

## AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE INIBIDORES DE COROSÃO PARA O AÇO API 5L X65 EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA

**Guilherme Rodrigues da Cunha, guilhermercunha1993@hotmail.com e Laura Venâncio Xavier, laura.ltad@yahoo.com.br**

Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Av. João Naves de Ávila 2121 - Campus Santa Mônica - CX 593 - Uberlândia - MG - CEP 38408-100

**RESUMO:** Nesse trabalho, estudou-se a eficiência de proteção à corrosão do aço API 5L X65 em água do mar sintética contendo inibidores (comercial e 2,5-dimercapto-1,3,4 - tiadiazol-DMcT-). O desempenho dos inibidores foi investigado a partir das seguintes técnicas: curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cronopotenciometria, Micropolarização linear, Resistência à polarização ( $R_p$ ) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras metálicas utilizadas foram de aço API 5L X65, fornecidas pela Petrobras. A partir dos resultados obtidos do diagrama de Nyquist, pôde-se concluir que há um aumento significativo do valor de resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) do aço na presença dos inibidores. Altos valores de  $R_{ct}$  foram obtidos para o aço em água do mar sintética contendo 100 ppm de ambos inibidores, quando submetido a um tempo de exposição de 48 h, indicando o revestimento do aço pelo filme de inibidor, que foi comprovado pelo MEV. Além disso, nas curvas de polarização observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e redução da densidade de corrente para a concentração de 100 ppm quando comparado com as demais concentrações. Nesta concentração o desempenho do inibidor DMcT foi superior ao do inibidor comercial com valor de eficiência próximo a 99%. A partir desses resultados, é possível afirmar que o DMcT com concentração de 100 ppm é bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono. O estudo do inibidor proposto justifica-se pela elevada toxicidade do inibidor comercial testado.

**PALAVRAS-CHAVE:** corrosão, inibidor orgânico, polarização, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Taxa de Corrosão

**ABSTRACT:** *In this work was studied the efficiency of corrosion protection of low carbon steel in synthetic sea water containing inhibitors (commercial and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol-DMcT-). The performance of the inhibitors was analyzed based on the following techniques: potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronopotentiometry and Scanning Electron Microscopy (SEM). The metal samples used were steel API 5L X65, provided by Petrobras. From the results obtained from the Nyquist diagram, it could be concluded that there is a significant increase for resistance ( $R_{ct}$ ) of steel in the presence of inhibitors. Higher values were obtained for TCR steel in synthetic seawater containing 100 ppm of both inhibitors when subjected to an exposure time of 44 h, indicating the finish of the steel inhibitor film, which was confirmed by SEM. Furthermore, in the polarization curves we observed a shift of the corrosion potential towards values that are more positive and reducing the current density at the concentration of 100 ppm as compared to the other concentrations. At this concentration DMcT inhibitor performance was superior to the commercial inhibitor with value close to 99% efficiency. From these results, it is clear that the DMcT with concentration of 100 ppm is quite promising as a corrosion inhibitor of low carbon steel. The study of the proposed inhibitor is justified by the high toxicity of the commercial inhibitor tested and high cost of imports by Petrobras.*

**KEYWORDS:** *corrosion, organic inhibitor, polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Corrosion Rate*

### INTRODUÇÃO

O artigo final deve O processo de corrosão e suas consequências são grandes problemas de Engenharia, sendo responsáveis por perdas materiais significativas, além de gerarem insegurança em instalações industriais e provocar volumosos custos de manutenção, como reparo substituição de peças e equipamentos. O mecanismo e a velocidade na qual ocorre a corrosão estão relacionados ao tipo de aço e meio no qual é exposto.

Hoje, existem vários inibidores de corrosão por adsorção no mercado, que são classificados e indicados conforme a aplicação, o meio agressivo a serem adicionados e ao tipo de corrosão a ser combatida. Para manutenção preventiva, é de fundamental importância

que sejam utilizados métodos de proteção corrosiva, e, nesse caso, a mais viável é a fornecida pela aplicação de inibidores de corrosão por adsorção no meio agressivo no qual o metal será exposto. Assim, o trabalho teve como objetivo a formulação e elaboração de um novo inibidor de corrosão, que fosse tão eficiente quanto o comercial e de menor risco, tanto à saúde humana, quanto ao meio ambiente. Além disso, o inibidor comercial atualmente utilizado pela Petrobras é de produção estrangeira e possui elevado custo para a empresa, o que justifica a pesquisa e desenvolvimento de um novo produto de produção nacional.

### METODOLOGIA

Para realização das metalografias, as amostras passaram por processo de preparação constituído de lixamento

com lixas de granulometria de #320, #400, #600 e #1200 mesh. Em seguida as amostras foram conduzidas ao polimento com abrasivo de pasta de diamante de granulometria de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Com as amostras já polidas iniciou-se o procedimento de banho ultrassônico em acetona P.A para remoção de resíduos do lubrificante.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional, contendo como eletrodo de trabalho o aço de baixo carbono (API 5L X65), o contra eletrodo de grafite e o eletrodo de referência de Ag/AgCl(sat.), conectados a um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT30. O eletrólito utilizado foi água do mar sintética, preparada segundo a norma ASTM D1141, na ausência e presença de inibidor, utilizando-se a concentração de 100ppm para ambos os inibidores investigados.

A técnica utilizada para determinação da eficiência da proteção corrosiva foi espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para a visualização de possíveis pontos de corrosão e da morfologia do filme polimérico formado foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca Zeiss modelo supra 40, acoplado a um espectrômetro EDS.

As medidas de polarização linear foram realizadas variando-se em 10 mV do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), ou seja, o potencial de OCP. Para polarizações catódicas varreu-se até o potencial de -1,35 V. Para polarizações anódicas varreu-se o potencial até +0,2 V vs. Ag/AgCl saturado com velocidade de varredura de 2,44 mV.s<sup>-1</sup>. Sendo as amostras polarizadas em seu potencial inicial por 60 s, antes da realização da medida.

Os valores de taxa de corrosão (CR), em mm/ano, foram obtidas por micropolarização, em varredura de 0,01V do OCP, determinando-se a Resistência à polarização ( $R_p$ ) após regressão linear. Foram realizadas 30 medidas para cada intervalo de 4 horas em exposição das amostras nas soluções.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial de circuito aberto aplicando-se uma amplitude de perturbação de  $\pm 10$  mV com intervalo de frequência de 10-3a 105Hz. O tempo levado para a análise foi de 45 h em meio de água do mar sintética com e sem adição de inibidores.

Anteriormente a todos os ensaios eletroquímicos foi realizada purga do oxigênio dissolvido (OD), por meio do borbulhamento de CO<sub>2</sub> no eletrólito previamente preparado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### METALOGRAFIA



Figura 1. Tubulações das quais foram retiradas as amostras ensaiadas

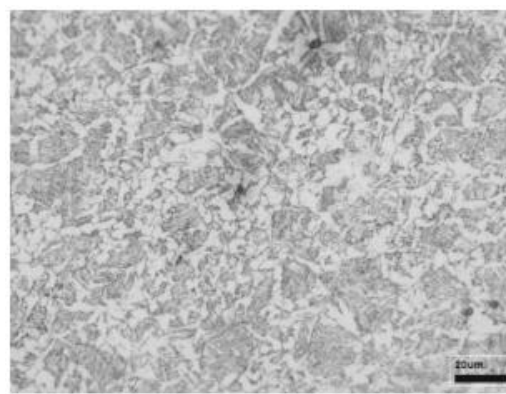


Figura 2. Microestrutura metalográfica de uma das amostras ensaiadas

A microestrutura revelada por ataque químico indica que o aço possui proporção ferrítica predominante sobre a perlítica, que caracteriza o aço como de baixo carbono. A homogeneidade dos grãos das amostras é evidenciada na fig.2, o que garante maior confiabilidade dos ensaios eletroquímicos, uma vez que seja evitada corrosão seletiva em regiões pontuais das amostras.

### CURVAS DE POLARIZAÇÃO

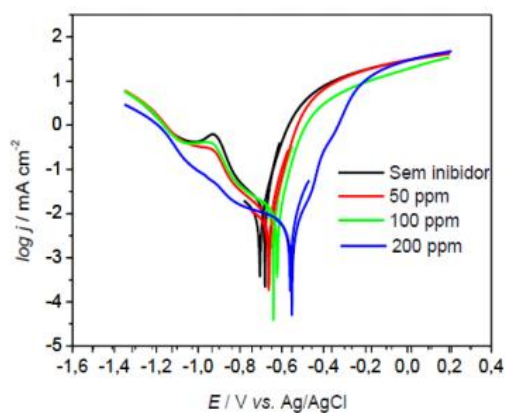


Figura 3. Polarização da amostra com inibidor de corrosão comercial

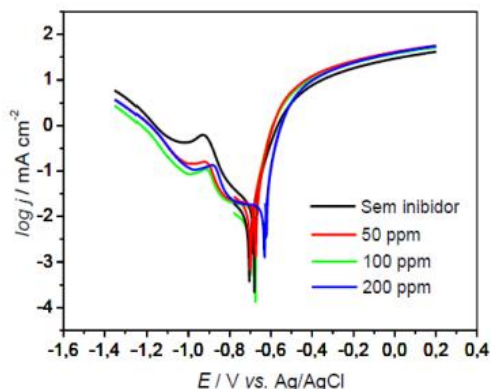


Figura 4. Polarização da amostra com inibidor DMcT

É possível perceber que há um melhor desempenho com a concentração de 100 ppm de inibidor comercial por deslocar o potencial de corrosão para valores mais positivos e diminuir a densidade de corrente. Em contra partida para a amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com adição de 100 ppm de DMcT houve o deslocamento menor do potencial de corrosão quando comparado com o comercial.

#### ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliação dos processos eletroquímicos ocorridos e da eficiência do inibidor na concentração de 100 ppm. As medidas foram realizadas por período de 45 horas de exposição do aço em água do mar sintética na ausência e presença de inibidor. Na Fig. 3 são apresentados os diagramas de Nyquist para a amostra de aço de baixo carbono exposta por 15 horas em água do mar sintética na presença e ausência dos inibidores: comercial e DMcT.

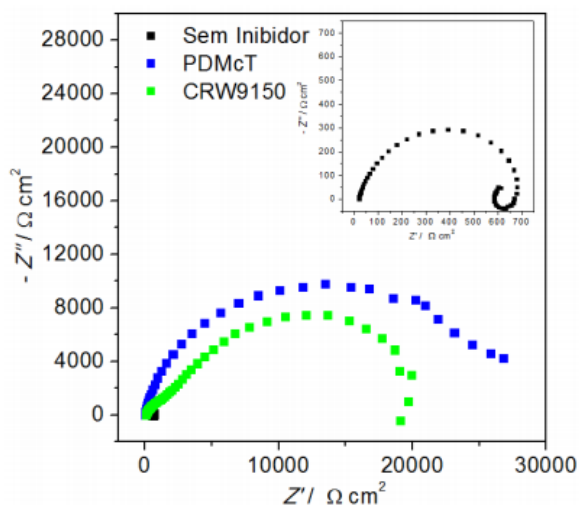


Figura 5. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE, de ambos inibidores e ensaio controle. Observa-se na Tab. 1 um aumento significativo dos valores de Resistência à transferência de carga (Rct) com presença de ambos os inibidores, o que sugere a

formação de um filme isolante sobre a superfície do aço. Nota-se também que o aço, na presença do novo inibidor (DMcT), apresentou maiores valores de Rct e de eficiência à proteção à corrosão quando comparados com os do inibidor comercial na mesma concentração (100 ppm), o que sugere a viabilidade deste material como inibidor à corrosão.

Tabela 1. Valores de Rct de cada ensaio e a respectiva eficiência

Ensaio	Valor de Rct/Ω cm <sup>2</sup>	Eficiência/%
Controle (Sem inibidores)	535	-
Inibidor Comercial	23.590	97,7
Inibidor DMcT	32.870	98,4

#### TAXAS DE CORROSÃO

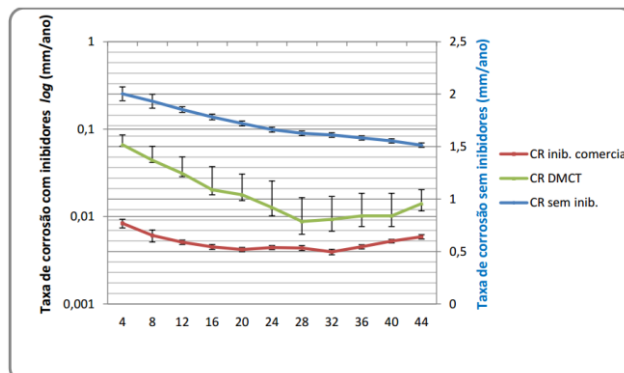
Por meio de medidas de Resistência à polarização (Rp), calculou-se os valores de taxa de corrosão em mm/ano do aço API 5L X65 em exposição à água do mar sintética, na ausência e presença de inibidores a 100 ppm.

Observa-se na Fig. 4 que a adição de ambos inibidores implica na redução significativa das taxas de corrosão, de cerca de 1,8 mm/ano, em ensaio controle, para aproximadamente 0,05 mm/ano em ensaio com o novo inibidor (DMcT) e de 0,01 mm/ano em ensaio com o inibidor comercial.

Nota-se que, em ensaio controle, a taxa de corrosão do aço é reduzida em função do tempo, uma vez que é formada uma camada de óxido de ferro na superfície da amostra (Fig. 5), que retarda a corrosão uniforme.

Em ensaio com o DMcT, a dispersão dos valores, apresentada pelo desvio padrão de cada série de medidas, é maior em cerca de 0,02 mm/ano que nos ensaios com o inibidor comercial. Possivelmente, essa maior dispersão deve-se à menor estabilidade do filme de inibidor de DMcT, formado na interface da amostra com o eletrólito.

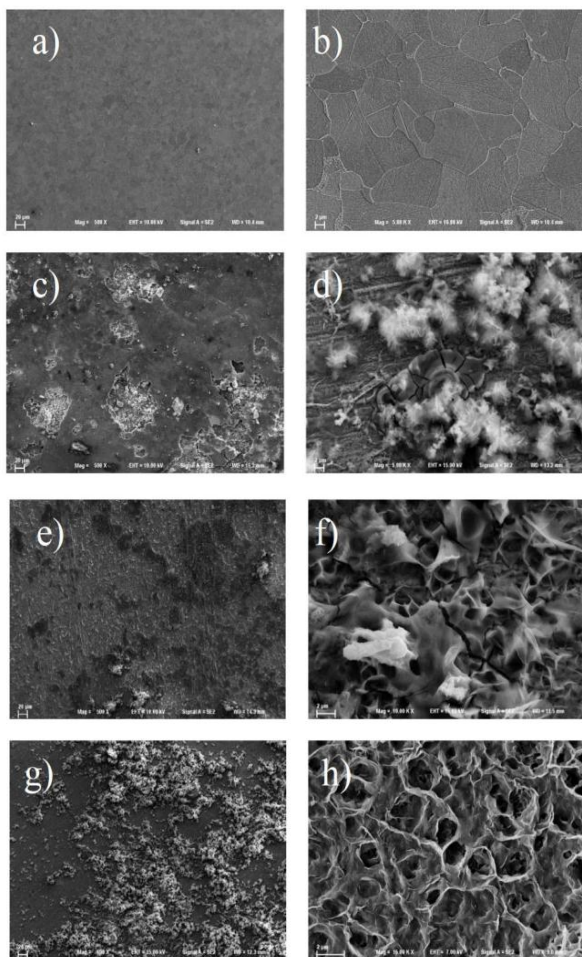
Entretanto, mesmo os ensaios com DMcT apresentando taxas de corrosão ligeiramente maiores que os ensaios com inibidor comercial, aquele apresenta viabilidade considerável, uma vez que o DMcT possui baixa toxicidade (LD50 - 200mg/Kg) se comparada com o inibidor comercial (LD50 - 3mg/Kg) – ASH, M. et all, Handbook off Corrosion Inhibitors. Synapse Information Resources, Inc.



**Figura 6.** Taxas de corrosão, em mm/ano, das amostras em água do mar com os inibidores e em ensaio controle

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura para melhor interpretação da morfologia das películas protetoras e fundamentar as análises feitas até o momento. Na Fig. 5 são apresentadas as micrografias das amostras após 44h de exposição em meio de água do mar sintética, na presença e ausência dos inibidores. Para cada amostra realizou-se ampliações de 500x e 5.000x. Utilizou-se Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, Gemini modelo Supra 40 - Field Emission Gun (FEG).



**Figura 7.** Micrografias de MEV das amostras: a) e b) antes dos ensaios, polidas; c) e d) após ensaio controle, sem inibidores; e) e f) após ensaio com inibidor comercial; g) e h) após ensaio com o novo inibidor (DMCT)

As micrografias demonstram: em c) /d) elevado grau de ataque corrosivo, principalmente por íons  $\text{Cl}^-$  (pites) e elevada quantidade de produtos de corrosão na forma de óxidos, evidenciados nas partes mais claras das imagens; em e) /f) adsorção do inibidor comercial e

diminuição do produto de corrosão e em g) /h) adsorção do DMCT na superfície metálica e praticamente nenhum produto de corrosão.

### **CONCLUSÃO**

O aumento dos valores de Rct com a adição dos inibidores na solução sugere a formação de uma película polimérica isolante sobre a superfície do aço que reduz a velocidade e intensidade de corrosão do metal. O decréscimo das taxas de corrosão em cerca de 97% indicam que o DMCT, assim como o inibidor comercial, protegem de forma eficiente o aço API 5L X65 da corrosão em água do mar sintética. O valor de eficiência em Rct do inibidor de DMCT em torno de 98%, o baixo custo de seus componentes e a baixa toxicidade indica que este material é bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono em meio de água do mar sintética.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPEMIG e Petrobras pelo apoio financeiro.

### **REFERÊNCIAS**

- ASH, M. et all, **Handbook off Corrosion Inhibitors**. Synapse Information Resources, Inc.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD (ASTM). Designation: D 1141. “**Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**”, United States, 3p. 2003.
- CHEN, W., Luo, H. Q., Li, N. B. “**Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution**”, Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China, 1-2p., 2011.
- STROBEL, E. F. “**Efeito do Tratamento Térmico na Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético**”, Dissertação de Mestrado, Universidade São Francisco (UFS), Itatiba, SP, 22p., 2005.
- PIMENTA, G. S. “**O que é corrosão? - Uma abordagem geral**”, IOPE Instrumentos de Precisão Ltda. [http://www.iope.com.br/index\\_port.htm](http://www.iope.com.br/index_port.htm) (consultado em 03/10/2012).

### **DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE**

Os autores são os únicos responsáveis por este artigo.