

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).

Avaliação da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para proteção externa de fundo de tanque de armazenamento por meio de ensaios de imersão

José Luís S. Ribeiro^a, Adriana de Araujo^b, Zehbour Panossian^c, Neusvaldo L. de Almeida^d, Helena L. A. Gloria^e, Thales G. Rosa^f, Gutemberg de Souza Pimenta^g.

Abstract

In this paper, the preliminary results of a study conducted with two commercial volatile corrosion inhibitors (VCI) in protecting the external surface of the bottom of storage tanks setting on concrete base are presented. Initially, tests were conducted with the objective to evaluate their corrosion protection ability in vapor phase and to determine their chemical composition. Then, they were tested in a partial immersion condition, with and without crevice formers, using a NaCl solution and a sample of produced water. The obtained results showed good corrosion protection efficiency in vapor phase of both VCI samples and the need of 5 % in a NaCl solution and 15 % in a produced water medium for a good corrosion efficiency. The tests also showed the susceptibility of the metallic coupon to crevice corrosion, especially when one of the VCI samples was added to the test medium.

Keywords: volatile corrosion inhibitors; aboveground storage tank; corrosion; concrete.

Resumo

Neste artigo, são apresentados resultados preliminares de dois inibidores voláteis de corrosão comerciais (IVCs) para a proteção contra corrosão da face externa de fundo de tanque em contato com base de concreto. Inicialmente, foram realizados ensaios de avaliação da capacidade de inibição de vapor, assim como análises químicas para a identificação da natureza dos IVCs selecionados. Em seguida, eles foram avaliados por meio da realização de ensaios de imersão parcial em soluções contendo íons cloreto e em amostra de água produzida e, também, por meio de ensaio de resistência à corrosão em frestas. Os resultados obtidos mostraram a eficiência de inibição no espaço vapor de ambos os IVCs e a necessidade de adição de 5 % em solução de NaCl e de 15 % em água produzida para controle efetivo da

^a Doutor em Engenharia Civil, pesquisador convidado do Laboratório de Corrosão e Proteção - LCP do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT (e-mail: jlsr@uol.com.br).

^b Mestre em Habitação, Pesquisadora do LCP - IPT (e-mail: araujo@ipt.br).

^c Doutora em Ciências, Diretora de Inovação do IPT e professora convidada do Departamento de Metalurgia e Materiais da EPUSP (e-mail: zep@ipt.br).

^d Mestre em Física, responsável pelo LCP - IPT (neusval@ipt.br).

^e Mestranda em Habitação, Pesquisadora do Laboratório de Análises Químicas do IPT (e-mail: helenali@ipt.br).

^f Técnico Metalurgista do LCP - IPT (e-mail: thales@ipt.br).

^g Mestre em Engenharia, consultor sênior do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS S.A. E-mail: gutembergsp@petrobras.com.br.

corrosão. Os ensaios mostraram, ainda, a suscetibilidade do metal à corrosão por fresta, especialmente na presença de um dos IVCs selecionados.

Palavras-chave: inibidor volátil de corrosão; fundo de tanque de armazenamento; corrosão, concreto.

Introdução

A face externa da chaparia de fundo de tanque de aço-carbono de armazenamento atmosférico pode sofrer corrosão devido à presença de contaminantes e de umidade no ambiente formado entre a chaparia e base do tanque [1]. Dentre as possíveis contaminações do ambiente, destaca-se a que ocorre devido ao vazamento de produto armazenado, principalmente água produzida¹, decorrente de perfurações da chapa de fundo iniciadas pela superfície interna dos tanques.

Embora a água produzida apresente composição, concentrações e pH muito variáveis, em geral, contém concentração significativa de elementos corrosivos à chaparia, como íons cloreto, íons sulfato e gás sulfídrico [2]. Além disso, a presença dessa água aumenta a umidade relativa dos bolsões de ar (espaço vapor) existentes entre a chaparia e a base de seu assentamento, podendo ocorrer formação de gotículas na superfície da chaparia, que pode desencadear processos corrosivos.

A formação de gotículas na superfície da chaparia também pode ocorrer devido à infiltração de água através de vãos perimetrais existentes entre a chaparia e a base. Em tanques instalados em área costeira, essa água está contaminada com íons cloreto. Com a constante penetração da água e de seus vapores pelo perímetro do tanque, espera-se uma maior severidade de corrosão nesta região em relação à região central. Como exemplo, citam-se as inspeções realizadas em campo por Modin e colaboradores [3] em que foram observados alvéolos com alta perda de espessura e furos na região perimetral da chaparia.

A Figura 1a, obtida durante uma operação de manutenção, ilustra a presença de vestígios de produto vazado sob a chaparia remanescente e a Figura 2b da face externa de um trecho removido da chaparia mostra corrosão com perfuração e alvéolos com alta perda de espessura. A Figura 2a ilustra o acúmulo de produto vazado com vestígios de produtos de corrosão na face externa de trecho de chapa removida na operação de manutenção e a Figura 2b e a Figura 2c mostram o seu aspecto após a limpeza química (decapagem).

Tradicionalmente, a corrosão da face externa da chaparia de fundo de tanque é mitigada pela aplicação de proteção catódica com o uso de corrente impressa [4-10]. No entanto, sabe-se que há limitações desse sistema, especialmente devido à falta de contato localizado da chaparia com a base de assentamento nos bolsões de ar [10-14]. Essas falhas são intrínsecas ao sistema construtivo, estando presentes na região de sobreposição das chapas (ver Figura 1) e

¹ A água produzida é um efluente resultante do processo de extração e de produção do petróleo que fica em contato direto com o fundo do tanque.

em regiões em que não há assentamento perfeito das chapas sobre o concreto, como por exemplo, em declives existentes na base de assentamento da chaparia [1, 12-14].



Figura 1- Aspecto visual de trecho com remoção de chapa de fundo de tanque, tendo-se exposição da base de concreto armado e de trecho de chapas sobrepostas, sob as quais há vestígios de produto vazado (a). Aspecto visual de trecho da face externa de chapa removida do fundo do tanque, tendo a mesma uma perfuração (furo com afunilamento de fora para dentro) e a presença de alvéolos (b)

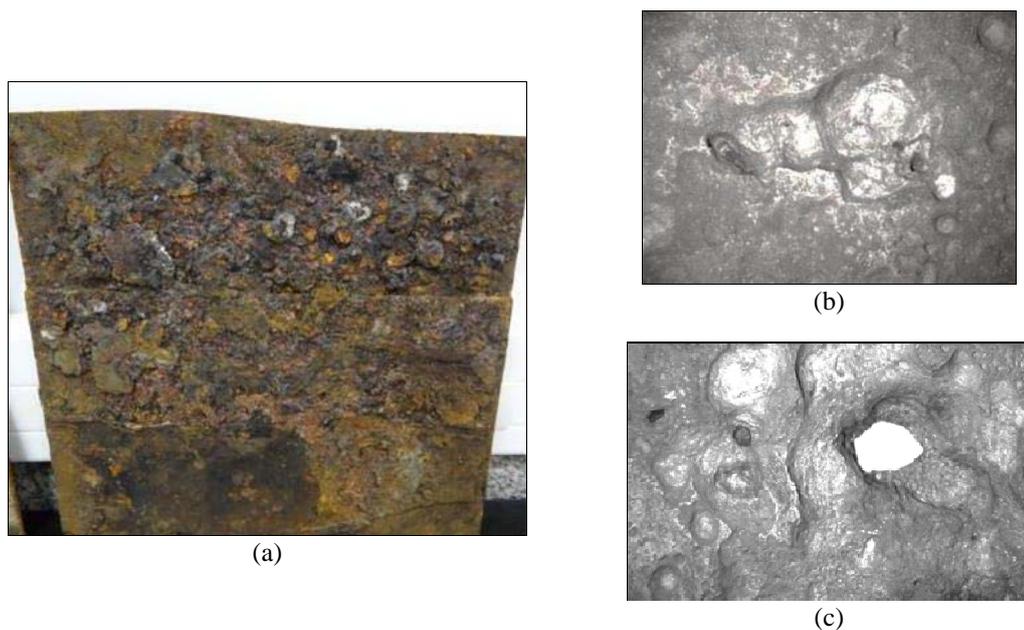


Figura 2 - Aspecto visual da face externa de um trecho de chapa de fundo de tanque removida durante uma operação de manutenção. Notam-se produtos de corrosão com sinais de produto vazado (regiões escuras) (a). Aspecto visual de trecho da mesma chapa após decapagem, mostrando a presença de alvéolos e de corrosão perfurante (furo com afunilamento de fora para dentro) (b) e (c)

Segundo a norma DIN EN 16299 [10], os fatores que podem reduzir ou evitar o fluxo de corrente em sistemas de proteção catódica são os seguintes:

- fundações de concreto e membranas impermeáveis: conforme a posição dos anodos, têm efeito blindagem à passagem da corrente;
- contato da chaparia com produtos asfálticos ou areia contaminada com óleo: a presença destes produtos pode bloquear a passagem de corrente na área em que estão aderidos à

chaparia. A composição do produto vazado e as condições locais pode acelerar a corrosão nessa área não protegida catodicamente;

- contato elétrico da chaparia com cabos de cobre de aterramento elétrico ou com armadura de estruturas de concreto: implicam em aumento da demanda da corrente de proteção;
- bolsões de ar entre a chaparia e a base de assentamento: interrompem o contato da chaparia com o eletrólito. Esses bolsões estão presentes devido à flexibilidade da chaparia, com exceção do trecho ao longo do perímetro que apresenta maior rigidez. Isso, associado a forças de sucção geradas pela movimentação vertical do fundo do tanque, criam os bolsões de ar, que também, podem conter umidade, conforme mencionado anteriormente. Na presença de ar e de umidade nos bolsões e sem a proteção catódica atuando no local, estabelecem-se condições propícias à corrosão.

Devido a esses fatores, outras técnicas de proteção da chaparia também são usadas atualmente, como a aplicação de inibidores voláteis de corrosão (IVCs). Por definição, os inibidores de corrosão são compostos químicos que são adicionados em baixas concentrações no ambiente e reduzem a taxa de corrosão do metal [15]. No caso específico dos IVCs, os inibidores são transportados para a superfície do aço a partir de uma fonte volátil [15]. Em sistemas de armazenagem e transporte, os IVCs são adsorvidos espontaneamente à superfície do metal, inclusive em frestas e orifícios [16].

O uso de inibidores em diferentes meios é bastante disseminado, sendo isto especialmente devido a sua fácil aplicação em relação a outras técnicas de proteção, como o uso de revestimentos metálicos (proteção galvânica) e pinturas orgânicas [16, 17]. No caso de tanques de armazenamento atmosféricos, as pesquisas têm mostrado que os IVCs são aplicados tanto em tanques novos, como em tanques já instalados, sejam estes com fundos simples ou duplos. Os IVCs podem também atuar isoladamente [1, 2, 18, 19] ou como complemento à proteção catódica [2, 18, 20].

A opção pelo uso dos IVCs para a proteção da chaparia é feita tendo como base [19]:

- o mecanismo de controle que é a formação de uma camada monomolecular do inibidor na superfície da chaparia de aço-carbono, sem a necessidade de contato direto do aço com a substância química;
- a proteção da superfície do aço exposta nos bolsões de ar de maneira uniforme e a garantia de proteção por longos períodos (desde que se garanta o confinamento da base de concreto e a presença do produto);
- a natureza do produto que é ecologicamente mais correta do que os cromatos usados no passado.

Segundo Lyublinski e colaboradores [18], algumas das vantagens de uso dos IVCs para a proteção da face externa da chaparia de fundo de tanque são as seguintes:

- os IVCs podem atuar nos mencionados bolsões de ar em que não há contato da chaparia com a base de seu assentamento e, também, nas áreas suscetíveis à corrosão em frestas;
- os IVCs, quando associados a sistemas de proteção catódica, permitem a aplicação de densidades de corrente menores e a diminuição do número de anodos. Com isso, podem ser reduzidos os custos totais de cada sistema;
- a concentração do IVC e a sua formulação podem ser modificadas de acordo com a agressividade do ambiente.

Em ensaios de campo realizados em tanques de fundo duplo durante 53 meses, os mesmos autores [18] verificaram que o uso de IVC reduziu a taxa média de corrosão da face externa da chaparia da ordem de quatro vezes, sendo essa redução maior, de 10 a 13 vezes, no caso de corrosão por pite.

Neste artigo, são apresentados os resultados preliminares de avaliação em laboratório de dois IVCs disponíveis no mercado nacional, que são apresentados por seus fabricantes como sendo eficientes na proteção da face externa da chaparia de fundo de tanque atmosférico. Os resultados obtidos nesses ensaios serão utilizados para a determinação da concentração de inibidores a ser adotada em ensaios posteriores, em protótipos da chaparia de fundo de tanque assentado em base de concreto. Com isso, ao término dos trabalhos, pretende-se validar sistemas de utilização de IVCs.

Inicialmente, foram realizados ensaios e análises para a avaliação da capacidade de inibição de vapor e para a identificação da natureza dos inibidores selecionados. Em seguida, ambos os inibidores foram avaliados, comparativamente, por meio da realização de ensaios de imersão parcial em soluções contendo íons cloreto e em amostra de água produzida coletada em campo, visando simular a condição real de exposição à água contaminada e seus vapores. Além desses, foi realizado ensaio de avaliação da suscetibilidade à corrosão em frestas na presenta em inibidores volatizados em ambiente hermeticamente fechado.

Materiais e Métodos

Para o presente estudo, dois IVCs disponíveis no mercado nacional, aqui denominados de IVC-A e IVC-B, foram selecionados. A verificação da capacidade de inibição de vapor de seus compostos foi realizada por meio do ensaio qualitativo [21]. Nesse ensaio, a classificação dos IVCs é feita por meio de exame visual da superfície de corpos de prova de aço-carbono expostos a um ambiente propício à corrosão (elevada umidade relativa), na presença do inibidor volatizado. Ao término do ensaio, o aspecto da superfície do corpo de prova é comparado com os padrões apresentados na norma. A Figura 3 mostra um ensaio em execução.

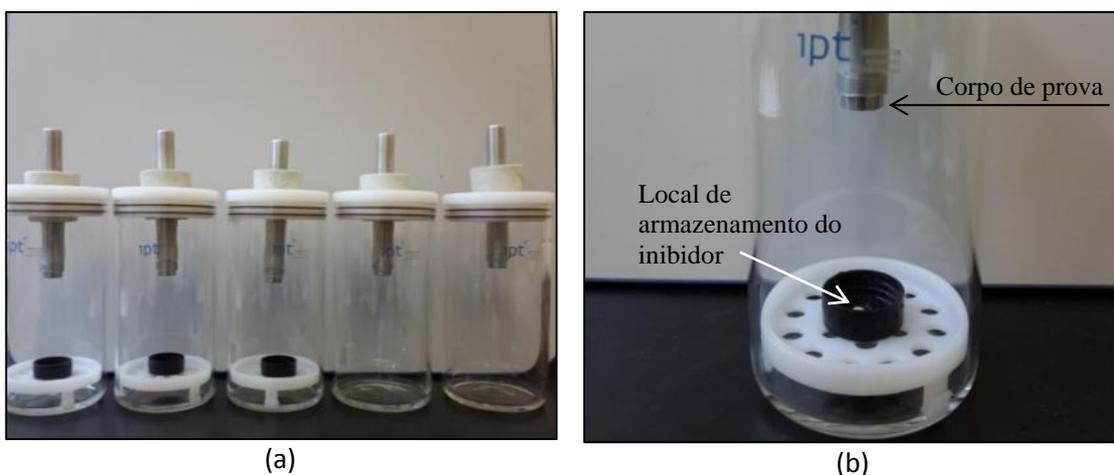


Figura 3- Ensaio de avaliação da capacidade de inibição dos inibidores segundo NACE TM0208 (a) e detalhe do ensaio, mostrando o local de armazenamento do inibidor e o corpo de prova (b)

Para o melhor conhecimento dos dois inibidores selecionados, amostras dos mesmos foram analisadas quimicamente por três técnicas analíticas: difratometria de raios X (DRX), cromatografia de íons, para identificação das substâncias inorgânicas e não voláteis, e cromatografias em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGEM) para a identificação dos compostos orgânicos voláteis.

Os demais ensaios definidos para a avaliação dos inibidores selecionados foram os seguintes:

- ensaio de imersão em solução salina: imersão parcial de corpos de prova de aço-carbono em soluções de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) em água destilada sem (Referência) e com adição dos inibidores nas concentrações de 1 %, 2 %, 3 % e 5 %, durante 10 dias. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram retirados da célula de ensaio e examinados visualmente (a vista desarmada) quanto à corrosão, antes e após decapagem química;
- ensaios de imersão em água produzida: imersão parcial de corpos de prova em água produzida coletada em campo sem (Referência) e com adição dos inibidores nas concentrações 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 10 %, 13 % e 15 %, durante 10 dias. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram retirados da célula de ensaio e examinados visualmente (a vista desarmada) quanto à corrosão, antes e após decapagem química;
- ensaio de resistência à corrosão em frestas: exposição de corpos de prova a um ambiente hermeticamente fechado, com umidade relativa elevada, com e sem presença dos inibidores em estudo, durante 10 dias. Para a realização do ensaio, ao centro dos corpos de prova foi fixado um dispositivo de frestas [22]. Os corpos de prova foram posicionados em um suporte e instalados no interior de um dessecador. No suporte dos dessecadores (7 dm^3) foi colocado um recipiente com 350 mg de inibidor e sob o mesmo, uma solução de sulfato de potássio que pode manter o ambiente interno com umidade relativa maior que 95 % [23]. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram retirados dos dessecadores e examinados visualmente (a vista desarmada) quanto à corrosão.

Para os ensaios de imersão, foram utilizadas células providas de uma tampa. Essas foram parcialmente preenchidas com a solução de ensaio, de modo a ser possível avaliar a ação do inibidor em solução (parte imersa dos corpos de prova) e em espaço vapor (parte emersa dos corpos de prova), conforme mostra a Figura 4.



Figura 4 - Ensaio em curso em algumas células de ensaio em solução de NaCl

Como também mostra a Figura 4, para cada ensaio de imersão, foram avaliados três corpos de prova de aço-carbono ABNT 1020, nas dimensões de 76,0 mm x 12,5 mm x 1,5 mm. O preparo desses consistiu da eliminação dos cantos vivos, realização de um furo de fixação na parte superior e jateamento abrasivo de ambas as faces com microesferas de vidro. Antes do início dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos à lavagem com água e detergente, desengraxe com acetona e secagem.

Para os ensaios de imersão em água produzida, foi feita uma coleta de amostra em tanque de petróleo do terminal da Petrobrás em São Sebastião/SP (TEBAR). A Tabela 1 apresenta as características desta água (TQ1) e, também, como referência, o resultado de uma série de águas coletadas anteriormente em outros tanques do mesmo terminal (TQ2-TQ10). A Tabela 2 apresenta os resultados de análise microbiológica da água produzida utilizada no presente estudo (TQ1).

Tabela 1 – Resultado dos ensaios de caracterização de água produzida utilizada nos ensaios de imersão (TQ1) e, como referência da agressividade de outras águas produzidas (TQ2-TQ10) coletadas anteriormente em outros tanques no mesmo terminal Petrobras (TEBAR)

Análises/Ensaio	Resultados da água utilizada	Resultados de outras águas (referência)								
	TQ 1	TQ 2	TQ 3	TQ 4	TQ 5	TQ 6	TQ 7	TQ 8	TQ 9	TQ 10
pH	7,61	7,35	7,06	6,88	7,17	7,92	7,19	6,76	7,39	6,78
Condutividade – mS.cm ⁻¹	6,56	5,52	7,26	8,65	6,38	8,67	6,62	5,39	7,39	7,19
Potencial redox - mV	-68,5	-446	-352	-331	-395	-433	-390	-309	-411	-315
Cloreto (Cl ⁻) - %	2,67	0,65	2,06	1,60	0,85	2,98	0,82	2,01	1,29	1,12
Sulfato (SO ₄ ²⁻) - mg/L	108	195	102	78	157	211	245	132	93	72
Sulfeto (H ₂ S) - mg/L	1,7	137,4	119,8	23,8	186,9	31,6	136,2	1,4	158,6	3,8
Sólidos Totais dissolvidos - %	5,3	4,0	6,2	6,6	4,6	7,6	4,7	5,8	5,3	5,3
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) -mg/L	1700	1380	220	600	1300	330	1275	320	1440	820
Alcalinidade (CaCO ₃) - mg/L	1400	1130	180	500	1060	270	1050	260	1180	670
Dureza - mg de CaCO ₃ /L	2500	2198	3211	2354	2853	2268	2692	2883	2460	2399

Tabela 2 – Resultados da análise microbiológica da amostra da água produzida

Microrganismo	Período de Incubação			
	4 dias	6 dias	14 dias	28 dias
Bactérias anaeróbicas heterotróficas totais – BANHT (NMP.g ⁻¹)*	4,5 x 10 ³	2,0 x 10 ⁵	2,0 x 10 ⁵	3,0 x 10 ⁵
Bactérias redutoras de sulfato mesófilas – BRS (NMP.g ⁻¹)*	4,5 x 10 ³	1,4 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁶	>1,4 x 10 ⁷
Bactérias precipitantes de ferro – BPF (NMP.g ⁻¹)*	10 dias			
	1,3 x 10 ²			

* NMP.g⁻¹: Número mais Provável de Bactérias por grama de amostra.

Para os ensaios de resistência à corrosão em frestas, foram utilizados dois corpos de prova. Ao centro desses corpos de prova foi feito um orifício para fixação de dispositivos formadores de frestas. Com o objetivo de uniformizar as dimensões das frestas na superfície dos corpos de prova, foi aplicado sempre um mesmo valor de torque, 8,5 N.m [22] ao conjunto parafuso/porca/arruelas do dispositivo de fresta. A Figura 5 mostra o ensaio em curso e detalhe do dispositivo formador de fresta.



Figura 5 - Ensaio em curso para verificação da susceptibilidade de corrosão em frestas na presença dos inibidores selecionados (a) e detalhe do dispositivo padronizado, fixado em um corpo de prova (b)

Resultados e discussão

Ensaio de avaliação da capacidade de inibição do vapor

Os corpos de prova (CP1, CP2, CP3) expostos à inibição de vapores dos inibidores (IVC-A e IVC-B) em ambiente de umidade relativa elevada não apresentaram alteração do seu aspecto visual ao término dos ensaios, enquanto que, os corpos de prova (CP4 e CP5) expostos ao mesmo ambiente sem a presença dos inibidores apresentaram corrosão generalizada. A Figura 6 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o aspecto dos corpos de prova ensaiados.

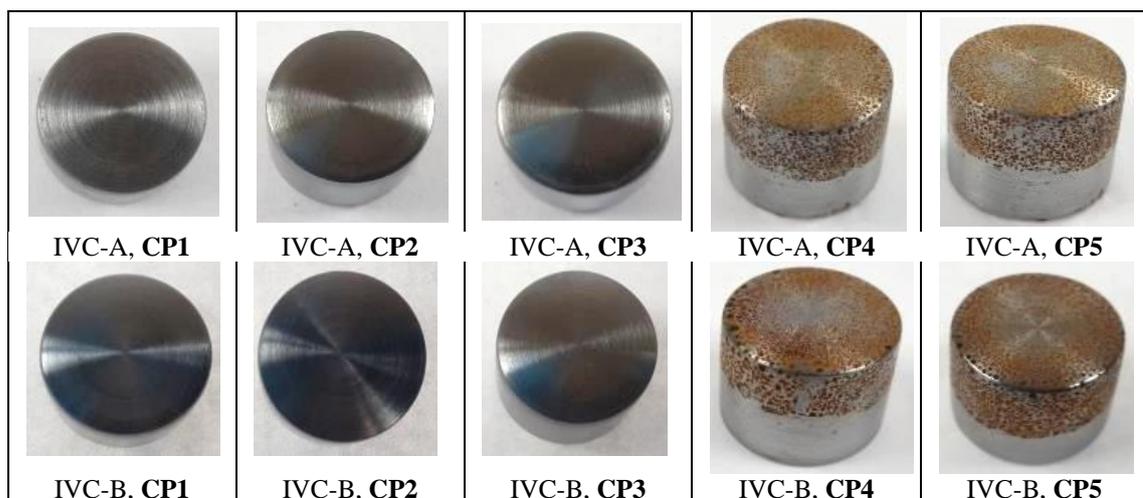


Figura 6 - Aspecto visual dos corpos de prova ao término do ensaio de inibição de vapor

Análise química de amostras dos inibidores

Os resultados qualitativos da composição química do pó dos inibidores, analisados por difratometria de raios X, revelou a presença predominante de benzoato de amônio ($C_7H_9NO_2$), nos dois inibidores, tendo, também, o inibidor IVC-B, uma pequena porção de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A análise por cromatografia (CGEM) dos compostos orgânicos voláteis revelou a presença, nos dois inibidores, de amônia (NH_3), ácido acético ($C_2H_4O_2$), 2-feniltolueno ($C_{13}H_{12}$), bifenila ($C_{12}H_{10}$), metilbifenila ($C_{13}H_{12}$) e benzilbenzeno ($C_{13}H_{12}$) [24]. Possivelmente, todos esses compostos são produtos da degradação do benzoato de amônio.

O benzoato é amplamente utilizado com inibidor anódico em sistemas refrigeração, em revestimentos anticorrosivo e em espaços confinados (embalagens) [25]. O benzoato, assim como outros inibidores anódicos, é caracterizado como ânion de ácidos fracos, sendo tipicamente usado em soluções próximas da neutralidade, inibindo anodinamente a corrosão do ferro, zinco, alumínio, cobre e outros metais [15]. Nas soluções próximas à neutra, em que se enquadram a água produzida (ver Tabela 1), os inibidores anódicos têm as seguintes funções [15]:

- reduzir a taxa de dissolução do filme de óxido passivante;
- restaurar o filme de óxido por meio de sua ligação ao mesmo;
- restaurar o filme de óxido por meio do preenchimento de poros com componentes isolúveis;
- prevenir a adsorção de ânions agressivos.

A análise de solução líquida de cada inibidor revelou a presença de amônia e traços de ácido acético. O composto principal presente nas soluções de ambos os inibidores provém de um sal orgânico de amônio de solubilidade em água em torno de 200 g.L^{-1} a 20°C [26]. Segundo Valdez e colaboradores [17], os sais orgânicos estão presentes em IVCs, bem como, componentes químicos e ácidos inorgânicos. Em contato com a superfície úmida do metal, o vapor do sal do IVC se condensa e é hidrolisado pela umidade, liberando os íons protetivos [15]. A eficiência dessa proteção depende da pressão de vapor da amônia no ambiente [27].

Segundo uma revisão bibliográfica de Yang e colaboradores [28], as propriedades termodinâmicas do benzoato de amônio ainda não são bem conhecidas, embora estejam estreitamente relacionadas com as propriedades físicas e químicas, dentre outras, dos IVCs. A literatura consultada por eles mostra que a maioria dos estudos disponíveis é teórica ou se restringe ao composto principal. Fato também verificado na pesquisa bibliográfica realizada no presente trabalho.

Ensaio de imersão em solução salina (NaCl)

Ao término dos ensaios, o exame visual dos corpos de prova (CP1, CP2, CP3) mostrou a presença de indícios de sua corrosão. Quanto maior era a concentração de inibidores nas soluções de NaCl, menos significativos eram esses indícios. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 8 e a F 9 apresentam o aspecto visual dos CPs logo após o término dos ensaios.

Pela Figura 8 e Figura 9, pode-se observar que o inibidor IVC-B apresentou melhor desempenho, pois, na concentração de 5 %, praticamente não havia indícios de corrosão na superfície dos CPs. Após a decapagem de todos os CPs, somente parte deles ainda apresentava ataque visível ao metal. A exceção foi para os CPs do IVC-B, nas soluções de

3 % e 5 %, que não apresentaram nenhum indício de ataque superficial. Quanto aos CPs do inibidor IVC-A imersos nessas mesmas soluções, o ataque foi significativo na parte imersa e na região de interface entre esta parte e a emersa.

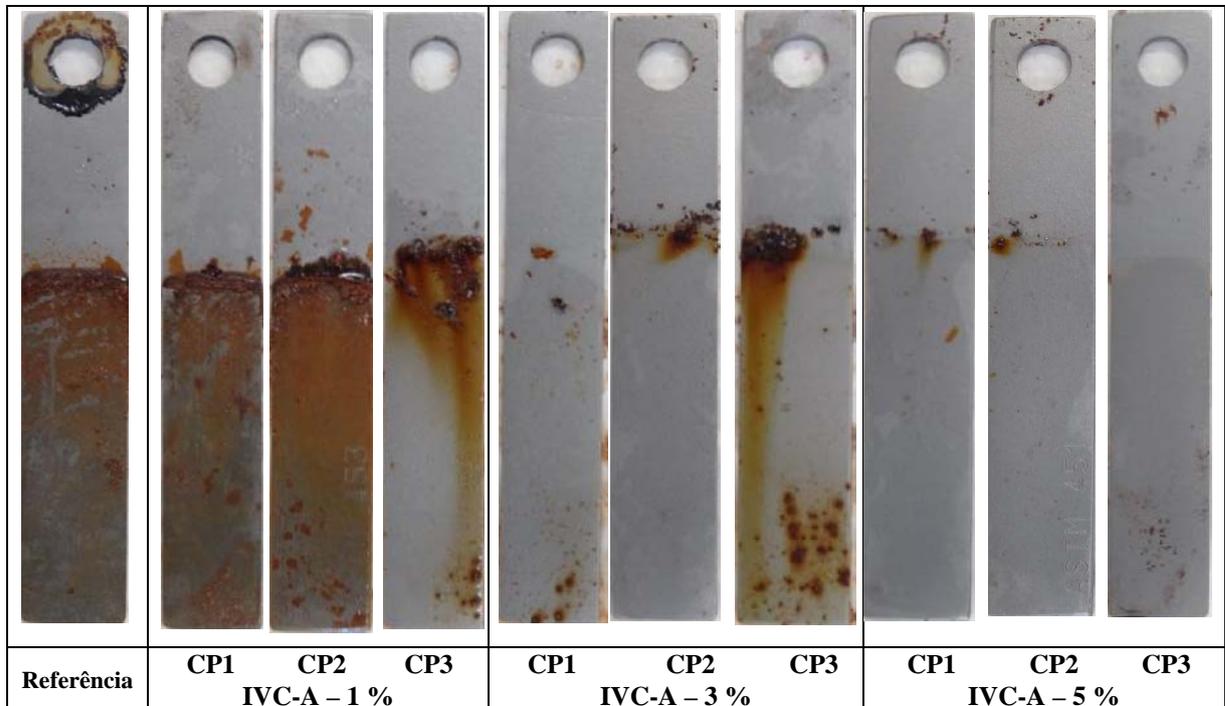


Figura 8- Aspecto visual dos corpos de prova logo após o término do ensaio de imersão em solução NaCl com adição do inibidor IVC-A.

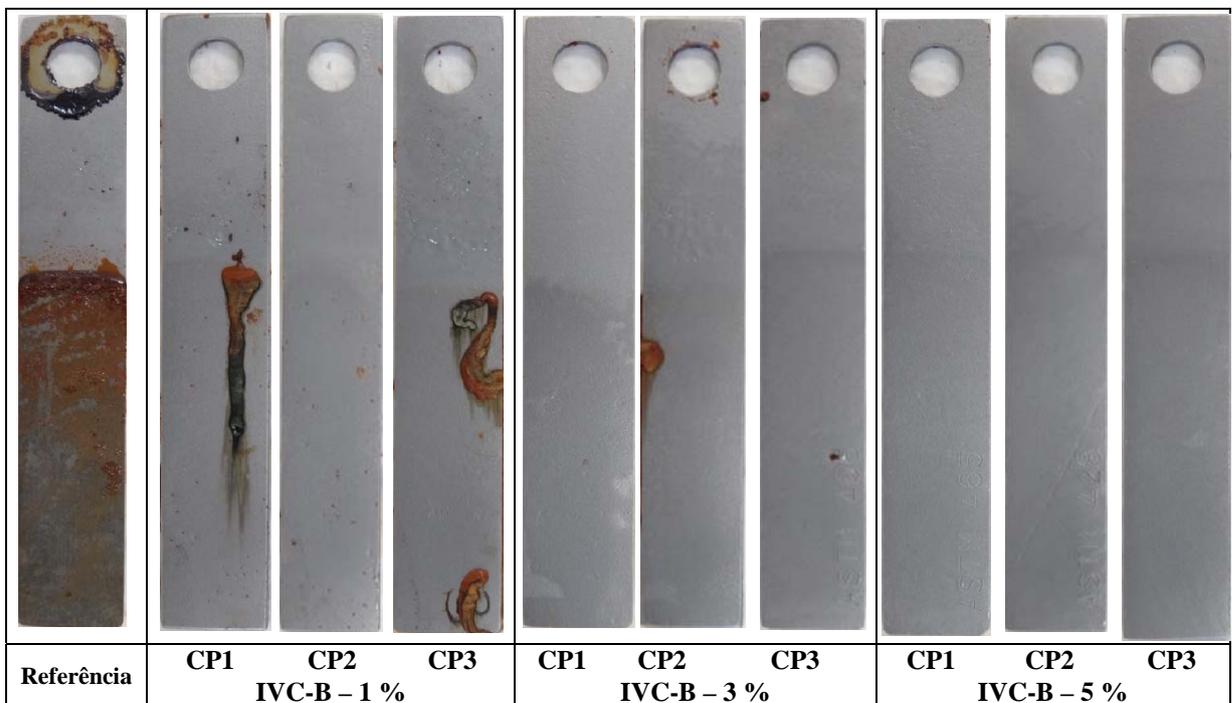


Figura 9- Aspecto visual dos corpos de prova logo após o término do ensaio de imersão em solução NaCl com adição do inibidor IVC-B.

Ensaio de imersão em amostra de água produzida

Ao término dos ensaios, o exame visual dos corpos de prova (CP1, CP2, CP3) mostrou a presença de indícios de corrosão, especialmente na parte imersa. Quanto maior era a concentração de inibidores nas soluções, menos significativos eram esses indícios. Para o inibidor IVC-A, houve a formação de cristais na superfície imersa dos CPs. A Figura 10 e a Figura 11 apresentam o aspecto visual dos CPs, logo após o término dos ensaios, para as soluções 5 %, 10 % e 15 %.

Pelas figuras, pode-se observar que o inibidor IVC-B apresentou melhor desempenho, pois na concentração de 15 % praticamente não havia indícios de corrosão na superfície dos CPs. Após a decapagem, não foi visualizado sinais de ataque à superfície do metal, enquanto isso ocorreu para as demais soluções de ambos os inibidores.

Cabe mencionar que a adição do inibidor IVC-B na água produzida resultou na formação de um precipitado branco. Uma amostra do precipitado foi coletada e, após secagem, foi analisada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e por difração de raios X (DRX). O resultado desta análise mostrou a formação de carbonato de cálcio e magnésio. A Figura 12 mostra o precipitado e a amostra analisada.

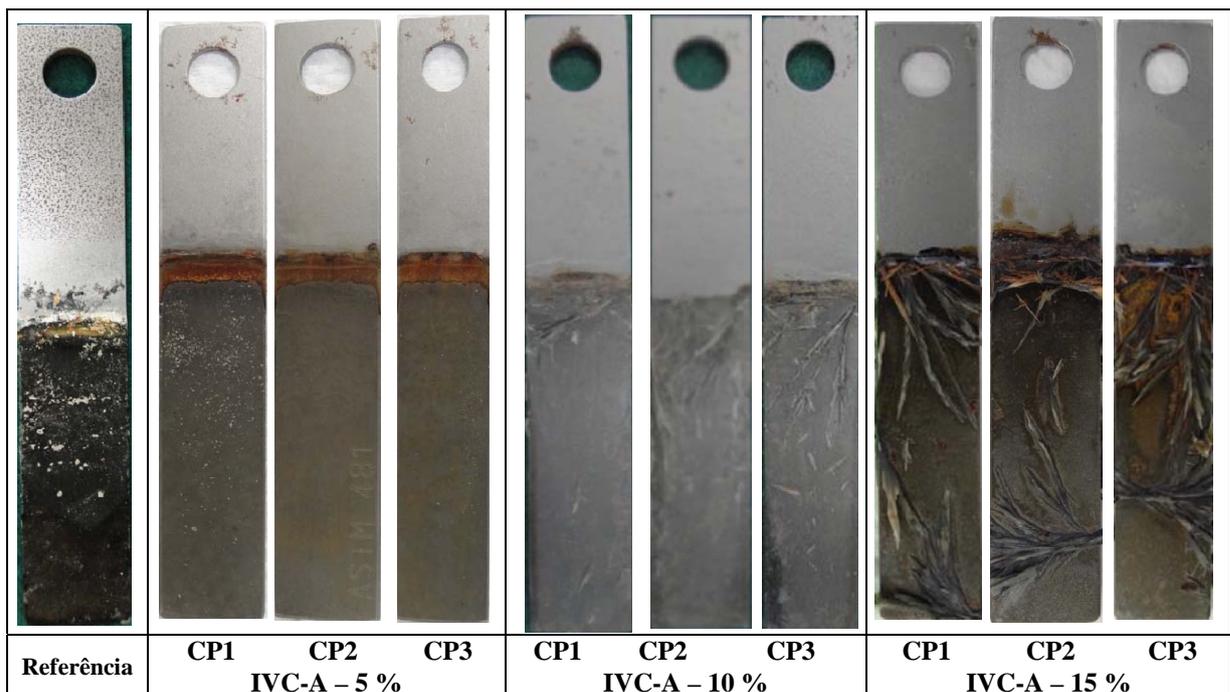


Figura 10 - Aspecto visual dos corpos de prova logo após o término do ensaio de imersão em água produzida com adição do inibidor IVC-A

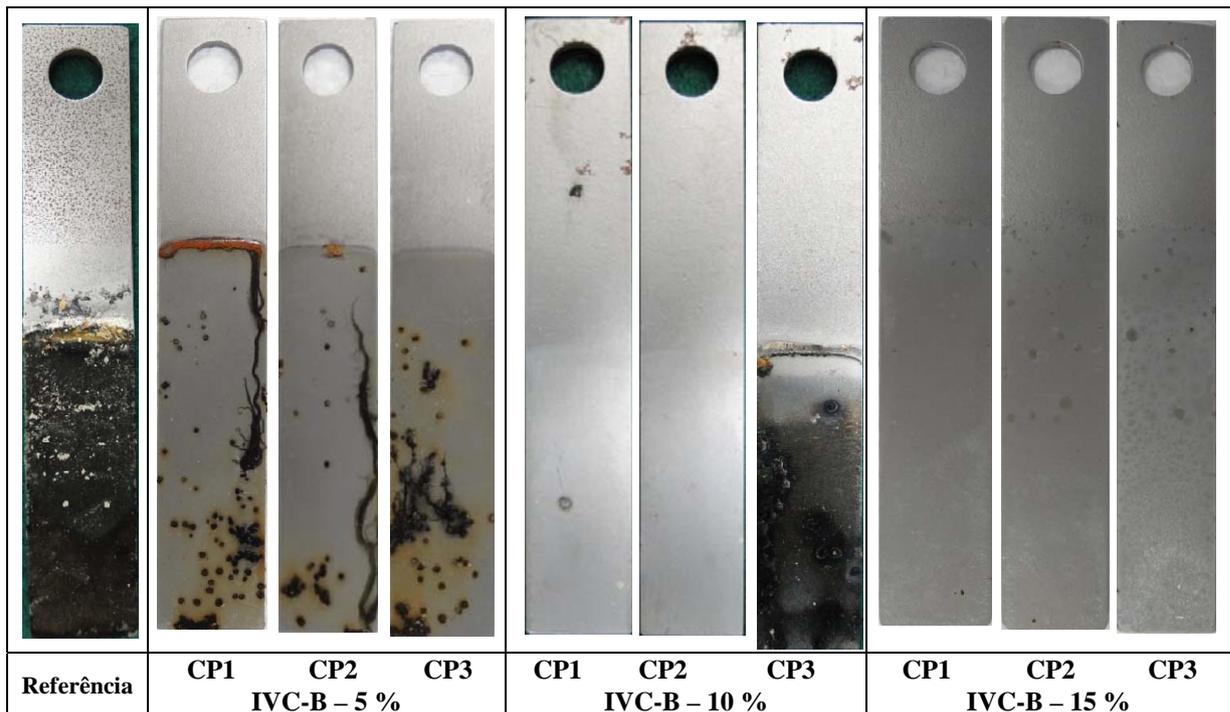


Figura 11- Aspecto visual dos corpos de prova logo após o término do ensaio de imersão em água produzida com adição do inibidor IVC-B

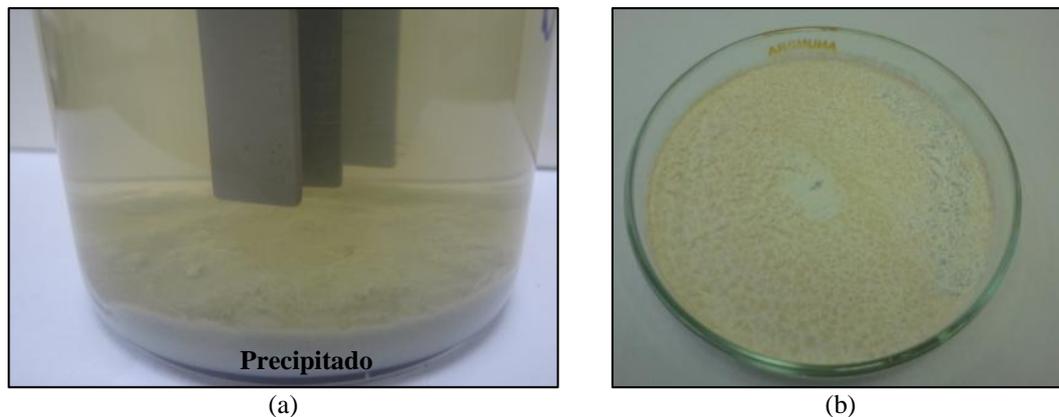


Figura 12 - Precipitado na célula de ensaio dos ensaios de imersão em água produzida (a) e detalhe do precipitado seco que foi analisado (b)

Como, posteriormente, os inibidores serão avaliados em protótipo de tanque com chaparia assentada sobre base de concreto, optou-se por avaliar melhor a formação do precipitado, sendo isto feito em duas soluções simuladas de água de poros de concreto. Uma das soluções foi obtida pela trituração de concreto recém-executado em britador e moinho de discos, até passar totalmente na peneira de abertura 0,30 mm. O pó obtido foi misturado à água deionizada, sendo mantida a relação de 1:5. A outra solução foi obtida com a saturação de água deionizada com hidróxido de cálcio. Após um período de 24 h de preparo das soluções, estas foram filtradas e em seguida foi adicionado 5 % dos inibidores em estudo. A Figura 13 ilustra a realização desses ensaios.



Figura 13 - Ensaios em soluções simulando a água de poros de concreto

Somente para o inibidor IVC-B, observou-se a gradual mudança de coloração das soluções, que culminou na formação de um precipitado de cor esbranquiçada. O acompanhamento do pH das soluções mostrou que a formação de precipitado resultou no abaixamento do pH de 12,6 para em torno de 10 em ambas as soluções.

Sabendo-se que o inibidor IVC-B apresenta em sua composição carbonato de sódio (Na_2CO_3), acredita-se que este, em contato com a solução aquosa, forme o ácido carbônico (H_2CO_3) que reage com o hidróxido de cálcio presente nas soluções, produzindo carbonato de cálcio (precipitado). Essa reação é semelhante às reações de carbonatação no concreto, as quais resultam na formação de sais carbonatados de cálcio insolúveis (CaCO_3) que aumentam a densidade do concreto [29] e, conseqüentemente, diminuem a sua permeabilidade. As reações são as seguintes:

Reação de carbonatação do concreto:



Reações do carbonato de sódio na solução:



Em tanques assentados em base de concreto, espera-se que inicialmente o consumo do inibidor IVC-B seja maior do que para o IVC-A. Ao longo dos anos, a camada superficial do concreto deverá ser colmatada pelos sais formados de carbonato de cálcio. Como resultado, a difusão do inibidor IVC-B no concreto deverá ser gradativamente diminuída.

Ensaios de resistência à corrosão em fresta

Ao término dos ensaios, o exame visual dos corpos de prova expostos a ambiente sem presença de inibidores (Figura 14) e com presença do inibidor IVC-B (Figura 15) mostrou a ocorrência de sinais de corrosão em fresta no entorno do orifício de instalação do dispositivo de fresta.

No ensaio do inibidor IVC-B, também foi visualizado os mesmos indícios na borda de apoio à base de um dos corpos de prova. Após a decapagem, pôde-se observar o ataque ao metal, tendo-se corrosão nas frestas formadas pelo dispositivo (Figura 14 e Figura 15).

No ensaio com o inibidor IVC-A, também foi visualizado indícios de corrosão no entorno do orifício, no entanto, após a decapagem, não havia sinais de ataque ao metal. A Figura 16 ilustra o exposto.

Cabe salientar que, durante a realização dos ensaios, ocorreu a total volatilização do pó do inibidor IVC-B, enquanto havia pó remanescente do inibidor IVC-A. A análise por CGEM da solução de sulfato de potássio, presente no fundo dos dessecadores, revelou a maior presença de amônia naquela contida no dessecador usado para o ensaio do inibidor IVC-B. Esses resultados indicaram que possivelmente o inibidor IVC-B apresenta uma pressão de vapor da amônia maior do que o inibidor IVC-A, bem como também uma tendência maior em solubilizar em água.

Estes resultados, associados à ocorrência de precipitação do inibidor IVC-B em água produzida, levam a supor que o IVC-B tenha uma taxa de consumo maior do que o inibidor IVC-A, na proteção de fundo de tanque assentado em concreto. Para confirmar essa suposição, ensaios específicos serão conduzidos.

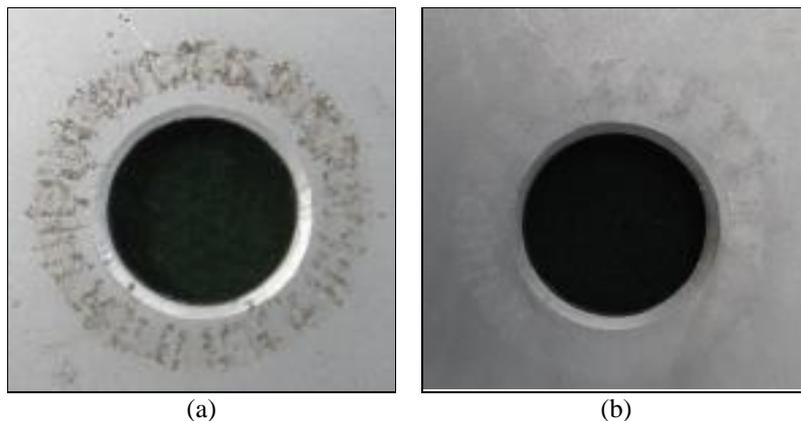


Figura 14 - Aspecto visual de trecho da superfície de corpo de prova, antes (a) e após decapagem (b), em ensaio de referência (sem inibidor). Nota-se que após a decapagem do corpo de prova (b) ocorreu ataque ao metal no entorno do orifício (b).

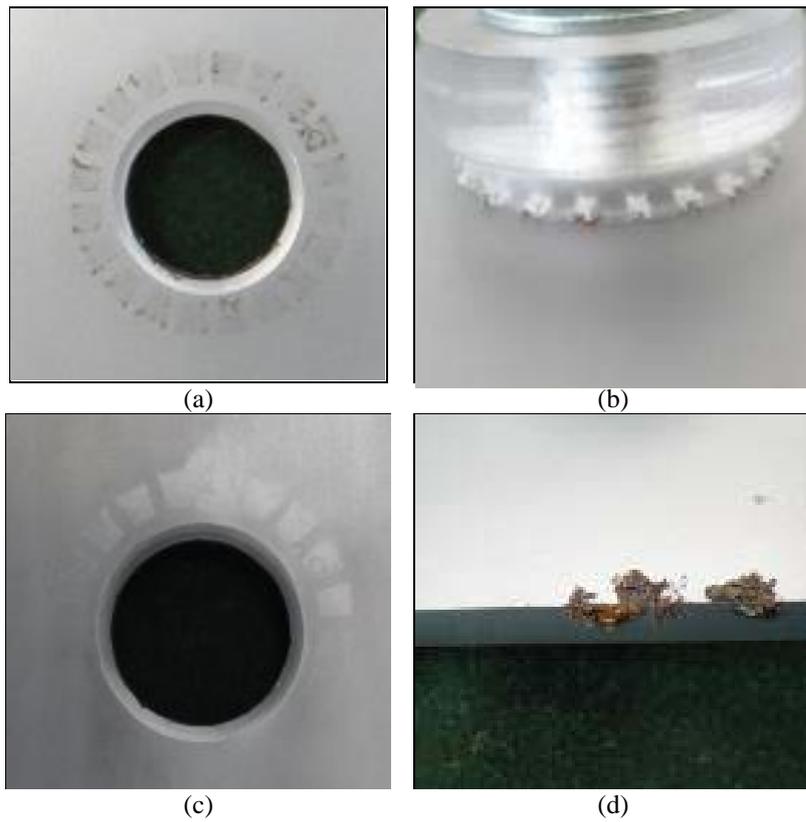


Figura 15 - Aspecto visual de trecho da superfície de corpo de prova, antes (a) (b) e após decapagem (c), em ensaio com o inibidor IVC-B. Nota-se o ataque ao metal no entorno do orifício (c) e, também, em trecho da borda do corpo de prova que estava em contato com a base de apoio (d).

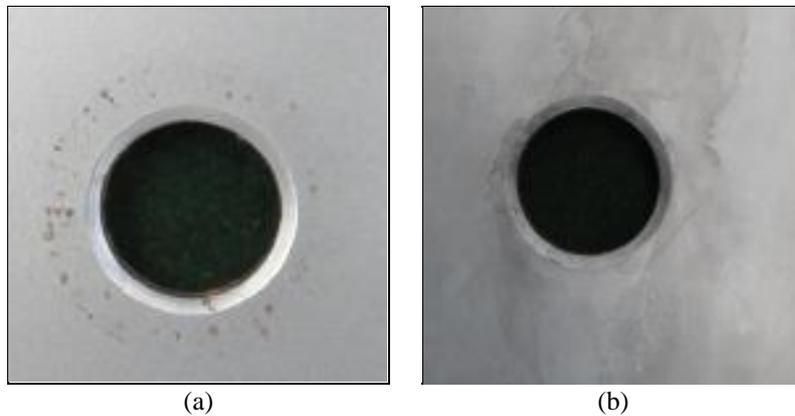


Figura 16 - Aspecto visual de trecho da superfície de corpo de prova, antes (a) e após decapagem (b), em ensaio com o inibidor IVC-A. Nota-se que após a decapagem do corpo de prova não havia indícios de ataque ao metal (b).

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram obter as seguintes conclusões:

- os ensaios realizados seguindo a norma NACE TM0208 permitiram classificar os inibidores voláteis em estudo como eficientes quanto à sua capacidade de inibição no espaço vapor;
- os ensaios de imersão parcial em solução salina (NaCl) permitiram observar que a adição de 5 % de inibidores é adequada para conferir proteção tanto à parte imersa como à parte emersa (espaço vapor) da superfície do metal. O inibidor IVC-B apresentou melhor desempenho;
- os ensaios de imersão parcial em amostra de água produzida permitiram observar a necessidade de adição de 15 % de inibidores para um controle efetivo da corrosão, tanto na condição de imersão como em exposição a vapor úmido. O inibidor IVC-B apresentou melhor desempenho. No entanto, a adição desse inibidor (IVC-B) na água produzida resultou na precipitação de carbonato de cálcio e magnésio. Esse precipitado também foi observado em ensaios adicionais de adição do inibidor IVC-B em soluções aquosas simulando a água de poros de concreto. Na prática, as reações envolvidas nesse fenômeno podem colmatar a camada superficial do concreto de base de assentamento de tanques atmosféricos. Cita-se que a difusão dos inibidores em concreto será avaliada em ensaios posteriores previstos no projeto em desenvolvimento;
- os ensaios em frestas mostraram a suscetibilidade do metal a este tipo de corrosão, especialmente na presença do inibidor IVC-B e uma tendência de maior consumo deste inibidor.

Referências Bibliográficas

- [1] GANDHI, A. Storage tank bottom protection using volatile corrosion inhibitors. **Supplement to Materials Performance: VCI Corrosion Control**. Jan. 2001, pp.28-30.
- [2] LYUBLINSKI, E.; KUZNETSOV, Y.I.; SCHULTZ, M.; VAKS, Y. Corrosion protection of tank product side bottoms. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**. v. 2; n. 2, p.150-161, 2013.
- [3] MOBIN, M.; MALIK, A.U.; AL-FOZAN, S.; AL-MUAILI, F. Corrosion failure of bottom plates of an aboveground storage tank. **Analysis and Prevention**. v.7, p. 18-22, 2007. BARROS, S. M. **Tanques de armazenamento**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2012.
- [4] WILKEN, T., DIMOND J. R., ANSUI FRANK. J. **Installation of an instrumented cathodic protection system on a large diameter AST**. Texas: NACE, 2003
- [5] BARROS, S. M. **Tanques de armazenamento**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2012.
- [6] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 651: Cathodic protection of aboveground petroleum storage tanks.**, 2007.
- [7] LOURENÇO, Z.; MOURA R. Aplicação de proteção catódica a tanques de armazenamento de combustíveis. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 28, n. 3, 2009.
- [8] NACE INTERNATIONAL. **RP0193: External cathodic protection of On-grade carbon steel storage tank bottoms**. Houston, 2001. 12p.
- [9] KROON, D., URBAS M. **Cathodic Protection of Above Ground Storage Tank Bottoms**. Corpro Companies Europe Ltda (CEEL). Disponível online em

- <http://www.corrpro.co.uk/pdf/TechnicalPapers/40CP%20Cathodic%20protection%20of%20above%20ground%20storage%20tank%20bottoms.pdf>; Acesso em 01.06.2012
- [10] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG. **DIN EN 16299**: Cathodic protection of external surfaces of above ground tank bases in contact with soil or foundations. Berlin, 2013. 44p.
- [11] BARNAWI, I.Y. Comparison of corrosion attack on tank bottoms with and without cathodic protection. **Materials Performance**. v. 51, n. 8, Aug., p. 31-35, 2012.
- [12] GARRITY K.C.; URBAS M.; Cathodic protection of external tank bottoms. **Materials Performance**. April, p. 32-35, 1988.
- [13] RIEMER D.P.; ORAZEM M.E. A mathematical model for the cathodic protection of tank bottoms. **Corrosion Science**. v.47, p. 849–868, 2005.
- [14] CHATTERJEE; B. CP system arrangement prevents soil-side corrosion on tank bottoms. **Pipeline & Gas Journal**. March, p. 54-56, 2009.
- [15] ROBERGE, P.R. Handbook of Corrosion Engineering: Corrosion inhibitors (Chapter 10). McGraw-Hill. New York, p. 833-861, 1999.
- [16] ANDREEV, N.N.; KUZNETSOV, Y.U. **Physicochemical aspects of the action of volatile metal corrosion inhibitors**. Russian Chemical Review, v. 74, n. 8, p. 685-695, 2005.
- [17] VALDEZ, S.B.; ZLATEV, R.K.; SCHORR, W.M.; ROSA, G.N.; DOBREV, T.; MONEV, M.; KRASSTEV. Rapid method for corrosion protection determination of VCI films. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 53, p. 362-366, 2006.
- [18] LYUBLINSKI, E.;RAMDAS, G.; VAKS, Y.; NATALE, T.; POSNER, M.; BAKER, K.; SINGH, R.; SCHULTZ, M. Corrosion protection of soil side bottoms of aboveground storage tanks. In: NACE CONFERENCE, ANNUAL CORROSION. **Proceedings...** San Antonio: NACE, 2014. (Paper 4337).
- [19] WHITED, T. YU, X. TEMS, R. Mitigating soil-side corrosion on crude oil tank bottoms using volatile corrosion inhibitors. In: NACE CONFERENCE, ANNUAL CORROSION. **Proceedings...** Orlando: NACE, 2013. (Paper 2242).
- [20] MIKSIC, B.; FURMAN, A.Y.; KHARSHAN, M; WHITED, T. Storage tank protection using volatile corrosion inhibitors. **Materials Performance**. June, p. 34-37, 2006.
- [21] NACE INTERNATIONAL. **TM0208**: Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces. Houston, 2013, 24p.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. **ASTM G78**: Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments. Houston, 2012, 7p.
- [23] HANDBOOK of chemistry and physics. 42nd ed. 1960, 3481p. The Chemical Rubber Publishing Co.“apud” NACE basic corrosion course. Houston: NACE, 1975. p. 8.14-8.15
- [24] MC. LAFFERTY, Fred W. Wiley **Registry of Mass Spectral Data**. 9^oed..s.L.Disponível em: <<http://tipicocafe.com/cgl/es/Wiley-Registry-of-Mass-Spectral-Data-Upgrade>>. Acesso em 03.02.2014
- [25] RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1659-1663, 2008.
- [26] O'NEIL, M.; E.HECKELMAN, Patricia; J.KOCH, Cherie. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. 14. ed. Nj, Usa: Merck & Co., Inc, 2006. 1756 p.

-
- [27] BASTIDAS, D.M.; CANO, E.; MORA, E.M. Volatile corrosion inhibitors: a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 52, p. 71-77, 2005.
- [28] YANG, W.W; DI, Y.Y.; KONG, Y.X.; GUO, X.Y.; TAN, Z.C. Synthesis, characterization, and thermodynamic study of ammonium benzoate $C_7H_9NO_2$. *Thermochemical Acta*. v. 502, p. 14-19, 2010.
- [29] BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; POLDER, R.B. **Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair**. Wiley-VCH, Weinheim: 2004, 392p.