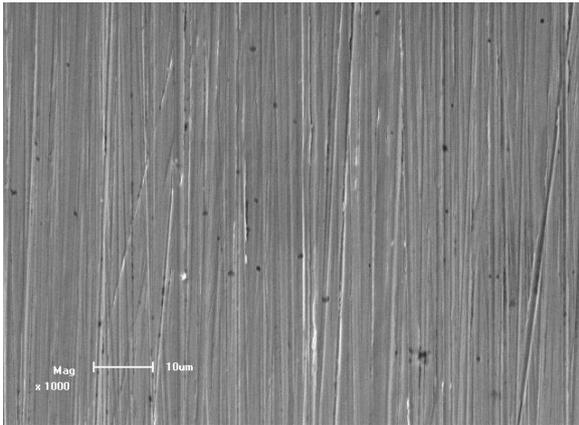


Figura 12: Aço 304L após polimento e ampliação de 1000x.

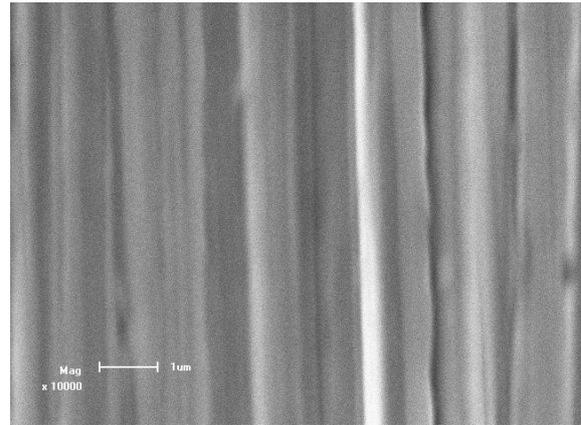


Figura 13: Aço 304L após polimento e ampliação de 10000x.

Observa-se com ampliações da ordem de 1000x e 10000x que o polimento deixa linhas definidas na direção em que foram realizadas. Após a polarização, observa-se a formação de inúmeros pontos de corrosão, principalmente nas bordas do aço. Uma ampliação de 23x (Figura 14) mostra a quantidade de pits formados sobre a superfície do eletrodo, isso é consequência da elevada concentração de cloretos presente na amostra de água. No interior dos pits nota-se um aspecto bastante poroso e ao longo da peça, estes se apresentam em tamanhos variados e em um número muito grande.

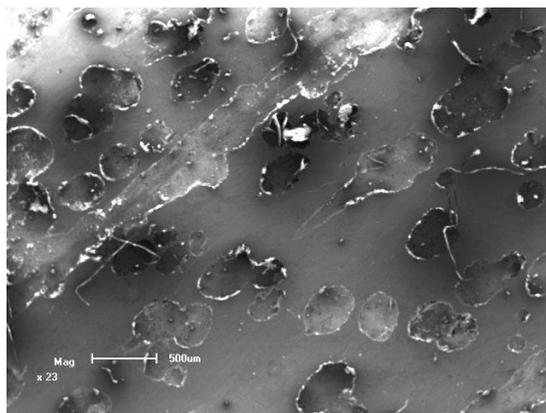


Figura 14: Aço 304L corroído, depois de submetido à polarização, com ampliação de 23x.

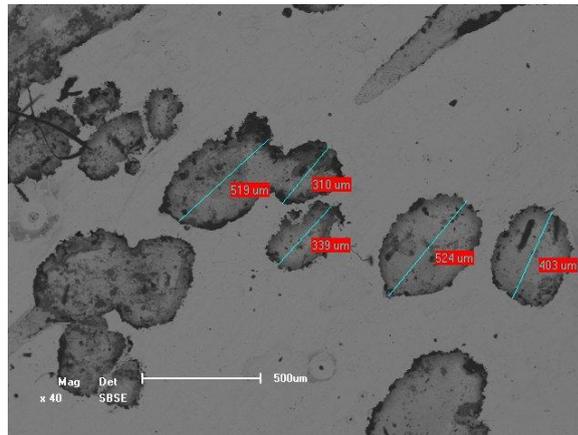


Figura 15: Aço 304L corroído, depois de submetido à polarização com ampliação de 40x.

Observando-se especificamente um determinado pit (Figura 16), com uma ampliação de 200x, nota-se a presença de duas regiões distintas em seu interior: regiões A e B (Figuras 17 e 18, respectivamente), com porosidades diferentes, além de suas dimensões.

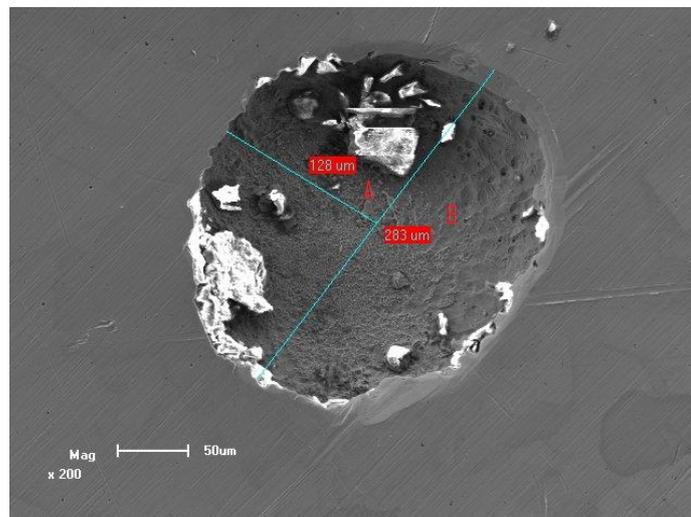


Figura 16: Exemplo de um pit formado na corrosão do aço 304L, ampliado 200x.

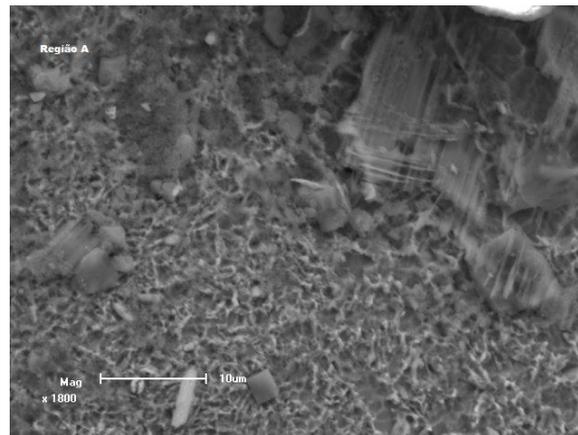


Figura 17: Região A do pit observado na Figura 10, com ampliação de 1800x.

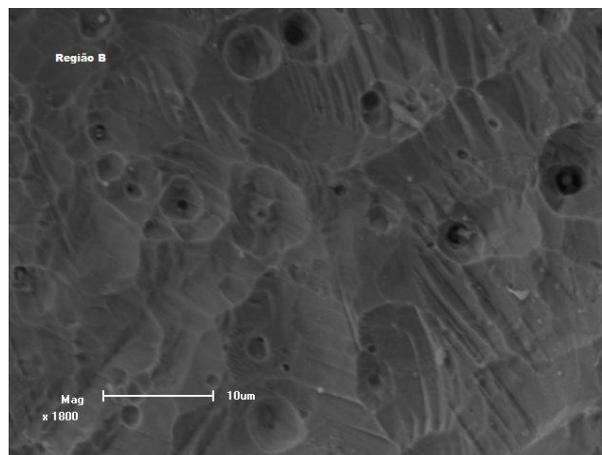


Figura 18: Região B do pit observado na Figura 10, com ampliação de 1800x.

Os teores dos elementos detectados pelas medidas de EDS (Energia Dispersiva de Raios-X) com ampliação de 1800x (Figura 19) podem ser observados na Tabela 6.

Os dados da Tabela 6 revelam alguns dos metais presentes na composição do aço, tais como Ferro, cromo, manganês e níquel. Além disso, podemos observar o baixo teor de carbono, também característico do aço em questão. O teor elevado de oxigênio é decorrente dos processos corrosivos onde há participação efetiva deste elemento. Pode-se destacar a presença do elemento cloro (Cl) em uma quantidade significativa de, aproximadamente, 3%. Isto é decorrente do fato de que o cloreto, presente em quantidade elevada na amostra de água livre, é responsável pelo tipo de corrosão observada e que ocupa sítios do interior do metal após sua fragilização.

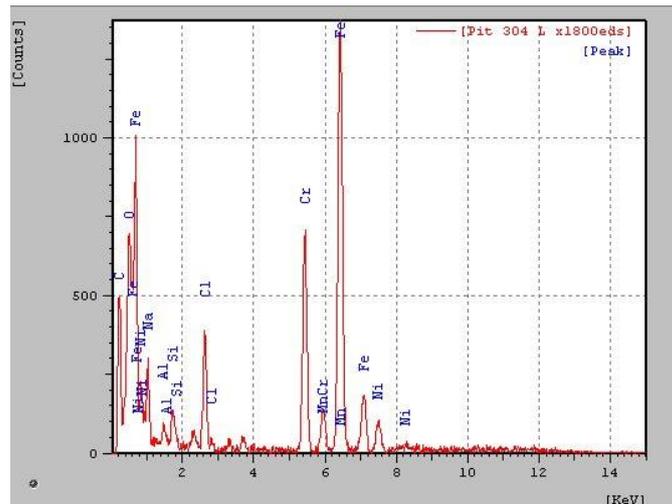


Figura 19: Gráfico relativo à composição da superfície do aço estudado, após o processo corrosivo, em 1800x.

Tabela 6: Constituição em percentagem de elementos da amostra de aço 304L corroído.

Elemento	Intensidade	Weight (%)
C	2.744	11.352
O	3.876	12.847
Na	1.675	3.149
Al	0.539	0.642
Si	0.651	0.672
Cl	2.175	2.978
Cr	3.922	13.869
Mn	0.25	1.206
Fe	7.617	47.204
Ni	0.56	6.081

Conclusões

A trietanolamina mostrou ser um bom inibidor de corrosão para o meio estudado, uma vez que reduziu as taxas de corrosão em todas as concentrações analisadas. Porém, o efeito inibidor se mostrou maior em uma concentração de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, com o valor de 92,50% em termos de densidade de corrente de corrosão, e de 82,71% em termos de resistência à polarização medida por impedância. Isso mostra que os resultados apresentam boa correspondência.

Observou-se como consequência uma redução dos valores de densidade de corrente de corrosão e um aumento da taxa de recobrimento da superfície do eletrodo no ponto de eficiência máxima.

A caracterização metalográfica e micrografia do aço foram de grande utilidade para caracterização do tipo de corrosão provocada pela água, sendo possível perceber a influência do cloreto nesse processo.

Referências bibliográficas

1. CARDOSO, S. P. Avaliação Teórica e Experimental de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico. 2005. 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia

- Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
2. ALVEAL, C., *A Evolução da Indústria de Petróleo: a Grande Transformação*. Economia e Gestão em Energia, Curso de Especialização. COPPEAD-IE/UFRJ, 2003.
 3. JOSÉ, H. J., *Combustão e combustíveis*. Departamento de Engenharia Química - EQA, UFSC, 2004.
 4. MCCAIN, W. D. Jr., *The properties of petroleum fluids*. 2nd ed. - Tulsa (Oklahoma): PennWell Books, c1990. xli, 548 p., 1990.
 5. HANOR, J. S. *Origin and migration of subsurface sedimentary brines*. In: lecture notes for short course 21. SEPM, 247 p. 1987.
 6. ESTEVES, F. A., *Fundamentos de limnologia*, Interciência/Finep, Oecologia Brasiliensis, v. 1, pp. 575., 1988.
 7. RODRIGUES, M. R., *Caracterização dos fluidos H₂S e água em reservatórios carbonáticos*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
 8. FALLER, M. C. K., *Aspectos da Utilização de Substâncias Húmicas no Tratamento de Água de Produção*. Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2006.
 9. SANTOS, A. C., *Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água de produção*. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, 2006.
 10. JÓIA, C. J. B. M., *Corrosão pelo CO₂ em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% Cr, aço inoxidável 13% Cr e aço inoxidável 13% Cr-5% Ni-2% Mo - 22°* Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador – Bahia, 2002.
 11. CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, D.C., American Public Health Association, 20. p.v.. 1998.
 12. Prado, A.; Merino, M.C.; Coy, A.E.; Viejo, F.; Arrabal, R.; Matykina, E. *Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions*. *Corrosion Science* 2008, 1796-1806.
 13. WOLYNEC, Stephan. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP, 166 p., 2003.