

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Estudo de performance de inibidores de corrosão comerciais aplicados em águas de reúso de refinaria

Raphael da C. Pinto^a, Rafael F. de Oliveira^a, Izabel N. Ivancko^a, Ladimir J. de Carvalho^b, Leila Y. Reznik^b.

Abstract

This study aimed at assessing the corrosivity of Oil Refinery reuse water, applied in a cooling system. To this end, the media conditions were established, simulating the maximum values designed to the refinery, and commercial inhibitors based on 1-hydroxyethylidene -1-1 -diphosphonic acid (HEDP) and zinc (Zn^{2+}), as well as free residual chlorine concentration were varied as weight loss and potentiodynamic polarization tests with AISI 1020 mild steel could be carried out aiming identifying the corrosion inhibition efficiencies of reuse water and also synthetic water. Through the tests results, it could be concluded that by the absence of free residual chlorine, the greater efficiency of corrosion inhibition of AISI 1020 mild steel was observed in synthetic water (90,14%) and obtained with concentrations of actives of 70 mg/L of HEDP and 35 mg/L of zinc. On the other hand, in reuse water, the greater efficiency (84,47%) was obtained with 70 mg/L of HEDP and 10 mg/L zinc, by the presence of free residual chlorine, the higher efficiency observed was approximately 73% in both experiments containing 70 mg/L of HEDP, with 10 or 35 mg/L zinc. Simulations of chemical speciation were developed and compared to 24h polarizations, suggesting that $Zn_2HL_1L^-$ e ZnL^{2-} complexes and free phosphonate (HL3-) protect mild steel in high chloride and other ions.

Keywords: reuse water, carbon steel AISI 1020, corrosion inhibitors, 1-hydroxyethylidene -1-1 -diphosphonic acid, zinc.

Resumo

O presente trabalho procurou avaliar a corrosividade de águas de reúso de Refinaria de Petróleo, aplicadas em sistema de resfriamento. Para tal, foram realizados ensaios de perda de massa e de polarização potenciodinâmica com aço carbono AISI 1020, em condições simuladas para seus limites máximos de projeto da refinaria estudada, e variando-se as concentrações dos inibidores comerciais à base de ácido 1-hidroxietilideno-1-1-difosfônico (HEDP) e Zinco (Zn^{2+}), além de cloro residual livre, visando identificar as eficiências de inibição e taxas de corrosão, em água de reúso e água sintética. Concluiu-se através dos resultados obtidos, que na ausência de cloro residual livre, a maior eficiência de inibição observada em água sintética (90,14%) foi obtida com as concentrações de ativos de 70 mg/L de HEDP e 35 mg/L de Zinco. Em água de reúso, a maior eficiência (84,47%) foi obtida com 70 mg/L de HEDP e 10 mg/L de Zinco, já na presença de cloro residual livre, as eficiências

^a Graduando(a) em Engenharia Química, EQ, UFRJ

^b Doutor(a) em Ciências, responsáveis pelo Laboratório de Corrosão e Sistemas de Proteção do Departamento de Processos Inorgânicos, EQ, UFRJ.

observadas foram de aproximadamente 73% nas condições testadas. Foram realizadas ainda simulações de especiação química que, comparadas aos resultados obtidos, concluiu-se que os complexos $Zn_2H_1L^-$ e ZnL^{2-} e o fosfonato livre (HL^{3-}) são agentes protetores contra a corrosão no aço-carbono para as condições de altas concentrações de cloretos e demais sais.

Palavras-chave: água de reúso, aço-carbono AISI 1020, inibidores de corrosão, ácido 1-hidroxietilideno-1-1-difosfônico, zinco.

Introdução

O aumento mundial no consumo de água, inerente ao aumento populacional e à expansão do setor industrial geram uma preocupação acerca do alto custo, associado ao tratamento deste recurso hídrico, bem como a consequente escassez do mesmo. Visando reduzir custos operacionais e impactos ambientais, a tendência atual é de reciclar a água, especialmente em unidades de uso intensivo, como por exemplo, em torres de resfriamento industriais.

No entanto, o aumento do reciclo, associado à baixa qualidade da água de make-up utilizada, geralmente elevam as concentrações de compostos que podem proporcionar um aumento da corrosividade às ligas metálicas, como o aço carbono AISI 1020, que é um dos materiais mais empregados na indústria química, portanto torna-se necessário adequar os sistemas de proteção à corrosão dos equipamentos, já utilizados no processo sem reciclo de água, às novas condições operacionais com a implantação de reúso de água.

A aplicação de inibidores é uma das técnicas mais empregadas no controle da corrosão em ligas metálicas expostas aos fluidos circulantes em plantas industriais. No entanto verificou-se, que os dois inibidores comerciais à base de ácido 1-hidroxietilideno-1-1-difosfônico (HEDP) e zinco não foram capazes de manter as taxas de corrosão do aço carbono AISI 1020 em níveis aceitáveis, após a substituição de água de make-up clarificada por água de reúso, oriunda de diferentes processos da refinaria, em uma torre de resfriamento. Portanto, a determinação experimental das concentrações ideais dos inibidores no novo meio é imprescindível para garantir o enquadramento das respectivas taxas de corrosão nos níveis estabelecidos.

Sendo assim, o presente trabalho procurou determinar as concentrações ideais para uma sinergia de dois inibidores comerciais à base de HEDP e zinco, proporcionando a formação de espécies formadoras de filmes de proteção à corrosão e, desta forma, reduzir a níveis aceitáveis as taxas de corrosão do aço carbono AISI 1020 exposto à água de reúso de torre de resfriamento de refinaria de petróleo.

Metodologia

- Cubas e Meios de imersão

Todos os experimentos utilizaram água de reúso, proveniente da torre de resfriamento da refinaria estudada, ou água destilada, ambas padronizadas para os mesmos valores determinados na tabela 1, adicionando-se quantidades determinadas de cloreto de sódio, carbonato de sódio e sulfato de sódio, de forma a simular os níveis máximos projetados para a refinaria. O pH 8,6 utilizado corresponde ao valor aplicado na refinaria e informado como de

maior eficiência da mistura de inibidores, pelo fabricante dos mesmos. Após a parametrização da água destilada, esta foi denominada como água sintética.

Tabela 1 – Parâmetros químicos e físico-químicos da água de reúso e seus valores corrigidos

Parâmetro	Valor inicial aferido		Valor final padronizado
	Água de reúso; Água destilada		Água de reúso padronizada e sintética
pH	7,4; 5,0		8,6
Cloretos (mg/L)	287,2; 0		500
Alcalinidade (mg CaCO ₃)	5; 0		150
Sulfatos (mg/L)	106; 0		150
Amônia (mg/L)	0; 0		0
Cloro livre residual (mg/L)	0; 0		0 ou 0,3 – 0,6

Tabela 2 – Condições experimentais avaliadas

Experimento	Meio de Imersão	Inibidores (mg/L de ativos)	Cloro Livre Residual (mg/L)
1	Água de Reúso	-	-
2	Água de Reúso	-	0,3 a 0,6
3	Água Sintética	-	-
4	Água Sintética	-	0,3 a 0,6
5	Água de Reúso	HEDP:8,75; Zn:2	-
6	Água de Reúso	HEDP:8,75; Zn:2	0,3 a 0,6
7	Água Sintética	HEDP:8,75; Zn:2	-
8	Água Sintética	HEDP:8,75; Zn:2	0,3 a 0,6
9	Água Sintética	HEDP:50; Zn:10	-
10	Água Sintética	HEDP:50; Zn:35	-
11	Água Sintética	HEDP:70; Zn:10	-
12	Água Sintética	HEDP:70; Zn:35	-
13	Água de Reúso	HEDP:70; Zn:10	-
14	Água de Reúso	HEDP:70; Zn:35	-
15	Água de Reúso	HEDP:70; Zn:10	0,3 a 0,6
16	Água de Reúso	HEDP:70; Zn:35	0,3 a 0,6

Em bechers de 2 L foram adicionados os meios de imersão já parametrizados. Os experimentos foram realizados, assim como descrito na tabela 2, na ausência e presença de inibidores de corrosão comerciais – à base de HEDP e zinco - os quais foram fornecidos pela empresa tratadora do circuito da torre de resfriamento da refinaria de petróleo no momento em que a amostra foi recolhida. Suas dosagens iniciais testadas nos experimentos correspondiam às dosagens de ativos aplicadas no circuito de resfriamento da torre de resfriamento da refinaria no mesmo momento. No mesmo recipiente, foram posicionados os corpos de prova, destinados às medidas de perda de massa e outros aos ensaios de polarização. Também foram posicionados um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um contra eletrodo de platina espiralado. Este sistema foi chamado de Cuba ou célula eletroquímica e seus componentes foram mantidos sob completa imersão por 72h, devido à possível reversão do inibidor de corrosão testado, HEDP, à forma de um ortofosfato insolúvel

e não protetor ocorrer a partir deste tempo (REZNIK, 2003) e, nestes ensaios, não houve manutenção da concentração de inibidores, como há na refinaria. Foi garantida a homogeneização do meio por auxílio de um agitador magnético.

- Ensaios de perda de massa

De forma a analisar o comportamento corrosivo do Aço Carbono AISI 1020 e a eficiência dos inibidores de corrosão, aplicados a sistemas submetidos à água de reúso do processo em questão, foram utilizados 3 corpos de prova de aço-carbono 1020 por ensaio realizado, com composição química média descrita na tabela 3, previamente jateados com óxido de alumínio em gabinete de jateamento abrasivo da marca Ancoblast, modelo PU80. Os corpos de prova tinham formato de placas com furo em uma das extremidades com média de 6,8 mm de diâmetro e apresentaram dimensões diferenciadas com médias de 7,5 cm x 1,2 cm x 2 cm (comprimento x largura x espessura), as quais foram medidas em triplicata por paquímetro digital Mitutoyo. As massas dos corpos de prova também foram medidas em balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY220.

Tabela 3 – Composição química do aço-carbono AISI 1020 em seus elementos principais (Souza, 1989)

% em massa	C	Mn	Pm _{am}	S _{max}
	0,18 – 0,23	0,3-0,6	0,04	0,05

Após o término do experimento, os corpos de prova foram removidos do meio de imersão e, em seguida, foram decapados quimicamente por solução Clark (1L HCl conc. + 20g Sb₂O₃ + 50g SnCl₂) e calculadas as suas diferenças de massa, utilizando os valores das suas massas iniciais e finais. As taxas de corrosão foram determinadas de acordo com a norma NACE STANDARD RPO775-2005.

- Ensaios de polarização potenciodinâmica

De forma a analisar os mecanismos de atuação dos inibidores e o comportamento dos filmes protetores dinamicamente, foram realizadas polarizações potenciodinâmicas, utilizando 4 corpos de prova para cada ensaio realizado, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo de platina. Cada corpo de prova sofreu a varredura de potenciais apenas uma vez e foram responsáveis pelas polarizações de 1h, 24h, 48h e 72h de imersão individualmente, através do uso do equipamento Autolab Potenciostato/Galvanostato, modelo PGSTAT302N, o qual foi programado para realizar varredura contínua de -800 mV em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), aumentando-o gradativamente a uma taxa de 1 mV/s até as correntes atingirem 500 uA. Durante as polarizações, as quais duraram aproximadamente 20 minutos, a agitação magnética foi desligada.

Os corpos de prova para os ensaios potenciodinâmicos foram constituídos de aço-carbono AISI1020, com composição química média determinada na tabela 3, embutidos em resina epóxi, apresentando fio de cobre soldado para garantir o contato elétrico necessário e promover o fechamento do circuito na polarização. Somente a face frontal, em forma de chapa, ficou exposta aos meios de imersão. Antes dos ensaios, estas faces foram lixadas com lixadeira rotatória, utilizando lixas d'água de granulometria 220 e 600, e as regiões de contato entre o metal e a resina epóxi foram cobertas com uma camada de esmalte, a fim de evitar a

corrosão por crève. Após isto, as dimensões da área exposta ao meio imerso foram registradas com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo.

Após os ensaios de polarização, da mesma forma que CABRAL (2008), comparou-se, de forma quantitativa, as correntes de corrosão observadas nos ensaios de polarização, coletando-se os valores absolutos das densidades de corrente de corrosão correspondentes a 50 mV acima e abaixo do potencial de corrosão, e relacionou-se tal resultado com os resultados de perda de massa, uma vez que menores taxas de corrosão estão associadas a menores densidades de corrente observadas nos diagramas de polarização. (GENTIL, 2011)

- Simulações de especiação química

A fim de determinar a concentração das espécies formadas pela mistura de inibidores HEDP e Zinco, nas diversas concentrações testadas neste trabalho, foi utilizado o software CHEAQS Pro (Release P2013.2), o qual calcula as concentrações de espécies em equilíbrio em uma solução, através de interações sucessivas. As espécies formadas por HEDP e Zinco, estudadas por AWAD & TURGOOSE (2002) e apresentadas na Tabela 4, foram cadastradas no sistema do programa, de acordo com os padrões estabelecidos pelo mesmo, os quais exigem que qualquer espécie química tenha a sua reação de formação registrada a partir apenas dos componentes primitivos que, no caso, são: H^+ , Zn^{2+} e L^{4-} . Com isto, foi necessário utilizar, o logaritmo das constantes de formação cumulativas (β_{abc}), calculadas através da equação 2 por AWAD & TURGOOSE (2002), informadas na tabela 4. As simulações foram realizadas para o mesmo pH utilizado nos ensaios, $pH = 8,6$. Apenas as espécies com concentrações em ordem de grandeza maior do que 10^{-6} foram representados nos diagramas.

Posteriormente à realização dos ensaios de polarização, fez-se uma comparação entre os diagramas de especiação química e as polarizações de 24h de imersão, uma vez que neste tempo de imersão já há presença de um filme inibidor, promovido pelas espécies presentes em solução e previamente determinadas, tendo características de polarização estáveis em até 48h de imersão, como observado por AWAD & TURGOOSE (2002).

Seja a reação genérica de formação de uma espécie:



A constante de estabilidade cumulativa de cada espécie é utilizada por AWAD & TURGOOSE (2002):

$$\beta_{abc} = \frac{[Zn_a H_b L_c] (2a+b-4c)}{[Zn^{2+}]^a [H^+]^b [L^{4-}]^c} \quad (2)$$

Tabela 4 – Logaritmo das constantes de formação (K) e de estabilidade cumulativa (β_{abc}) das espécies HEDP-Zn, determinadas a 25°C e força iônica 0,1M de KNO₃ (KABACHNIK *et al*, 1967).

Espécie	Log K	(Log β_{abc})
H ₁ L ⁵⁻	11,13	-11,13
HL ³⁻	10,29	10,29
H ₂ L ²⁻	7,28	17,57
H ₃ L ⁻	2,47	20,04
H ₄ L	1,7	21,74
ZnL ²⁻	10,73	10,72
ZnHL ⁻	5,66	15,95
Zn ₂ H ₁ L ⁻	22,26	11,23
Zn ₂ L ⁰	15,03	15,03
Zn ₂ HL ⁺	8,13	18,42
ZnOH ⁺	-9,75	-9,75

Resultados e discussão

- Ensaio sem inibidores de corrosão

Inicialmente, foram realizados quatro ensaios, os quais representam os “brancos” de experimentos posteriores, ou seja, ensaios com a água de reúso parametrizada e água sintética, sem utilização de inibidores, na presença ou ausência de cloro residual livre na faixa de 0,3 a 0,6 mg/L. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 – Taxas de corrosão obtidas nos ensaios gravimétricos na ausência de inibidores de corrosão

Cuba	Meio de Imersão	Cloro Residual Livre (mg/L)	Taxas de corrosão (mpy)
1	Água de reúso	-	19,71
2	Água de reúso	0,3 – 0,6	29,18
3	Água sintética	-	18,89
4	Água sintética	0,3 – 0,6	17,39

Estes resultados correspondem à faixa de severa corrosão dos corpos de prova, em relação aos padrões de taxa de corrosão do aço-carbono em sistemas de resfriamento (NACE RP0775; BOFFARDI, 2000), onde se observou que o valor mínimo de taxa de corrosão atingido foi 17,39 mpy, em água sintética. Os resultados são corroborados qualitativamente pelo aspecto da corrosão generalizada, após 72 horas de imersão nos respectivos meios.

A presença de cloro residual livre elevou as taxas de corrosão de forma efetiva nos ensaios com água de reúso, sendo este meio o que apresentou as maiores taxas de corrosão, em comparação aos ensaios com água sintética.



Figura 1 – Aspecto dos cupons com 72 horas de imersão para as cubas 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

- Ensaios de perda de massa com inibidores de corrosão na concentração de ativos aplicada no sistema da torre de resfriamento da refinaria

Os ensaios realizados com água de reúso e água sintética, utilizando-se concentrações de ativos em 8,75 mg/L de HEDP e 2 mg/L de zinco (concentrações estas indicadas pela empresa tratadora e aplicadas ao sistema da torre de resfriamento da refinaria de petróleo) apresentam os resultados observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Eficiência dos inibidores de corrosão nas diferentes condições de ensaio realizadas

Cuba	Meio de Imersão	Inibidores (mg/L de ativos)	Cloro Residual Livre (mg/L)	Taxas de corrosão (mpy)	Eficiência dos Inibidores (%)
5	Água de reúso	HEDP: 8,75; Zn: 2	-	13,85	29,72
6	Água de reúso	HEDP: 8,75; Zn: 2	0,3 – 0,6	22,43	23,12
7	Água sintética	HEDP: 8,75; Zn: 2	-	20,30	-
8	Água sintética	HEDP: 8,75; Zn: 2	0,3 – 0,6	18,77	-

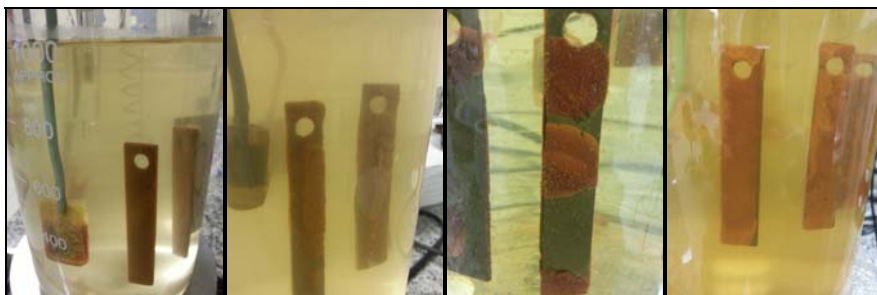


Figura 2 – Aspecto dos cupons com 72 horas de imersão em água de reúso das cubas 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

Considerando-se que o limite máximo aceitável para as taxas de corrosão do aço-carbono AISI 1020 para esse sistema de resfriamento da refinaria é de 2 mpy, determinados pela própria refinaria, na presença de inibidores de corrosão, todos os experimentos evidenciados acima superam o valor máximo estipulado. Na água sintética, não se observou eficiência inibitiva enquanto que em água de reúso a eficiência máxima foi de 29,72%, na ausência de cloro livre. Dessa forma, os próximos experimentos a serem apresentados objetivaram caracterizar melhores relações entre os inibidores, tentando manter as concentrações de zinco ainda em 2 mg/L – Já que por questões ambientais o valor máximo permitido é de 5 mg/L

(CONAMA, 1996) - de modo a se atingir taxas de corrosão para o aço-carbono dentro do padrão máximo estipulado pela refinaria com eficiências de inibição de no mínimo 85% (SASTRI, 1998).

A fim de estimar a melhor concentração de HEDP a ser utilizada junto à 2 mg/L de zinco através da análise de espécies presentes em solução, fez-se um diagrama da especiação teórica, demonstrado na Figura 3.

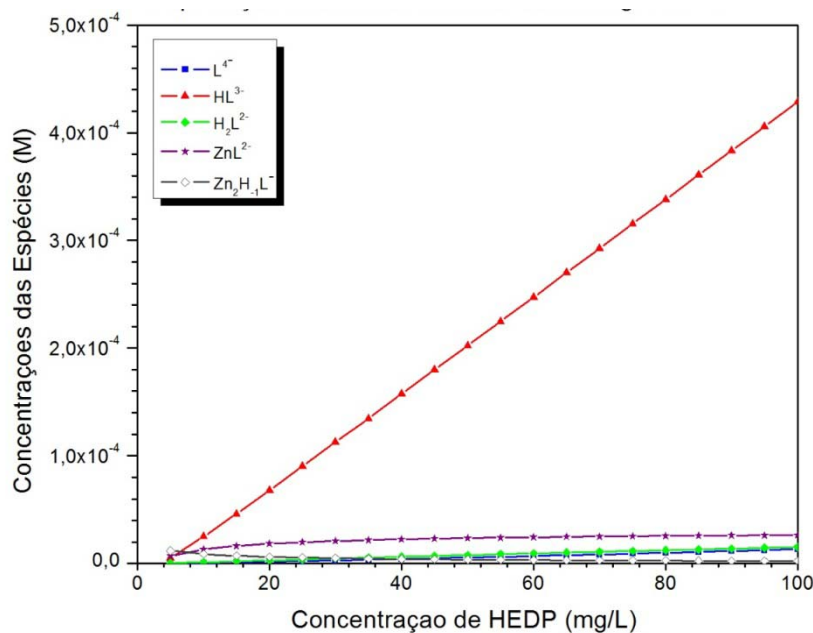


Figura 3 - Especiação teórica da mistura Zinco-HEDP na presença de 2 mg/L de zinco.

Através do diagrama obtido, é possível afirmar que, na concentração de HEDP recomendada pelo fabricante dos inibidores (8,75 mg/L), o complexo $Zn_2H_1L^-$, também chamado de complexo 2:1 - responsável pelo mecanismo de proteção metálica do aço-carbono por formação de complexos pouco solúveis com os óxidos de ferro das regiões anódicas desta metalurgia e, desta forma, formando um filme protetor, como citado por AWAD & TURGOOSE (2002), e, por ser um complexo composto por HEDP e Zinco, possível transportador de Zinco para as regiões catódicas do metal, favorecendo a formação de filmes protetores de hidróxido de Zinco, mecanismo este citado por RAJENDRAN *et al* (2002) - está em concentração muito abaixo dos valores de concentração que proporcionaram proteção ao aço-carbono nos ensaios destes autores. Além disto, pode-se afirmar que o uso de qualquer concentração de HEDP, acima de 8,75 mg/L, juntamente com 2mg/L de zinco, também não oferece significativa melhora na estabilidade do complexo protetor, além de aumentar a presença de fosfonatos livres - citados como agressivos por KÁLMÁN *et al* (1994) e tendo sua agressividade confirmada por AWAD & TURGOOSE (2002) em meios de imersão com concentrações de cloretos estudadas de até 106mg/L, devido à sua capacidade de formar complexos solúveis com os óxidos de ferro da superfície anódica do aço-carbono, intensificando o processo de corrosão. Com isto, constatou-se que seria necessário aumentar a concentração de zinco utilizada, garantindo dessa forma maior presença do complexo protetor 2:1. Para tal, simulou-se outro diagrama de especiação, porém com 10 mg/L de zinco demonstrado na Figura 4:

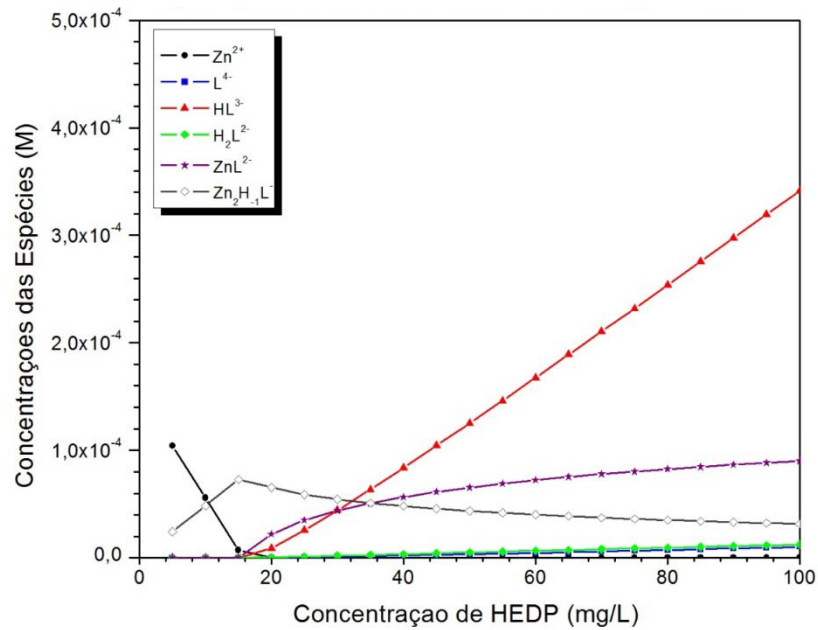


Figura 4 - Especiação teórica da mistura Zn-HEDP na presença de 10 mg/L de zinco.

Observou-se que, para 10 mg/L de zinco, ainda não se atinge concentrações do complexo 2:1 suficientes para a proteção do aço carbono e há a presença de uma espécie de fosfonato livre (HL^{3-}) presente majoritariamente com o uso de algumas concentrações de HEDP. Então, em busca de melhores rendimentos do complexo 2:1, fez-se também a espciação teórica das espécies de Zn-HEDP para uma concentração de zinco maior: 35 mg/L (Figura 5).

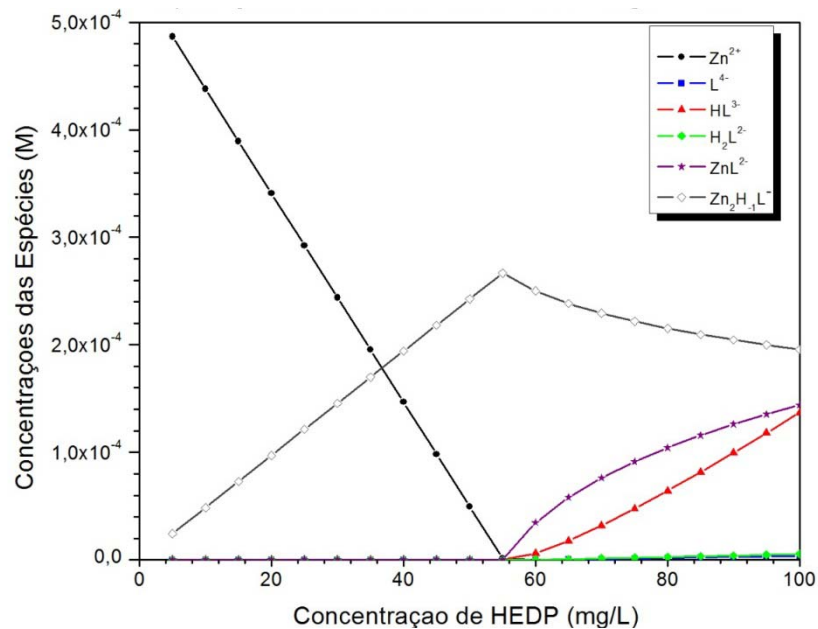


Figura 5 - Especiação teórica da mistura Zinco-HEDP na presença de 35 mg/L de zinco.

O diagrama para 35 mg/L de zinco mostra um considerável aumento da espécie protetora, em relação à concentração de 10 mg/L deste íon. É possível observar um máximo de $Zn_2H_1L^-$ em 55 mg/L de HEDP e um crescimento de ZnL^{2-} e fosfonato livre a partir deste valor, porém em concentrações bastante inferiores ao complexo 2:1. Diferentemente do diagrama com 10 mg/L de zinco, esta nova simulação mostra que em um intervalo de 0 e 100 mg/L de HEDP, a tolerância máxima da presença de fosfonatos livres pelo complexo $Zn_2H_1L^-$, relação molar 1:1 para tais espécies, indicada por AWAD & TURGOOSE (2002) - não é atingida. Tal resultado indica que a concentração de 35 mg/L de zinco é, dentre as três simuladas, a mais adequada para a proteção do aço-carbono, mesmo excedendo o limite da concentração de zinco, determinada pela legislação ambiental.

- Ensaios gravimétricos e eletroquímicos em água sintética com concentrações de 10 ou 35 mg/L de zinco

Baseando-se nos resultados da simulação das espécies para 35 mg/L de Zinco, procurou-se testar duas concentrações de HEDP: 50 mg/L – concentração próxima ao máximo da espécie $Zn_2H_1L^-$ e sem a presença de fosfonatos livres - e 70 mg/L – concentração também próxima ao máximo de $Zn_2H_1L^-$, porém com presença de ZnL^{2-} , de forma a avaliar a interferência destas espécies nos ensaios. Foram realizados ainda experimentos para 10 mg/L de zinco com as mesmas concentrações de HEDP, a fim de testes e para melhor adequação às limitações ambientais relativas ao descarte de Zinco nos corpos hídricos, em uma possível purga da água de reúso no sistema de resfrio. Entretanto, ensaiaram-se tais concentrações de inibidores a princípio apenas água sintética, objetivando uma avaliação preliminar sem interferências de contaminantes presentes na água de reúso. Após esta etapa de ensaios, novos experimentos foram realizados em água de reúso, apenas com as melhores condições verificadas em água sintética. Os resultados de perda de massa, juntamente com as eficiências de inibição podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Eficiência dos inibidores de corrosão nas diferentes condições de ensaio realizadas

Cuba	Meio de Imersão	Inibidores (mg/L de ativos)	Cloro Residual Livre (mg/L)	Taxas de corrosão (mpy)	Eficiência dos Inibidores (%)
9	Água sintética	HEDP: 50; Zn: 10	-	4,74	74,88
10	Água sintética	HEDP: 50; Zn: 35	-	3,75	80,16
11	Água sintética	HEDP: 70; Zn: 10	-	2,68	85,83
12	Água sintética	HEDP: 70; Zn: 35	-	1,86	90,14



Figura 6 – Aspecto dos cupons com 72 horas de imersão em água sintética das cubas 9, 10, 11 e 12, respectivamente.

Com os resultados dos testes de perda de massa obtidos para água sintética, foi possível observar uma aproximação dos valores de taxa ao padrão máximo requerido para o aço-carbono nesse sistema de resfriamento, com melhora significativa nas eficiências de inibição. O par de concentrações de 70 mg/L e 35 mg/L para HEDP e zinco, respectivamente, resultaram na melhor eficiência de inibição (90,14%). Todavia, o par 70 mg/L HEDP e 10 mg/L Zinco também demonstrou boa eficiência (85,83%).

Os ensaios de polarização de 24h de imersão mostraram redução das correntes anódicas e catódicas para todos as concentrações de inibidores utilizadas, bem como o aumento do potencial de corrosão em relação à cuba sem inibidores, caracterizando um maior efeito anódico das misturas de inibidores testadas. Ao comparar as características desta polarização, dos dois ensaios com 10 mg/L de Zinco, pode-se concluir que a maior concentração de fosfonato livre no ensaio com 70 mg/L de HEDP, em relação ao ensaio com 50 mg/L de HEDP, não pareceu ser prejudicial à proteção do aço-carbono, podendo ainda ter promovido a formação de um filme protetor, uma vez que tal ensaio apresentou as menores densidades de corrente anódicas e o maior potencial de corrosão. Entretanto, como as menores densidades de corrente catódicas também foram observadas para o uso de 70mg/L de HEDP e as duas únicas espécies presentes em maior concentração em relação ao ensaio com 50mg/L de HEDP são o fosfonato livre e o complexo 1:1, pode-se inferir que o complexo 1:1 tenha agido para transportar Zinco para as regiões catódicas do metal, uma vez que tal complexo tem Zinco em sua composição. Estas hipóteses são razoáveis, considerando que a concentração de cloretos utilizada nestes ensaios foi superior em, no mínimo, 5 vezes às aplicadas nos ensaios de AWAD & TURGOOSE (2002) e, desta forma, uma maior presença de cloretos promove menor disponibilidade de água para solvatação dos complexos formados pelos fosfonatos livres e os óxidos do metal, promovendo assim a formação de um filme não solúvel e possivelmente protetor.

Em relação aos ensaios com 35mg/L de HEDP, como se obtiveram curvas com características semelhantes, tanto em potencial de corrosão, quanto em densidades de correntes de corrosão catódicas e anódicas, concluiu-se que as espécies químicas Zn^{2+} livre, presente no ensaio com 50mg/L de HEDP, fosfonato livre e complexo 1:1, presentes no ensaio com 70mg/L de HEDP, em quantidades muito inferiores que o complexo 2:1 não promoveram mudanças significativas na proteção ao aço-carbono.

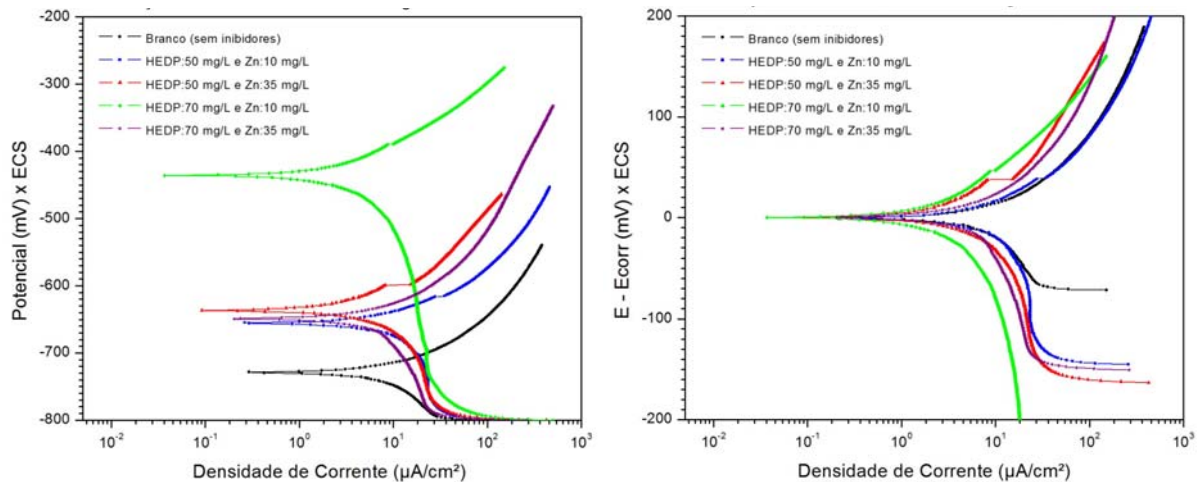


Figura 7 - Curvas de polarização em água sintética sem hipoclorito de sódio para 24 horas de imersão (originais à esquerda e normalizadas para um mesmo potencial à direita).

Ao analisar as densidades de corrente anódicas e catódicas, durante todo o período de imersão, obtidas por polarização, pôde-se concluir que os ensaios que utilizaram 70mg/L de HEDP promoveram menores densidades de corrente, corroborando também os menores valores obtidos de taxa de corrosão para estas concentrações de HEDP.

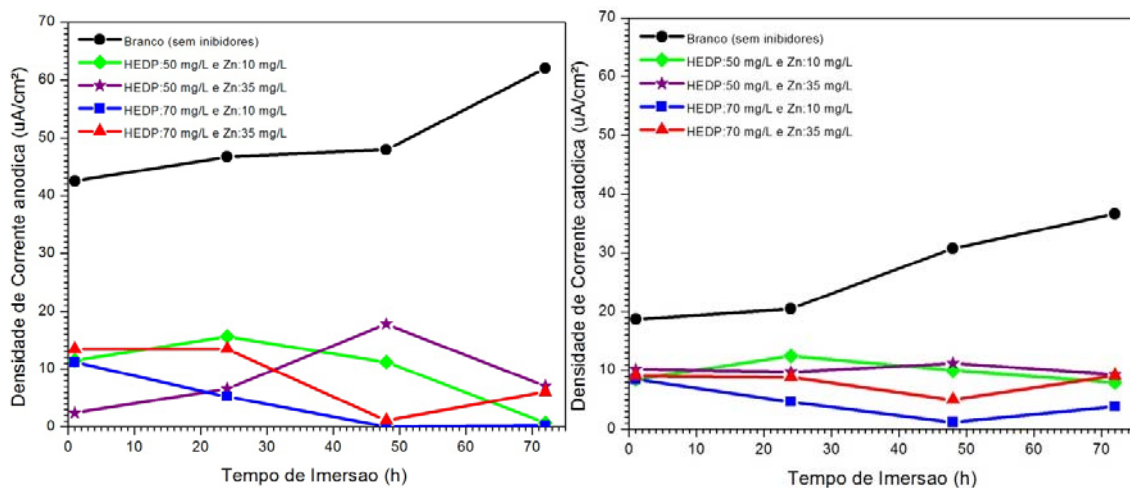


Figura 8 – Densidades de corrente anódicas (à esquerda) e catódicas (à direita), determinadas 50mV acima e abaixo do potencial de corrosão, respectivamente para água sintética.

- Ensaios gravimétricos e eletroquímicos em água de reúso com concentrações de 10 ou 35 mg/L de zinco

Em meio de imersão de água de reúso com concentrações de 10 ou 35 mg/L de zinco pôde-se verificar, como mostrado na Tabela 8 os valores de taxa de corrosão e de eficiência de inibição para os pares de concentrações Zn-HEDP que apresentaram melhores resultados em água sintética, na presença e ausência de cloro livre residual.

Tabela 8 - Eficiência dos inibidores de corrosão nas diferentes condições de ensaio realizadas

Cuba	Meio de Imersão	Inibidores (mg/L de ativos)	Cloro Residual Livre (mg/L)	Taxas de corrosão (mpy)	Eficiência dos Inibidores (%)
13	Água de reúso	HEDP: 70; Zn: 10	-	3,06	84,47
14	Água de reúso	HEDP: 70; Zn: 35	-	4,95	74,89
15	Água de reúso	HEDP: 70; Zn: 10	0,3 – 0,6	7,76	73,39
16	Água de reúso	HEDP: 70; Zn: 35	0,3 – 0,6	7,83	73,16



Figura 9 – Aspecto dos cupons com 72 horas de imersão em água de reúso das cubas 13, 14, 15 e 16, respectivamente.

De forma contrária aos ensaios em água sintética, os resultados de perda de massa para os cupons com imersão em água de reúso mostraram uma maior eficiência dos inibidores para o par de concentrações 70 mg/L de HEDP e 10 mg/L de Zinco, na presença ou ausência de cloro livre residual. Entretanto, o uso de hipoclorito de sódio em água de reúso tornou as eficiências de inibição aproximadamente iguais nos dois cenários de concentrações testados.

A água de reúso, por apresentar vários contaminantes diferentes e possíveis espécies indeterminadas, pode intensificar os erros associados na relação entre os diagramas de especiação química e os resultados experimentais obtidos, entretanto alguma correlação ainda é esperada. Os ensaios de polarização com 24 horas de imersão (Figura 10) mostraram um aumento do potencial de corrosão em aproximadamente 30 mV, em relação ao branco, em ambas as cubas sem hipoclorito de sódio. As correntes de corrosão catódicas e anódicas sofreram redução em relação à cuba sem inibidores, porém a cuba com 35 mg/L de zinco apresentou maior redução nos valores de densidade de corrente. O ensaio com 10mg/L de Zinco continha uma concentração de fosfonato livre muito superior à sua concentração do complexo 2:1, entretanto uma melhora da proteção à corrosão em relação ao branco, caracterizada pela redução das correntes de corrosão, bem como um aumento do potencial de corrosão, foi constatada para tal ensaio, corroborando a hipótese de não agressividade ou proteção do fosfonato livre ao aço-carbono, citada anteriormente. O ensaio com 35mg/L de Zinco, cujo maior efeito de proteção foi observado na polarização, apresentou concentração muito maior do complexo 2:1, em relação ao fosfonato livre, confirmando a proteção deste complexo, já citada por AWAD & TURGOOSE (2002). Entretanto, as concentrações de fosfonato livre e complexo 2:1, presentes respectivamente nos ensaios com 10 mg/L de Zinco e 35 mg/L de HEDP, são próximas, podendo-se inferir que, para água de reúso e com os parâmetros de meio de imersão utilizadas neste projeto, a ação anódica do complexo 2:1 é superior à do fosfonato livre. Todavia, como a redução da densidade de corrente catódica foi mais intensa no ensaio com 35mg/L de HEDP, pode-se confirmar que o complexo 2:1 atua positivamente no transporte de Zinco para a superfície metálica. O complexo 1:1, presente igualmente nos dois ensaios pareceu também promover a progressão do efeito catódico, em

relação ao branco, para o ensaio com 10mg/L de Zinco, confirmando a hipótese de transporte de Zinco por esta espécie.

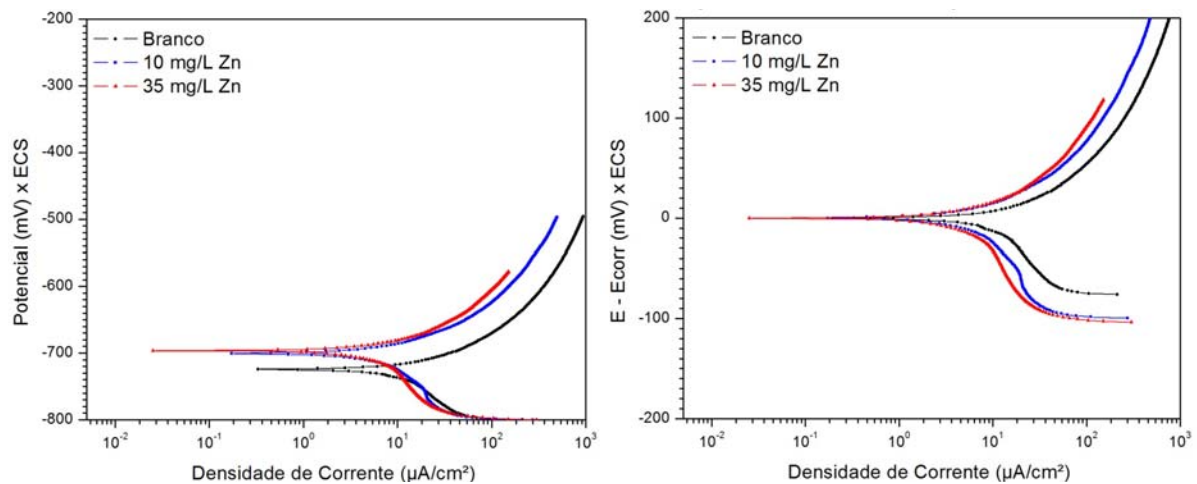


Figura 10 - Curvas de polarização em água de reúso sem hipoclorito de sódio para 24 horas de imersão na presença de concentração de 70 mg/L HEDP (originais à esquerda e normalizadas para um mesmo potencial à direita).

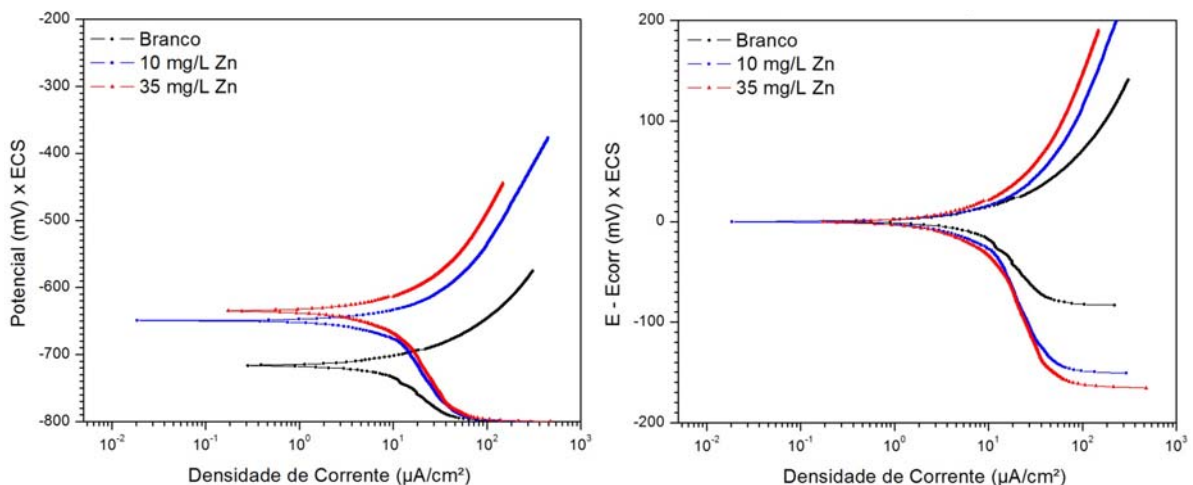


Figura 11 - Curvas de polarização em água de reúso com hipoclorito de sódio para 24 horas de imersão na presença de concentração de 70 mg/L HEDP (originais à esquerda e normalizadas para um mesmo potencial à direita).

Por outro lado, na presença de hipoclorito de sódio (Figura 11), verificou-se uma elevação no potencial de corrosão em relação ao branco, em aproximadamente 70 mV, na cuba com 10 mg/L de zinco, e 90 mV para a cuba com 35 mg/L deste íon. A comparação de tais resultados com a especiação química nestas concentrações mostra que ainda houve efeito protetor do complexo 2:1 no ensaio com 35mg/L de Zinco e do fosfonato livre no ensaio com 10mg/L de Zinco. As características do efeito anódico, observadas nos ensaios sem hipoclorito de sódio, também foram constatadas nos meios com cloro residual livre, porém os efeitos catódicos dos dois ensaios com hipoclorito apresentaram intensidades semelhantes, diferindo dos ensaios

sem hipoclorito, sugerindo uma mudança no mecanismo da atuação das espécies com o uso deste biocida em água de reúso.

Embora os resultados de perda de massa dos meios com água de reúso tenham indicado maiores taxas de corrosão para os ensaios com hipoclorito de sódio, as densidades de corrente anódicas mostraram-se inferiores com o uso do biocida, durante todo o período de imersão. Isto sugere a formação de uma barreira mecânica de óxidos pouco aderente, que, durante o período de polarização, no qual é desligada a agitação magnética, permanece sobre o metal, reduzindo o acesso iônico à superfície metálica. Quando retomada a agitação, tal barreira entra em suspensão novamente, permitindo o retorno às altas taxas de corrosão, devido à presença do biocida, um agente oxidante e intensificador das taxas de corrosão do aço-carbono, como citado por TUTHILL *et al* (1998).

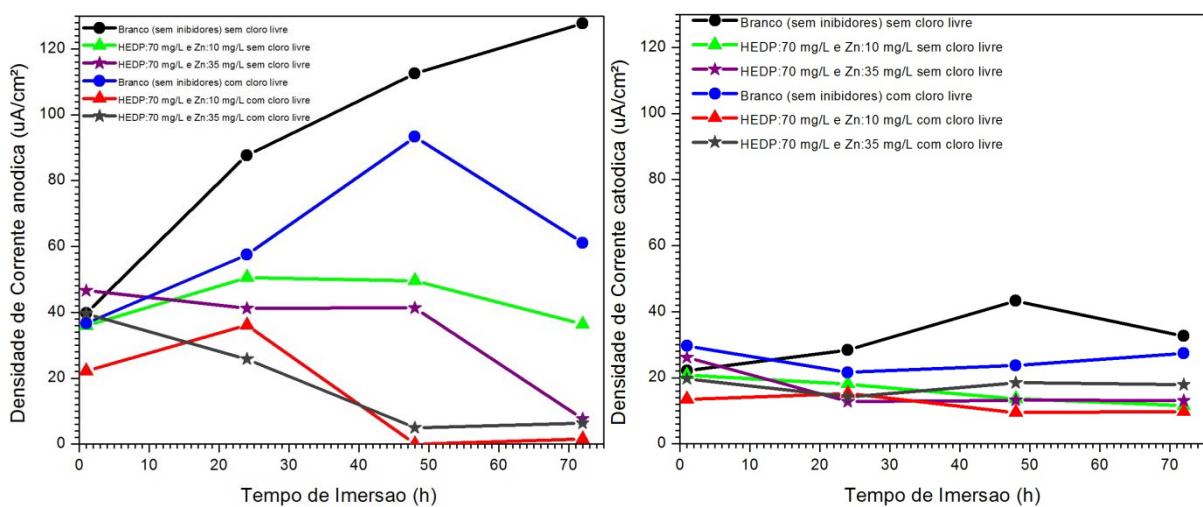


Figura 12 – Densidades de corrente anódicas (à esquerda) e catódicas (à direita), determinadas 50mV acima e abaixo do potencial de corrosão, respectivamente, para água de reúso.

Conclusões

- Nas condições de água testadas, em água sintética e água de reúso, foi confirmada a ação protetora do complexo $Zn_2H_2L^-$ ao aço-carbono, entretanto não há indícios de que a ação dos fosfonatos livres seja prejudicial ao aço-carbono, sendo esta espécie um possível agente formador de filmes de proteção na superfície do metal;
- O complexo ZnL^{2-} pode promover o transporte de zinco para a superfície do metal, favorecendo a formação de um filme catódico. Porém neste trabalho, o caráter anódico das misturas foi muito mais evidente do que o catódico;
- A presença de hipoclorito de sódio em água de reúso pode interferir no mecanismo de corrosão e de proteção do metal e também promover a formação de filmes pouco aderentes que apresentam apenas propriedades de barreira mecânica.
- As concentrações de ativos de 8,75 mg/L de HEDP e 2 mg/L de zinco, recomendadas pelo fabricante dos inibidores comerciais, não ofereceram proteção à corrosão do aço-carbono em água sintética ou água de reúso;

- Dentre as misturas de inibidores estudadas neste projeto, a que ofereceu melhor eficiência de inibição à corrosão em água de reúso, na ausência de hipoclorito de sódio, foi a que utilizou 70 mg/L de HEDP e 10 mg/L de zinco (84,47%). Com o uso deste biocida, as eficiências de inibição foram semelhantes, com 70mg/L de HEDP para as duas concentrações de Zinco testadas (73,39% para 10mg/L de Zinco e 73,16% para 35mg/L de Zinco), entretanto o uso de 10mg/L de Zinco é mais aconselhável, devido a restrições da legislação ambiental referentes ao descarte deste metal pesado em efluentes industriais. Em água sintética, obteve-se melhor resultado de eficiência de inibição com o uso de 70 mg/L de HEDP e 35 mg/L de zinco (90,14 %).
- Em água de reúso, o valor mínimo de taxa de corrosão obtido nos experimentos foi de 3,06 mpy, em um ensaio com concentrações de ativos muito superiores às aplicadas pela tratadora do sistema de resfriamento da refinaria. Além disto, tal valor ainda se encontra fora da especificação de 2 mpy, a qual caracteriza a taxa de corrosão máxima aceitável para aço-carbono no sistema de resfriamento, determinado pela refinaria de petróleo. Esse valor mínimo de taxa foi obtido em concentrações de ativos muito superiores às aplicadas pela tratadora no sistema de resfriamento da refinaria.
- Não foi possível encontrar uma concentração de Zinco menor de 5mg/L, referente ao limite determinado pela legislação ambiental, que promovesse proteção adequada ao aço-carbono. Por isto, propõe-se que, caso haja purga da água de reúso nos sistemas de resfriamento, utilizando a condição de inibidores em 70mg/L de HEDP e 10mg/L de Zinco, é indicado o uso de um sistema de tratamento do efluente, a fim de se reduzir a presença de Zinco na água descartada.

Referências bibliográficas

- (1) REZNIK, L.Y. **Estudo do Mecanismo de Inibição da Corrosão do Aço-Carbono pelo Ácido 1,1-Hidroxietilideno Difosfônico (HEDP) em presença de íons Zn²⁺ por meio de Medidas Eletroquímicas, Análises de Superfície e Modelagem Molecular.** Tese de Doutorado, COPPE/PEMM/UFRJ, 2003.
- (2) SOUZA, S. A. **Composição Química dos Aços**, São Paulo: Edgard Blucher, 1989 apud ANJOS, G. C. **Utilização de Matérias Primas Vegetais Para Aplicabilidade Como Inibidores de Corrosão.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- (3) NACE Standard RPO775-2005: **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.** NACE International, Houston, 2005.
- (4) CABRAL, U. S. **Avaliação da Proteção de Filmes de Inibidor de Corrosão através do Estudo Comparativo entre o Sinergismo do Zn²⁺ e Ca²⁺ com o Ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- (5) GENTIL, V. **Corrosão.** 6^a. ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2011.
- (6) VERWEIJ, W. **CHEAQS Pro Release P2013.2.** A program for calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems; Netherlands, 1999-2013.
- (7) AWAD, H. S., TURGOOSE, S. **Role of Complexes in Inhibition of Mild Steel by Zinc-1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic Acid Mixtures** - British Corrosion Journal Vol.37, no 2, 2002.
- (8) KABACHNIK, M. I., LASTOVSKII, R. P., MEDVED, T. Y., MEDYNSTEV, V. V., KOLPAKOVA, I.D., DYATLOVA, N.Y. Proc. Acad. Sci. USSR, vol.177, p.1060, 1967 apud AWAD, H. S., TURGOOSE, S. **Role of Complexes in Inhibition of Mild Steel by**

-
- Zinc-1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic Acid Mixtures** - British Corrosion Journal Vol.37, no 2, 2002.
- (9) BOFFARDI, B. P. **Standards for Corrosion Rates**. AWT Analyst, FNACE, Spring 2000.
- (10) RESOLUÇÃO CONAMA nº. 23, de 12 de dezembro de 1996, anexo 1-A, **Resíduos perigosos - classe 1**.
- (11) SASTRI, V. S. **Corrosion Inhibitors: Principles and Applications**. J. Wiley, New York, 1998.
- (12) RAJENDRAN, S., APPARAO, B. V., PALANISWAMY, N., AMALRAJ, A. J., SUNDARAVADIVELU, M., **The role of phosphonates as transporters of Zn⁺² ions in the inhibition of carbon steel in neutral solutions containing chlorides**. Anti Corrosion Methods and Materials, Vol. 49, no 3, pp. 205-209, 2002.
- (13) KÁLMÁN, E., VÁRHEGYI, B., BAKÓ, I., FELHÖSI, I., KÁRMÁN, F. H., SHABAN, A. **Corrosion Inhibition by 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic Acid – an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study**, J. Electrochem Soc. 141, pp. 3357-3360, 1994.
- (14) TUTHILL, A. H., AVERY, R. E., LAMB, S., KOBRIN, G. **Effect of Chlorine on Common Materials in Fresh Water**. Materials Performance, Vol.37, no 11, pp.52-56, 1998.