UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES ORGÂNICAS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado

Rafaela da Conceição Nascimento

Rio de Janeiro
2018

Desenvolvimento de Formulações Orgânicas para Fluidos de Acidificação de Poços de Petróleo

Rafaela da Conceição Nascimento

Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia de processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:
Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.
Maurício Tavares de Macedo Cruz, D.Sc.
Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Rio de Janeiro

Março de 2018

N 244d Nascimento, Rafaela da Conceição.

Desenvolvimento de formulações orgânicas para fluidos de acidificação de poços de petróleo / Rafaela da Conceição Nascimento. – Rio de Janeiro, 2018.

xxi, 190 f.: il.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, Maurício Tavares de Macedo Cruz e Peter Rudolf Seidl.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES ORGÂNICAS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Rafaela da Conceição Nascimento

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente da Escola de Química da UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada por:

Eliana Mossé Alhadeff, D.Sc., UFRJ

Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc., UFRJ

Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc., FTESM

Júlio César Guedes Correia, D.Sc., CETEM

Orientada por:

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maurício Tavares de Macedo Cruz, D.Sc., UERJ

Aos meus filhos e a minha mãe, pelo amor incondicional e apoio em todas as etapas da minha vida.

"Toda decisão acertada é proveniente de experiência. E toda experiência é proveniente de uma decisão não acertada."
(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e estar presente em todos os momentos de minha vida.

Aos meus filhos, Guinevere Martins e Gabriel Martins, por serem a motivação diária para todos os desafios que superei.

A minha mãe, Deolinda Nascimento que sempre acreditou no meu potencial.

Aos meus orientadores, Maria José Oliveira Cavalcanti Guimarães, Peter Rudolf Seidl e Maurício Tavares de Macedo Cruz, pela confiança depositada em mim, pelo apoio e amizade.

A Luana Barros Furtado, pela paciência, amizade, sugestões, e análises de microscopia e eletroquímica.

A Fernanda Barbosa da Silva, pela sua amizade e apoio em todas as etapas desta tese.

A todos os estagiários e alunos de Iniciação Científica que colaboraram para a realização dos ensaios de perda de massa.

A Janaína Cardozo da Rocha, por ter auxiliado na execução dos ensaios eletroquímicos, com todo seu conhecimento teórico e pela amizade.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, em especial a Javier Velasco pelo apoio e análises para cálculo de corrosão localizada.

Ao Centro de Tecnologia Mineral, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.) em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES ORGÂNICAS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Rafaela da Conceição Nascimento

Março/2018

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maurício Tavares de Macedo Cruz, D.Sc.

As tecnologias para manutenção de produtividade de poços de petróleo estão em contínua evolução levando a exploração em águas cada vez mais profundas. Os poços onde a produção e estimulação ocorre em altas temperaturas exigem o desenvolvimento de soluções adequadas que permitam uma alta produtividade executada com segurança nas tubulações e estruturas que compõe o poço. A proteção dos materiais metálicos, portanto é vital. Entre as principais soluções para minimizar os problemas causados pela corrosão metálica está o emprego de inibidores orgânicos capazes de adsorver na superfície protegendo-a. Estas substâncias devem possuir características estruturais e eletrônicas proporcionando uma inibição eficiente da corrosão. Assim, o objetivo desta tese foi desenvolver formulações orgânicas eficientes em altas temperaturas na proteção de aço carbono API P110 e inoxidável Super13, quando em contato com fluidos ácidos orgânicos. Foram selecionadas moléculas orgânicas com potencial aplicação como princípios ativos inibidores da literatura de patentes. O desempenho destas substânicas foi avaliado por perda de massa onde constatou-se que os compostos de enxofre constituem os melhores inibidores no meio estudado e as moléculas com maior cadeia carbônica tem eficiência maior que as estruturas de cadeia curta. As moléculas selecionadas nos primeiros testes foram utilizadas para desenvolvimento de formulações onde foram empregados diversos solventes e coadjuvantes para melhor solubilização em meio aquoso. Uma formulação contendo mistura de tioureias e coadjuvantes (IC1_k) foi avaliada na faixa de 60º-120ºC, onde a eficiência para o aço P110 ficou na faixa de 99,5%-99,8% e para o Super13 na faixa de 97,2%-99,6%, em concentrações variando de 0,5%-2,0%(m/v) ou 5,77-23,08mM. O efeito da temperatura foi estudado pelo modelo de Arrhenius e empregando a equação do estado de transição, de onde obteve-se valores de maiores para energia de ativação (E_a) para os ensaios com inibidor, sendo indicativo de formação de filme de adsorção de caráter eletrostático. Os valores positivos da entalpia do estado de transição mostraram a natureza endotérmica deste processo, indicativo de que a elevação da temperatura não favorece a dessorção das moléculas de inibidor. As isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e Frumkin foram empregadas, onde obteve-se melhor ajuste para o aço P110 com isoterma de Frumkin e para o aço Super13 com isoterma de Langmuir. Os valores obtidos para energia livre de Gibbs para adsorção (ΔG^o_{ads}) do inibidor IC1_k foram negativos mostrando que este é um processo espontâneo e há adsorção química e física para os dois materiais. As formulações IC1_k e IC9, contendo mistura de uma tioureia com amina graxa, foram avaliadas por métodos eletroquímicos onde se confirmou a inibição de reações anódicas e catódicas pelas curvas de polarização potenciodinâmica mostrando que o mecanismo de inibição é misto, sendo a formação do filme de

inibidor na superfície dos aços confirmada por microscopia MEV/EDS. Também foram observados os efeitos de polarização por ativação e concentração. O modelo DFT empregado elucidou o mecanismo de adsorção dos princípios ativos utilizados mostrando que alguns não adsorvem na superfície mas atuam na formação de barreira na interface metal/solução. A formulação IC1_k, desenvolvida nesta tese se mostrou eficiente em todos os ensaios, mantendo sua eficiência até 120ºC e por até 3 anos de estocagem.

Palavras-chave: Inibidor orgânico, corrosão em ácidos orgânicos, ensaios de acidificação, modelagem molecular.

Abstract of Doctoral Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as part of the requirements to obtain the degree of Doctor in Science (D.Sc.) in Chemical and Biochemical Processes Engineering.

DEVELOPMENT OF ORGANIC FORMULATIONS FOR ACIDIZING FLUIDS TO PETROLEUM WELLS

Rafaela da Conceição Nascimento

March/2018

Advisors: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães – D.Sc.

Peter Rudolf Seidl - Ph.D

Maurício Tavares de Macedo Cruz – D.Sc.

The technologies for maintaining oil well productivity are continuously evolving, drilling technology tends to be dedicated to deeper exploitation. Wells where production and stimulation take place at high temperature, require suitable solutions that allow a high and safe productivity in the pipes. Therefore, protect metallic materials is vital. One of the main solutions to minimize metallic corrosion is to employ organic inhibitors which adsorb in the surface protecting it. These substances must have certain structural and electronic characteristics providing an efficient corrosion inhibition. Thus, the aim of this thesis was to develop efficient organic formulations to protect carbon steel API P110 and stainless steel Super13 at high temperatures in organic acid fluids. Organic molecules with potential application as active ingredients were selected after analysis of European and American patents. The performance of these substances was evaluated by mass loss. It was detected that Sulphur compounds were the best inhibitors and molecules with long carbon chain have higher efficiency than short chain structures. Organic compounds selected in the first screening were used to develop formulations containing several solvents and coadjuvants to increase solubility in aqueous media. A mixture of substituted thioureas (IC1_k) was formulated and evaluated in temperatures from 60ºC to 120ºC. The efficiency for carbon steel was in the range of 99.5%-99.8% and for stainless steel in the range of 97.2%-99.6%, varying concentrations from 5.77mM to 23.08mM. Temperature effect was studied using Arrhenius model and the transition state equation. It was found that adsorption film formation is mainly electrostatic. The positive values of enthalpy showed the endotermic nature of this process, indicating that the temperature rise does not favor inhibitor desorption. Adsorption isotherms as Langmuir, Temkin and Frumkin were employed, where best fit for carbon steel was obtained with Frumkin isotherm and for stainless steel was Langmuir isotherm. Free energy of adsorption ($\Delta G^{o}ads$) exhibit negative values to all concentrations of IC1_k inhibitor indicating the spontaneously of the adsorption process. In addition, $\Delta G^{o}ads$ values showed there is a chemical and physical adsorption for both materials. The inhibition of anodic and cathodic reactions was confirmed by potentiodynamic polarization showing a mixed inhibition mechanism to IC1 and IC9 inhibitors. The steel surface was analysed by MEV/EDS microscopy which revealed the presence of inhibitor film. A DFT model was employed to elucidate the adsorption mechanism of organic molecules. This model indicated the adsorption of thioureas and Sulphur compounds in Fe_{11} iron cluster. In addition, long chain amines do not adsorb on the surface and form a barrier at the metal/solution interface. The IC1_k inhibitor formulation developed in this thesis was efficient in all tests, maintaining its efficiency up to 120ºC and for 3 years of storage.
Keywords: Organic inhibitor, organic acid corrosion, acidizing, molecular modeling.

Lista de Figuras

2.1: Representação de fraturamento..... 5
2.2: Ilustração do processo de adsorção química do inibidor contendo aminas na superfície de ferro... 12
2.3: Interação de íons cloreto e aminas na superfície do aço carbono..... 13
2.4: Estruturas dos compostos oxigenados empregados como princípios ativos de inibidores 14
2.5: Estruturas dos compostos nitrogenados empregados como princípios ativos de inibidores..... 15
2.6: Estruturas dos compostos sulfurados empregados como princípios ativos de inibidores..... 16
2.7: Estruturas dos compostos fosforados empregados como princípios ativos de inibidores 17
3.1: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Ferro-Cromo 23
3.2: Representação de aço carbono (à esquerda) e aço 13Cr ou Super13 (à direita) na presença de CO_2..... 25
3.3: Representação esquemática do ciclo dos metais quando corroídos em meios aquosos 27
3.4: Representação de uma curva de polarização com interpretação dos dados experimentais..... 31
3.5: Mecanismo proposto para corrosão de aço carbono em meio com ácidos orgânicos e naftênicos... 35
4.1: Distribuição de patentes por empresas depositantes..... 39
4.2: Distribuição de patentes por ano..... 40
4.3: Distribuição de patentes por assunto..... 41
4.4: Exemplos de reações de etinilação catalítica..... 43
4.5: Moléculas de quinolina e acridina 50
5.1: Resultados das buscas nas bases Scopus e Science Direct por artigos contendo inibidores de corrosão e cálculos DFT..... 60
5.2: Representação da superfície metálica com benzimidazois adsorvidos..... 62
5.3: Representação de aglomerados de ferro com iminas adsorvidas 63
6.1: Diagrama de blocos das etapas da metodologia experimental 66
6.2: Diagrama de blocos esquemático das etapas dos ensaios de acidificação 68
6.3: Diagrama esquemático de utilização da matriz de planejamento..... 71
6.4: Representação do balão volumétrico utilizado nos testes de homogeneidade das formulações contendo tensoativos..... 73
6.5: Corpo de prova de aço carbono utilizado nos experimentos 73
6.6: Diagrama esquemático da montagem do ensaio de acidificação para obtenção da perda de massa 75
6.7: Curvas de decapagem teórica (à esquerda) e experimental (à direita)..... 76
6.8: Processo de embutimento do eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos 78

6.9: Aglomerado de Fe_{11} formado por duas camadas, a primeira usada para adsorção contendo sete átomos e a segunda contendo quatro átomos: (a) visão superior; (b) duas vistas laterais distintas 80

7.1: Aço P110 após ensaios sem inibidor por 24h em meio ácido orgânico (acético+fórmico 12%). 82

7.2: Taxas de corrosão obtidas para diferentes famílias de compostos orgânicos (T=80ºC, t=5h, aço P110) 85

7.3: Taxas de corrosão e eficiências das aminas testadas (T=80ºC, t=5h, aço P110) 86

7.4: Aspecto dos corpos de prova após o ensaio com dietilamina. (a) Imagem da superfície do corpo de prova do aço P110; (b) Micrografia com pite mais profundo detectado..... 87

7.5: Aspecto dos corpos de prova após o ensaio com anilina. (a) Imagem da superfície do corpo de prova do aço P110; (b) Micrografia com pite mais profundo detectado 87

7.6: Taxas de corrosão e eficiências das aminas cíclicas (T=80ºC, t=5h, aço P110) 88

7.7: Taxas de corrosão e eficiências dos imidazois (T=80ºC, t=5h, aço P110) 89

7.8: Taxas de corrosão e eficiências dos compostos de oxigênio (T=80ºC, t=5h, aço P110)..... 90

7.9: Estrutura dos compostos de oxigênio testados 91

7.10: Estrutura dos compostos heterocíclicos (quinolinas substituídas) contendo oxigênio 91

7.11: Taxas de corrosão e eficiências dos compostos de enxofre (T=80ºC, t=5h, aço P110)..... 93

7.12: Resultados de perda de massa em diferentes tempos de imersão do aço P110 a 80ºC em meio ácido orgânico (acético+fórmico 12%)..... 96

7.13: Aspecto das soluções de acidificação, antes do ensaio (à esquerda) e após o ensaio (à direita) 97

7.14: Parâmetros de solubilidade dos solventes orgânicos empregados na solubilização de princípios ativos 100

7.15: Solubilização da difeniltioureia em: (a) etanol anidro; (b) ciclohexanona; (c) DMSO 102

7.16: Solubilização da difeniltioureia em: (a) ciclohexanona+DMSO; (b) ciclohexanona+etanol; (c) ciclohexanona+etanol+DMSO 103

7.17: Formulações de inibidor contendo difeniltioureia, logo após o preparo à esquerda, e após mantida em repouso (1 semana) à direita..... 104

7.18: Balões com formulação inibidora em fluido ácido orgânico com os tensoativos de nonil fenol etoxilados com HLB 11 – TR11, HLB 13 – TR13, e HLB 15 – TR15 105

7.19: Balões com formulação inbidora em fluido ácido orgânico com os tensoativos de álcool graxo etoxilado (TU) e copolímero (TG) com HLB 14,0 – TG, HLB 11,5 – TU60, HLB 13,4 – TU90 ... 106

7.20: Avaliação da eficiência do inibidor IC1_k com o tempo de estocagem, ensaios realizados a 100ºC, em pressão atmosférica..... 109

7.21: Gráfico de Arrhenius para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 110

7.22: Gráfico de Arrhenius para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 111

7.23: Gráfico de estado de transição para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 112

7.24: Gráfico de estado de transição para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 112

7.25: Isotermas de Frumkin para o aço P110 118

7.26: Isotermas de Langmuir para o aço S13 118

7.27: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço P110 em meio ácido orgânico acético+fórmico, com e sem adição de inibidor IC1_k 121

7.28: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço S13 em meio ácido orgânico acético+fórmico, com e sem adição de inibidor IC1_k 121

7.29: Variação de OCP (potencial a circuito aberto) de aço carbono em diferentes concentrações de ácido fórmico 122

7.30: Curvas de polarização para o aço P110, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de várias concentrações do inibidor IC1_k. 123

7.31: Curvas de polarização para o aço S13, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de várias concentrações do inibidor IC1_k. 123

7.32: Curvas de polarização (potencial *versus* densidade de corrente) para ligas de ferro-cromo ... 125

7.33: Curvas de potencial a circuito aberto (OCP) para o aço carbono P110, em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de 0,5%-2,0% (m/v) do inibidor IC9 128

7.34: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço P110, em meio de ácido orgânico acético+fórmico (12%), com e sem adição do inibidor IC9 (0,5%-2,0% (m/v)) 128

7.35: Curvas de polarização para o aço P110, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de 0,5% a 2,0% do inibidor IC9 129

7.36: Imagens dos CPs após ensaios de perda de massa. (a) aço P110 logo após remoção das autoclaves com inibidor; (b) após procedimento de limpeza; (c) aços S13 após ensaio com inibidor IC1_k; (d) aços S13 após ensaio sem adição de inibidor 132

7.37: Micrografias dos CPs de aço P110 após ensaios de perda de massa com o pite mais profundo utilizado para obtenção da taxa de penetração. (a) anilina; (b) dietilamina; (c) piridina; (d) quinolina; (e) imidazol; (f) 4-metilimidazol; (g) carbonildiimidazol; (h) benzotriazol; (i) dibutiltioureia. Escala 100µm 133

7.38: Micrografia do aço P110 (MEV) antes dos ensaios de acidificação 134

7.39: Micrografias (MEV) do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) por 24h a 80ºC em diferentes regiões da superfície das duas réplicas (CP1 e CP2) 135

7.40: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia) por 24h a 80ºC, após limpeza química da superfície 135

7.41: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia) por 24h a 80ºC, sem limpeza química da superfície 136

7.42: EDS do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com e sem adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia). (a) antes do ensaio; (b) após ensaio sem inibidor (BRANCO); (c) após ensaio com inibidor IC9 (1%) com limpeza química da superfície (sem filme); (d) após ensaio com inibidor IC9 (1%) sem limpeza química da superfície..... 137

7.43: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC1 (AT1+AT2 = alquiltioureias) por 24h a 100ºC. (a) Sem inibidor (branco); (b) IC1 recém preparado; (c) IC1 com 2 anos de estocagem; (d) IC1 com 3 anos de estocagem..... 139

7.44: Micrografias do aço S13 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) sem e com adição de inibidor por 24h a 100ºC. (a) antes da exposição ao fluido ácido; (b) após ensaio sem inibidor (branco); (c) IC9 (AG+AT2) recém preparado; (d) IC1(AT1+AT2 = alquiltioureias) recém preparado; (c) IC1 com 2 anos de estocagem; (d) IC1 com 3 anos de estocagem 140

7.45: Análise CONFOCAL para o aço P110 lixado, antes da exposição ao meio ácido orgânico .. 143

7.46: Análise CONFOCAL da superfície do aço P110 após exposição ao meio ácido orgânico, ácido acético+fórmico 12% 144

7.47: Análise CONFOCAL para o aço P110 em meio ácido orgânico com inibidor IC9..... 145

7.48: Análise CONFOCAL para o aço P110 em meio ácido orgânico com inibidor IC1..... 146

7.49: Aglomerado de Fe_{11}. (a) Face de adsorção vista superior; (b) Camadas superior e inferior, vista lateral do aglomerado 147

7.50: Energias calculadas para o aglomerado de Fe_{11} com dois funcionais distintos..... 149

7.51: Geometrias otimizadas das moléculas orgânicas isoladas. Formas neutras: (a) imidazol; (c) 4-metil-imidazol e (e) 8-hidroxiquinolina; Protonadas: (b) imidazol; (d) 4-metil-imidazol e (f) 8-hidroxiquinolina; Aglomerados metálicos de Fe_{11} (g) e Fe_4 (h)..... 150

7.52: Estrutura de mais baixa energia para o complexo imidazol/Fe_{11} no meio neutro (a) e no meio ácido (b) 152

7.53: Estrutura de mais baixa energia para o complexo 4-metilimidazol/Fe_{11} no meio neutro (a) e no meio ácido (b)..... 152

7.54: Energia de adsorção para as aminas, imidazois e compostos de enxofre 156

7.55: Carga total sobre o aglomerado de ferro obtidas para os diferentes inibidores..... 157

7.56: Caráter 'p' dos orbitais de ferro e inibidores envolvidos nas adsorções. Barras à direita pertencem aos átomos Fe, à esquerda da molécula orgânica 157

7.57: Somatório das energias envolvidas em todas as interações formadas entre a molécula orgânica e o aglomerado de ferro, Inibidor/Fe_{11}..... 158

7.58: Complexos otimizados de amina/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d). (a) Dietilamina; (b) Anilina 159

7.59: Complexo otimizado quinolina/Fe_{11} protonado com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d) .. 159

7.60: Complexo otimizado de benzimidazol/Fe_{11} protonado com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d) 160

7.61: Complexo otimizado de carbonildiimidazol/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d) 161

7.62: Complexo otimizado de Dibutiltioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d): à esquerda a configuração de entrada (*input*) e à direita estrutura final (*output*)..... 162

7.63: Complexo otimizado de Tioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d)..... 163

7.64: Complexo otimizado de s-difeniltioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d) 164

7.65: Complexo otimizado de tiofenol/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d)..... 165

7.66: Complexo otimizado de amina graxa/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d)..... 166

7.67: Complexo Butilglicol/Fe_{11}..... 167

7.68: Complexo Álcool propargílico/Fe_{11}..... 168

7.69: Aglomerados de ferro contendo 10 átomos e 1 átomo de cromo: (a) cromo no centro da superfície de adsorção e (b) cromo na camada abaixo da camada de adsorção..... 169

7.70: Densidade eletrônica sobre o aglomerado metálico $Fe_{10}Cr$ para os conjuntos otimizados DBTU/ $Fe_{10}Cr$, SDFTU/ $Fe_{10}Cr$ e nCDI/ $Fe_{10}Cr$ 170

Lista de Tabelas

3.1: Efeitos de alguns elementos de liga nos aços 21

3.2: Classificação dos aços inoxidáveis 24

3.3: Classificação da taxa de corrosão para aço carbono em sistemas de produção de petróleo 34

4.1: Busca de patentes na base americana 37

4.2: Pesquisa na base Europeia 38

4.3: Composição das formulações inibidoras 48

6.1: Matriz representativa para planejamento de formulações 70

6.2: Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) dos tensoativos utilizados 72

6.3: Composição química dos aços 74

7.1: Resultados dos ensaios de perda de massa para o aço P110 em meio de ácido acético+fórmico (12%), com inibidores orgânicos a 80ºC, em 5h de imersão 83

7.2: Constantes de Hammett (σ) para os diferentes substituintes em heterocíclicos ou aromáticos .. 92

7.3: Dados para cálculo das taxas de corrosão uniforme do aço P110 obtidas em 24h de imersão em meio ácido orgânico a 80ºC com inibidor Quinolina 94

7.4: Dados para cálculo da taxa de penetração e identificação de corrosão localizada em 24h de imersão em meio ácido orgânico com inibidor Quinolina 95

7.5: Taxas de corrosão obtidas em 5h e 24h de imersão em meio ácido orgânico para corrosão uniforme (TCU) e corrosão localizada (TCL) 95

7.6: Classificação dos solventes de acordo com observação visual 101

7.7: Matriz com as formulações inibidoras utilizadas no ensaio de acidificação a 100ºC com as taxas de corrosão (mpy) para os aços P110 e Super13 108

7.8: Taxas de corrosão uniforme e localizada para inibidores com alta eficiência 108

7.9: Energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^*) e entropia (ΔS^*) obtidas para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 113

7.10: Energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^*) e entropia (ΔS^*) obtidas para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC) 113

7.11: Grau de recobrimento calculado a partir da perda de massa para o aço P110 em diferentes temperaturas 116

7.12: Grau de recobrimento calculado a partir da perda de massa para o aço S13 em diferentes temperaturas 116

7.13: Valores obtidos de R^2 do ajuste das equações de reta utilizando dados de perda de massa para as diferentes isotermas 117

7.14: Valores obtidos para coeficientes linear (A) e angular (B) para as isotermas 119

7.15: Valores de ΔG^o_{ads} em kJ/mol para o aço P110, obtido pelo coeficiente A, e aço S13, obtido pelo coeficiente B 119

7.16: Parâmetros eletroquímicos obtidos para os aços P110 e S13 na ausência e presença de 0,5 a 2,0% de inibidor IC1_k a 60ºC 124

7.17: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço P110 na ausência e presença de 0,5 a 2,0% de inibidor IC9 129

7.18: Composição das superfícies de aço carbono em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS 138

7.19: Composição das superfícies do aço carbono P110 em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS 141

7.20: Composição das superfícies do aço inoxidável S13 em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS 142

7.21: Energias absolutas do aglomerado Fe_{11} obtidas com os funcionais PW91 e BP86 até multiplicidade (μ) = 41 149

7.22: Comparação dos dados experimentais de perda de massa e teóricos para os inibidores 155

SUMÁRIO

Capítulo I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....1

1.1 INTRODUÇÃO.....1

1.2 JUSTIFICATIVA.....2

1.3 OBJETIVOS.....3
1.3.1 OBJETIVO GERAL.....3
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....3

Capítulo II ACIDIFICAÇÃO E USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO.....5

2.1 ESTIMULAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO.....5

2.2 ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ EM ALTAS TEMPERATURAS.....6

2.3 ADITIVOS QUÍMICOS EMPREGADOS NA ACIDIFICAÇÃO.....7

2.4 INIBIDORES DE CORROSÃO.....9
2.4.1 PRINCÍPIOS ATIVOS.....13
2.4.2 COADJUVANTES.....17

Capítulo III CORROSÃO EM AÇOS.....19

3.1 LIGAS FERROSAS.....19
3.1.1 AÇO CARBONO.....20
3.1.2 AÇO INOXIDÁVEL.....22
3.1.3 NOVAS METALURGIAS PARA ALTAS TEMPERATURAS.....23

3.2 CORROSÃO METÁLICA.....25
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO.....28
3.2.1.1 TESTES DE IMERSÃO.....28
3.2.1.2 TESTES ELETROQUÍMICOS.....29
3.2.2 CORROSÃO EM POÇOS HT.....32
3.2.3 CORROSÃO EM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....33

Capítulo IV PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....36

4.1 BUSCA E CLASSIFICAÇÃO DE PATENTES.....36

4.2 BUSCA DE PRINCÍPIOS ATIVOS.....41
4.2.1 AMINAS.....41
4.2.2 COMPOSTOS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO.....45
4.2.3 COMPOSTOS DE ENXOFRE.....51
4.2.4 ALDEÍDOS.....53
4.2.5 SAIS IONIZÁVEIS.....54

Capítulo V MODELAGEM MOLECULAR.....55

5.1 MÉTODOS QUÂNTICOS.....56
5.1.1 MÉTODOS *ab initio*.....57

5.1.2 MÉTODOS SEMI EMPÍRICOS.....58
5.1.3 MÉTODOS DFT.....58

5.2 MODELOS DE ADSORÇÃO EM AGLOMERADOS DE FERRO.....60

Capítulo VI METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....66

6.1 CRITÉRIOS ESTABELECIDOS PARA OS ENSAIOS DE ACIDIFICAÇÃO.....67

6.2 ETAPAS DA MONTAGEM DOS ENSAIOS DE ACIDIFICAÇÃO.....68
6.2.1 PREPARO DO FLUIDO ÁCIDO AQUOSO.....69
6.2.2 PREPARO DAS FORMULAÇÕES INIBIDORAS.....69
6.2.3 TESTES DE SOLUBILIDADE.....71
6.2.4 TESTES DE ESTABILIDADE E COMPATIBILIZAÇÃO EM MEIO ÁCIDO ORGÂNICO.....72
6.2.5 PREPARO E LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA.....73
6.2.6 MONTAGEM DO ENSAIO.....74
6.2.7 PERDA DE MASSA.....75
6.2.7.1 OBTENÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO.....76
6.2.7.2 TRATAMENTO DE DADOS.....77
6.2.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....78

6.3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....79

Capítulo VII RESULTADOS E DISCUSSÃO.....82

7.1 AVALIAÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS ISOLADOS.....82

7.2 FORMULAÇÃO DOS INIBIDORES.....97
7.2.1 TESTES DE SOLUBILIDADE EM SOLVENTES ORGÂNICOS.....98
7.2.2 TESTES DE SOLUBILIDADE COM BLENDAS DE SOLVENTES.....102

7.3 OTIMIZAÇÃO DA FORMULAÇÃO CONTENDO DFTU.....103

7.4 TESTES COM TENSOATIVOS PARA ESTABILIZAÇÃO EM FLUIDO AQUOSO.....104

7.5 DESEMPENHO DAS FORMULAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA.....107

7.6 TESTE DE ENVELHECIMENTO.....109

7.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CORROSÃO.....110

7.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....115

7.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....120
7.9.1 POLARIZAÇÃO.....120

7.10 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR MICROSCOPIA.....132

7.11 SIMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ADSORVIDOS EM SUPERFÍCIE METÁLICA.....147
7.11.1 VALIDAÇÃO DO MODELO.....148
7.11.2 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....155

7.11.3 AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....158
7.11.4 AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS CONTIDAS NA FORMULAÇÃO.....165
7.11.5 AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS ADSORVIDAS SOBRE AGLOMERADO DOPADO COM CROMO.....168

Capítulo VIII CONCLUSÕES.....171

Capítulo IX SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....175

Capítulo X REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....176

Parte desta Tese foi publicada nos seguintes periódicos:

NASCIMENTO, R. C.; FURTADO, L. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; ROCHA, J. C.; PONCIANO, J. A. C.; CRUZ, M. T. M. Synergistic effect of propargyl alcohol, octadecylamine, and 1,3-dibutyl thiourea for API P110 alloys in acetic and formic acidic solutions used in oil well acidizing. **Journal of Molecular Liquids**, artigo aceito.

NASCIMENTO, R. C.; FURTADO, L. B.; GUIMARAES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; CRUZ, M. T. M. **Preparação e avaliação do desempenho de formulações inibidoras de corrosão para aplicação em fluidos de acidificação de poços de petróleo**. Revista Petro&Quimica, nº370, pags 10-14, 2017.

FURTADO, L. B.; NASCIMENTO, R. C.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. **Avaliação de compostos fenólicos verdes como inibidores para a indústria de petróleo**. Revista de Química Industrial, nº 753, pags 22-33, 2016.

Parte desta Tese foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

FURTADO, L. B. NASCIMENTO, R. C.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. **Desenvolvimento de aditivos verdes para fluidos de acidificação em altas temperaturas**. Rio Oil and Gas, 2016.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Durante a extração do petróleo destaca-se a operação de acidificação com o objetivo de promover a estimulação dos poços de petróleo (BARMATOV *et al*, 2015). Tal processo torna-se necessário devido ao acúmulo de minerais que obstruem os poros da matriz rochosa, diminuindo a capacidade de produção do poço. Na acidificação, uma solução ácida é usada para dissolver parcialmente os minerais presentes na formação rochosa, recuperando a permeabilidade da estrutura, entretanto apresenta limitações por gerar elevada corrosão nas tubulações metálicas que compõem a estrutura do poço (RABIE *et al*, 2015). Para preservação da integridade dos poços, o uso de inibidores de corrosão é essencial, sendo que a natureza e a concentração destes dependem do fluido de acidificação utilizado, da composição dos metais, do tempo de contato e da temperatura (BEUTERBAUGH *et al*, 2015). Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam nas fases gasosa, aquosa ou oleosa. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio (MAINIER; SILVA, 2015). A elevação da temperatura torna-se um limitante devido a pouca disponibilidade de inibidores comerciais, até o momento, que sejam eficientes na proteção dos diferentes materiais empregados na exploração de petróleo. Define-se alta temperatura, neste trabalho, como qualquer temperatura acima de 80°C, que é a temperatura limite de aplicação dos inibidores comerciais até o momento.

A busca por novos aditivos para a indústria de petróleo, orientada para atender os objetivos industriais passam por critérios rígidos. Estudos científicos envolvendo a elaboração de um novo inibidor implica em pesquisas de alto grau de complexidade, entre as variáveis envolvidas estão:

- número elevado de substâncias orgânicas com potencial para serem utilizadas nas formulações;

- escolha de substâncias cujos princípios ativos apresentem eficiência de inibição de corrosão comprovada para diferentes aços;
- estudo de efeitos sinérgicos ou antagônicos;
- estabilidade da formulação;
- distribuição homogênea no fluido de acidificação.

Portanto, a estabilidade e o adequado potencial inibidor são requerimentos críticos para uma nova formulação inibidora de corrosão. Os produtos comerciais utilizados pela indústria têm suas propriedades severamente afetadas pelas condições de alta temperatura, o que leva ao requerimento de outros aditivos coadjuvantes, surfactantes, e até estudos com outros compostos que neste ambiente possam funcionar adequadamente (SABHAPONDIT *et al*, 2012). Na literatura é definido com alta temperatura, geralmente, as temperaturas acima de 200ºF, ou 93ºC (FRENIER *et al*, 2004).

Dentre os inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos que atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido (NETO *et al*, 2005). Os principais mecanismos de atuação desses inbidores são pela interação eletrostática com a superfície (fisissorção), interação com elétrons π, quimisorção, e formação de complexo organometálico (VINUTHA; VENKATESHA, 2016).

1.2 JUSTIFICATIVA

A produtividade de poços de petróleo deve ser mantida por um tempo que permita um retorno ao alto investimento realizado, principalmente em poços profundos e ultra-profundos. A estimulação ácida constitui a técnica mais eficiente para manutenção desta produtividade, mas os ambientes de alta temperatura podem inviabilizar a estimulação pela alta corrosão que deteriora as tubulações de poços. O emprego de aços altamente resistentes a corrosão pode tornar o custo muito alto quando as tubulações possuem quilômetros de extensão, como na camada pré-sal, por exemplo. O emprego de aditivos para mitigar a corrosão nos fluidos de acidificação poderia permitir um custo moderado, aliado a uma estimulação eficiente elevando a produtividade, e o tempo de exploração de poços. Entretanto, apesar

de existirem relatos na literatura de patentes do uso de alguns aditivos, ainda não existe um produto comercial no mercado que atenda as exigências e necessidades em poços no território nacional que seja eficiente em temperaturas acima de 80°C. Portanto, o estudo sistemático e o desenvolvimento de uma metodologia para preparação e avaliação do desempenho de formulações inibidoras conjuntamente com o emprego de modelagem molecular para determinação e predição do potencial inibidor, é inovadora e a grande contribuição da Tese de Doutorado.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa o desenvolvimento de formulações orgânicas inibidoras de corrosão a serem aplicadas em acidificação de poços de petróleo acima de 80^0C, bem como a elaboração e aplicação de todas as metodologias necessárias para avaliar seu desempenho.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar substâncias para compor as formulações inibidoras de corrosão em literatura de patentes e artigos científicos.
- Preparar formulações orgânicas homogêneas, estáveis e compatíveis com meio aquoso contendo misturas de ácidos fórmico e acético, para proteção do aço carbono API P110 e do inoxidável Super13.
- Avaliar a eficiência de formulações em diferentes condições por técnicas de perda de massa e eletroquímicas.
- Caracterizar a formação e composição de filmes adsorvidos na superfície dos materiais empregando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).
- Desenvolver e aplicar um modelo computacional com a finalidade de prever o potencial inibidor de possíveis princípios ativos, por meio da obtenção de um grupo de parâmetros de cálculo a serem racionalizados frente a resultados experimentais de eficiência de proteção anticorrosiva.

Este trabalho está estruturado em dez capítulos. O capítulo I, já apresentado, contém a introdução e os objetivos. O capítulo II apresenta os conceitos, definições, sobre acidificação de poços de petróleo e o emprego de inibidores de corrosão nesta operação. No capítulo III são abordados os conceitos referentes a aços e fundamentos da corrosão metálica. No capítulo IV é abordado o tema de interesse deste trabalho com um estudo prospectivo do uso de inibidores de corrosão em acidificação, associada a altas temperaturas e pressões. O capítulo V enfoca os conceitos básicos da modelagem computacional e métodos DFT. O capítulo VI apresenta metodologia experimental utilizada nesta tese. No capítulo VII são apresentados os resultados obtidos, juntamente com a discussão dos mesmos. As conclusões da tese são apresentadas no capítulo VIII. No capítulo IX são sugeridas outras análises e metodologias para complementar o estudo sistemático realizado nesta tese como uma continuidade para trabalhos futuros. Por fim, o capítulo X apresenta as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta tese.

CAPÍTULO II

ACIDIFICAÇÃO E USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO

2.1 ESTIMULAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Os processos de estimulação são largamente utilizados na indústria do petróleo e têm como objetivo aumentar a permeabilidade da rocha reservatória, aumentando consequentemente a produtividade do poço. As operações de estimulação podem ser classificadas em três categorias: fraturamento hidráulico, fraturamento ácido e acidificação da matriz.

O fraturamento hidráulico é realizado pela injeção de fluidos e/ou materiais que promovem a fratura da estrutura criando canais que permitem o aumento da permeabilidade (Figura 2.1). Existe uma variedade de fluidos para este propósito entre eles estão: hidrogéis e materiais poliméricos, água, ácidos, também conhecidos como agentes propantes. O fraturamento ácido é muito similar ao hidráulico onde a pressão de injeção do fluido é acima da pressão de fratura, mas preferencialmente é realizado com hidrogéis ou fluidos aquosos ácidos para fraturar e dissolver os depósitos minerais simultaneamente (RAJEEV *et al*, 2012).

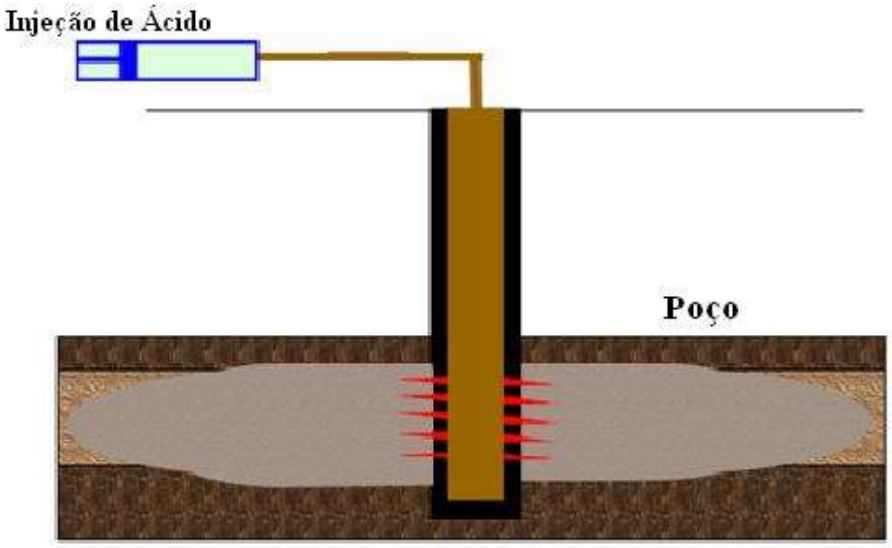

Figura 2.1: Representação de fraturamento (RAJEEV *et al*, 2012).

O processo de acidificação da matriz é realizado por meio da injeção de solução ácida no poço em uma pressão abaixo da pressão de fratura e visa dissolver os depósitos que estejam obstruindo os canais e os poros da rocha produtora (RAJEEV *et al*, 2012).

A estimulação ácida de reservatórios de petróleo visando o aumento da produtividade vem sendo aplicada desde o final do século 19. Inicialmente foi aplicada em reservatórios carbonáticos e posteriormente ampliada para outras mineralogias mais complexas. A natureza heterogênea das formações rochosas aliada a resposta imprevisível à estimulação tornam necessário o desenvolvimento de soluções projetadas para cada poço (RAE; LULLO, 2003).

A acidificação de rochas carbonáticas geralmente é realizada com fluido ácido contendo HCl, entretanto este uso pode ser limitado em locais onde a corrosão seja muito severa. Nesse caso pode ser utilizada uma mistura de ácidos orgânicos como o acético e o fórmico, apesar de terem menor desempenho em dissolver os minerais que obstruem a matriz rochosa (RABIE *et al*, 2015). Nos ambientes com temperatura elevada torna-se difícil de controlar ou mitigar a corrosão e por esta razão o emprego de ácidos orgânicos torna o processo mais eficiente e o emprego de inibidores mais viável.

2.2 ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ EM ALTAS TEMPERATURAS

Como tecnologia para aumentar a produtividade dos poços, a estimulação tem e continuará a ter um papel importante no atendimento das necessidades de energia do mundo futuro. No entanto, os ambientes de alta temperatura constituem um desafio à eficácia da acidificação da matriz. Assim, a escolha cuidadosa de fluidos e os projetos de tratamento são críticos para o sucesso de acidificação da matriz em alta temperatura. Levando-se em consideração a complexidade da acidificação em alta temperatura se faz necessário compreender e desenvolver metodologias para simulação da injeção de fluidos ácidos em tubulações de poços a fim de propor inibidores que minimizem a corrosão dentro destas tubulações (ABOUD *et al*, 2007).

A exploração de petróleo está avançando em produtividade e profundidade, devido a pouca disponibilidade de poços convencionais, o que gera uma busca por poços cada vez mais afastados da Costa (*OFFSHORE*) e cada vez mais profundos. Os poços profundos são tipicamente mais “quentes” (temperaturas maiores que 250°F ou 121°C) e tem menor

permeabilidade natural. Alguns poços no Golfo do México atingem temperaturas de 500°F (260°C) e no Brasil na faixa de 350° a 400°F (177º-204°C). Poços onde a temperatura excede 300°F (149°C) e a pressão 10.000psi (69MPa) são denominados de **Alta Temperatura e Alta Pressão (HT/HP)** (ABOUD *et al*, 2007).

2.3 ADITIVOS QUÍMICOS EMPREGADOS NA ACIDIFICAÇÃO

Os ácidos, além da água, são os principais constituintes dos fluidos de acidificação. Entre as opções mais empregadas estão os ácidos:

- Clorídrico, HCl;
- Fluorídrico, HF;
- Acético, CH_3COOH;
- Fórmico, HCOOH;
- Sulfâmico, H_2NSO_3H;
- Cloroacético, $ClCH_2COOH$.

Esses ácidos podem ser combinados em concentrações na faixa de 5% a 35% (em massa) dependendo do tipo de mineralogia do poço (RAJEEV *et al*, 2012).

O ácido clorídrico é o ácido mais usado, principalmente em rochas contendo alto teor de carbonato (maior que 20%). Nesse caso a dissolução da rocha se dá pela reação do ácido clorídrico com a calcita (Reação 2.1) e com a dolomita (Reação 2.2).

$$2\ HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (2.1)$$

$$4\ HCl + CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (2.2)$$

A utilização de inibidores de corrosão para processos de acidificação é de grande importância uma vez que os circuitos de injeção e as colunas de produção constituídas de materiais metálicos precisam ser protegidos dos ataques das soluções ácidas utilizadas nesse processo. Eles são usados para proteger tubulações durante tratamentos de acidificação de matriz onde os produtos da reação (principalmente cloreto de cálcio) são solúveis em água (FRENIER *et al*, 2004; ABAYRATHNA *et al*, 2000). O ácido clorídrico, por exemplo, promove a corrosão do aço através de reação com o ferro, principal componente do aço, como ilustrado pelas reações químicas 2.3 e 2.4.

$$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+} \quad (2.3)$$

A solução de HCl comercial pode conter íon férrico, presente como o cloreto de ferro, que torna os metais mais sucetíveis a corrosão devido à disponibilidade de duas reações catódicas, a geração de hidrogênio gasoso e de reação íon férrico (FONTANA, 1986).

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2 \quad (2.4)$$

Segundo Frenier (1989), compostos de nitrogênio constituem a maior classe dos inibidores do ácido clorídrico. Os compostos azo e álcoois acetilênicos são freqüentemente usados em conjunto para aumentar os níveis de proteção em temperaturas elevadas (≥ 100º C), especialmente quando ácidos concentrados são usados (FRENIER, 1989). Em temperaturas mais elevadas, intensificadores[1] devem ser adicionados para melhorar a inibição e para prolongar o tempo de contato do fluido ácido (FRENIER; GROWCOCK; ANDREOZZI, 1999). Em formações de arenitos ao fluido de HCl é acrescentado ácido fluorídrico que aumenta significativamente a permeabilidade destas estruturas (RAE; LULLO, 2003).

Durante muitos anos as operações de acidificação foram conduzidas apenas com ácidos inorgânicos como HCl, entretanto nas aplicações em altas temperaturas as misturas de HCl não produzem a estimulação desejada, e em rochas carbonáticas está limitada pela taxa de bombeamento exceder, muitas vezes, o gradiente de fratura da formação. Para evitar a fratura, o bombeamento deve ocorrer em taxas reduzidas pois o resultado seria um fraturamento de pequena extensão sem aumento da permeabilidade e com algum possível dano a estrutura da matriz (HUANG; OSTENSEN; HILL, 2000). Os fluidos de estimulação com HCl também apresentam problemas como alta corrosividade e tendência a formação de lodo quando em contato com óleos, principalmente aqueles com maior teor de asfaltenos (BUIJSE *et al*, 2003). Estes problemas são intensficados quanto maior é a temperatura e pressão no ambiente. Os ácidos orgânicos como acético e fórmico foram introduzidos por promover uma estimulação mais lenta, porém mais profunda, sendo denominados por isso de *retarded acids*. Infelizmente sua permeabilidade na rocha pode ser reduzida pela baixa solubilidade de sais acetato e formiato com íons cálcio e magnésio em soluções ácidas muito

[1] Intensificadores são substâncias químicas que apresentam efeito sinérgico na inibição da corrosão, tais como íons haletos, sais de amônio e alguns surfactantes (ITUEN, 2016)

concentradas (CHANG *et al*, 2008) e podem deteriorar as tubulações em altas temperaturas, tal como os ácidos inorgânicos (HUANG; McELFRESH; GABRYSCH, 2003). As concentrações típicas desses ácidos são na faixa de 9-13% (CHANG *et al*, 2008).

Adicionados ao fluido ácido, geralmente, estão presentes os surfactantes. Eles possuem a função de reduzir a tensão superficial e melhorar a compatibilidade entre a fase aquosa, contendo o ácido e as substâncias orgânicas presentes no fluido. Permitem também estabilizar, pela formação de micelas, os depósitos removidos da formação que permanecem em suspensão até que o fluido seja recuperado.

Os agentes quelantes também podem estar presentes para complexar com metais, como ferro por exemplo, evitando a precipitação destes em forma de óxidos que promoveria uma obstrução dos poros da matriz rochosa novamente. Os compostos EDTA (ácido etilenodiamino tetra acético), ácido cítrico, lático ou glucônico podem ser empregados com esta finalidade, especialmente quando a concentração de ferro é elevada (RAJEEV *et al*, 2012).

Principalmente nos poços onde a temperatura é elevada, podem ser adicionados agentes gelificantes para modificar a viscosidade. São relatados em literatura de patentes o emprego de hidrogéis ou surfactantes com este propósito (TALINGTING *et al*, 2015; CHEN *et al*, 2014). Além das substâncias já citadas podem ser utilizados outros aditivos como inibidores de parafinas, hidratos, asfaltenos e, principalmente inibidores de corrosão.

2.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

A indústria de petróleo utiliza inibidores de corrosão extensivamente na preservação de peças metálicas da extração do petróleo ao refino (BREGMAN, 1963). Segundo definição proposta por Shreir, Jarman, Burstein (1994), inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades a um ambiente potencialmente corrosivo para um metal ou liga, efetivamente reduzem a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio. A diminuição na velocidade de corrosão está geralmente relacionada, à formação de um filme sobre a superfície metálica que impede a realização da reação anódica e/ou catódica. Existem dois tipos de classificação de inibidores de corrosão (GENTIL, 2007):

- Quanto a composição, podem ser divididos em orgânicos ou inorgânicos;
- Quanto ao comportamento, podem ser inibidores oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos ou de adsorção.

Os inibidores de corrosão se destacam em diversos processos da vida moderna, dentre eles: limpeza química de caldeiras, em sistemas de refrigeração, sistemas de geração de vapor, tubulações de água potável, tubos de condensadores, salmoura de refrigeração, tubulações de cobre para água quente, polimento de metais, misturas anticongelantes, entre outros (GENTIL, 2007).

a) **Inibidores anódicos**: têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos. A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior a concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição), o que levaria à formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico. A formação deste filme descontínuo acarretaria uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos.

b) **Inibidores catódicos**: atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores propiciam a formação de um filme insolúvel sobre a região catódica, como resultado da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, o que impede ou restringe a redução do oxigênio nestas regiões. Como exemplo destes inibidores temos os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, etc. Já em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a

sobretensão de hidrogênio. Como exemplo cita-se os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas.

c) **Inibidores mistos:** são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica.

d) **Inibidores de adsorção:** são aqueles em que ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Estes inibidores são, geralmente, compostos orgânicos com alta densidade eletrônica e devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio em que se encontram. Alguns exemplos são: aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos.

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protegendo as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Neste grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, como colóides, sabões de metais pesados, e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. As películas podem ser afetadas por diversos fatores como velocidade do fluido, concentração e volume de inibidor empregado, temperatura do sistema, tipo de substrato, tempo de contato entre o inibidor e a superfície, e composição do fluido (GENTIL, 2007). Os inibidores de corrosão utilizados na proteção de metais em presença de meios eletrolíticos são preferencialmente do tipo adsorção, e promovem a formação de um filme protetor nas regiões anódicas e catódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção (Figura 2.2). No processo de adsorção química o inibidor atua como um doador de elétrons e o metal como receptor desses elétrons. Com isso, quanto maior a densidade eletrônica dos átomos presentes nos grupamentos funcionais do inibidor mais intensas serão as ligações inibidor-metal.

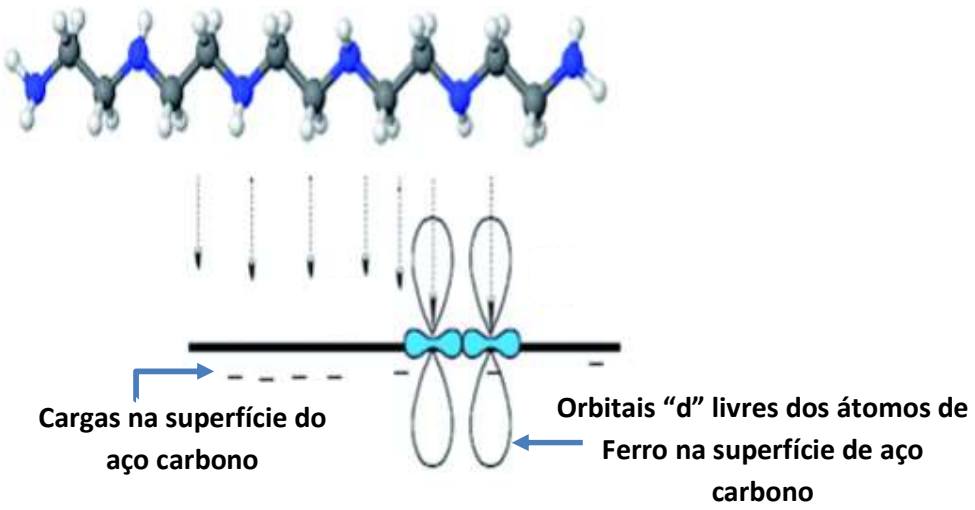

Figura 2.2: Ilustração do processo adsorção química do inibidor contendo aminas na superfície de ferro (adaptado de MIGAHED; ATTIA; HABIB, 2015).

Esses inibidores são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre que apresentam cadeia longa com regiões hidrofílicas e hidrofóbicas ionizáveis. A presença de íons haleto na solução contribui para a proteção do ferro. Uma explicação para tal fato está na possibilidade do cátion orgânico (inibidor em solução) ser atraído eletrostaticamente aos íons haleto que recobrem a superfície metálica. A Figura 2.3 ilustra a adsorção do Cl^- à superfície metálica formando dipolos orientados (à esquerda), facilitando a adsorção de outros cátions orgânicos. Podem ocorrer outros tipos de adsorção pelos heteroátomos (parte central da Figura 2.3) e interação pelos anéis aromáticos (à direita), também conhecida como π-*stacking* (VINUTHA; VENKATESHA, 2016).

No processo de adsorção química o inibidor atua como um doador de elétrons e o metal como receptor desses elétrons. Com isso, quanto maior a densidade eletrônica dos átomos presentes nos grupamentos funcionais do inibidor mais intensas serão as ligações inibidor-metal. Com a finalidade de se compreender o mecanismo envolvido na interface inibidor/metal pode-se utilizar cálculos computacionais com modelos adequados para descrever a adsorção de moléculas orgânicas e átomos da superfície metálica dos aços de tubulações.

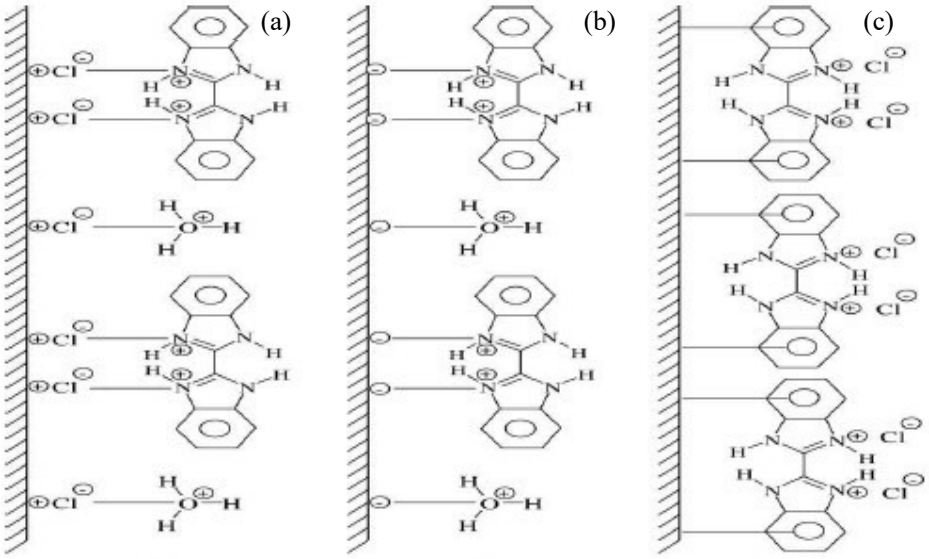

Figura 2.3: Interação de íons cloreto e aminas na superfície do aço carbono. (a) interação com haletos; (b) interação eletrostática; (c) interação com elétrons π (VINUTHA; VENKATESHA, 2016).

2.4.1 PRINCÍPIOS ATIVOS

Os compostos orgânicos, que constituem os princípios ativos dos inibidores de corrosão, devem possuir certas características estruturais favoráveis a adsorção na superfície metálica. Entre elas pode-se destacar a presença de grupos funcionais contendo heteroátomos, alta densidade eletrônica em átomos doadores de elétrons, caráter “p” dos orbitais moleculares, tamanho da molécula garantindo um recobrimento eficiente, conjugação de aromáticos com insaturações das cadeias laterais, comprimento de ligação com o substrato (superfície metálica), e solubilidade no meio (NEGM; YOUSEF; TAWFIK, 2013).

Os heteroátomos presentes nos princípios ativos tem sua eficiência crescente na ordem O < N < S < P (NEGM; YOUSEF; TAWFIK, 2013). Entre os compostos oxigenados destacam-se os álcoois acetilênicos (GROWCOCK; LOPP, 1988; QURAISHI; DANISH; SAEED, 2000), aldeídos (VORDERBRUGGEN; WILLIAMS, 2000; SCHERUBEL *et al*, 1998; WELTON; CASSIDY, 2005; McCORMICK; BERSHAS, 2011), ésteres (TONTIWACHWUTHIKUL *et al*, 2011; MARENCO *et al*, 2011), fenóis (TONTIWACHWUTHIKUL *et al*, 2011), ácidos carboxílicos (GHAREBA; OMANOVIC, 2010; McCORMICK; BERSHAS, 2011), cetonas (FRENIER, 1989). As estruturas moleculares de alguns desses compostos estão exibidas na Figura 2.4.

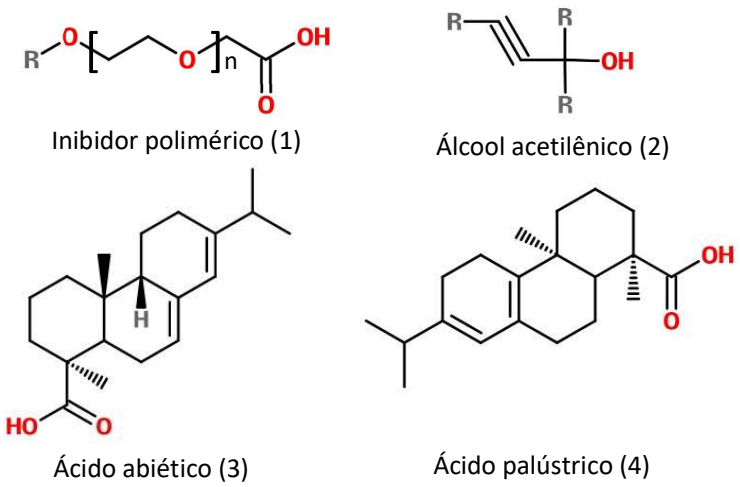

Figura 2.4: Estruturas dos compostos oxigenados empregados como princípios ativos de inibidores. Fonte: (1) NEGM; YOUSEF; TAWFIK, 2013; (2) WALKER, 1994; (3 e 4) MEYER; MONK, 2012.

Os compostos nitrogenados podem ter sua eficiência reduzida em alta temperatura (RAJEEV *et al*, 2012). De acordo com Saxena, Goyal (2004), compostos nitrogenados aumentam a eficiência em ambientes de alta temperatura quando combinados com álcoois acetilênicos e derivados do cinamaldeído. Esses compostos compreendem as aminas (NARAGHI; GRAHMANN, 1997; TONTIWACHWUTHIKUL *et al*, 2011, SINGH; BHRARA; SINGH, 2008; McCORMICK; BERSHAS, 2011), amidas (MIGAHED; MOHAMMED; AL-SABAGH, 2003), imidazois (LEI *et al*, 2015), triazinas (KHALED, 2008), sais de amônio quaternário (WU; PING; YANG-QIU, 2011; OKAFOR; ZHENG, 2009). Alguns desses compostos estão representados na Figura 2.5.

Inibidores de corrosão contendo aminas como principal ativo tem sido relatado há anos na literatura de patentes, onde a estrutura química é ressaltada como um fator preponderante na determinação da eficiência de inibição. O aumento do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos em inibidores contendo amina é proporcional à eficiência de inibição (RAICHEVA; ALEKSIEV; SOKOLOVA, 1993; BRAUN; LOPEZ; VOLLMER, 1993; DU *et al*, 1997). No entanto, o aumento do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos reduz a solubilidade dos inibidores das aminas em ácidos. A presença de grupos funcionais hidrofílicos na molécula promove um aumento da solubilidade dos inibidores. A incorporação de vários grupos funcionais numa molécula também aumenta a adsorção dos inibidores em superfícies metálicas (KERBELEVA; MIKHAILENKO; POPOVA, 1988). Os grupos arila adsorvem melhor que os grupos alquila uma vez que o primeiro tem um anel aromático e a

nuvem π permitindo uma maior polarizabilidade da nuvem eletrônica (POPOVA; CHRISTOV, 2006). A inibição de corrosão também depende da força da atração entre os grupos amina e uma superfície do metal. A eficiência de inibição das substâncias químicas do tipo orgânico catiônico (por exemplo, aminas e compostos derivados da piridina) sobre a corrosão do aço de baixo carbono é elevada consideravelmente quando íons haletos estão presentes (LUO; GUAN; HAN, 1998). O mecanismo tem sido considerado um efeito sinérgico entre os inibidores e os haletos (LUO; GUAN; HAN, 1998; ANTROPOV, 1967). Grupos amina adsorvem em superfícies de aço, pelo menos, por dois mecanismos que ocorrem simultâneamente (RAICHEVA; ALEKSIEV; SOKOLOVA, 1993). A ligação entre os nitrogênios das aminas e os átomos de ferro na superfície e ligações hidrogênio entre as aminas e os átomos na superfície do aço.

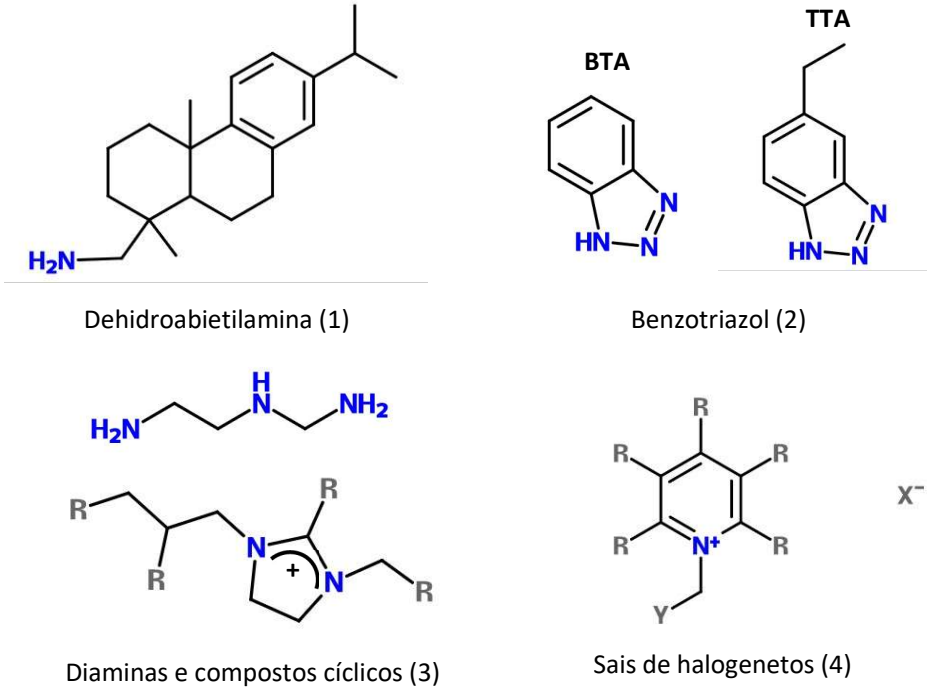

Figura 2.5: Estruturas dos compostos nitrogenados empregados como princípios ativos de inibidores. Fonte: (1 e 2) NEGM; YOUSEF; TAWFIK, 2013; (3) MEYER, 2001; (4) MALWITZ; WOLOCH, 2015.

Os efeitos do tipo de inibidor de corrosão contendo aminas, concentração, e concentração de ácido foram investigados por Al-Taq, Ali, Nasr-El-Din (2008). Os resultados experimentais indicaram que os compostos de monoaminas empregados apresentaram melhor inibição de corrosão para o aço de baixo carbono em uma solução de HCl do que os compostos diamino correspondentes. Este comportamento foi observado mesmo em baixa concentração de inibidor de corrosão (50 ppm) onde foi sugerido como mecanismo de

inibição para estes compostos a formação de uma barreira protetiva na superfície metálica. Para ambos os compostos de monoaminas e diaminas, a eficiência de inibição foi maior com o aumento da concentração de inibidor de corrosão e reduzida com o aumento da concentração de ácido. A substituição com aromáticos e ligações múltiplas nas monoaminas e dimaminas aumentaram a eficiência em relação aos compostos iniciais (dodecilamina e 1,12 dodecanodiamina) devido a presença de elétrons π. Ambos os derivados dodecilamina com uma tripla ligação ou um substituinte aromático exibiram excelente proteção em HCl (4,1 M). No entanto, o derivado com uma ligação tripla apresenta a melhor eficiência (98%) em HCl (7,7 M). Este resultado sugere que este composto tem um bom potencial para ser usado como um inibidor de corrosão em poços de petróleo.

Os compostos sulfurados mais frequentes em inibidores comerciais para ácido clorídrico são as mercaptanas, tioéteres, sulfóxidos, e tioureias. Entretanto seu uso pode ser limitado devido a possibilidade de decomposição gerando H_2S que fragiliza os metais (OLIVEIRA; SATLHER; GOMES, 2002). O enxofre geralmente está associado a outros heteroátomos em sua estrutura molecular que pode favorecer a adsorção desses compostos em superfícies metálicas. Alguns desses compostos são apresentados na Figura 2.6.

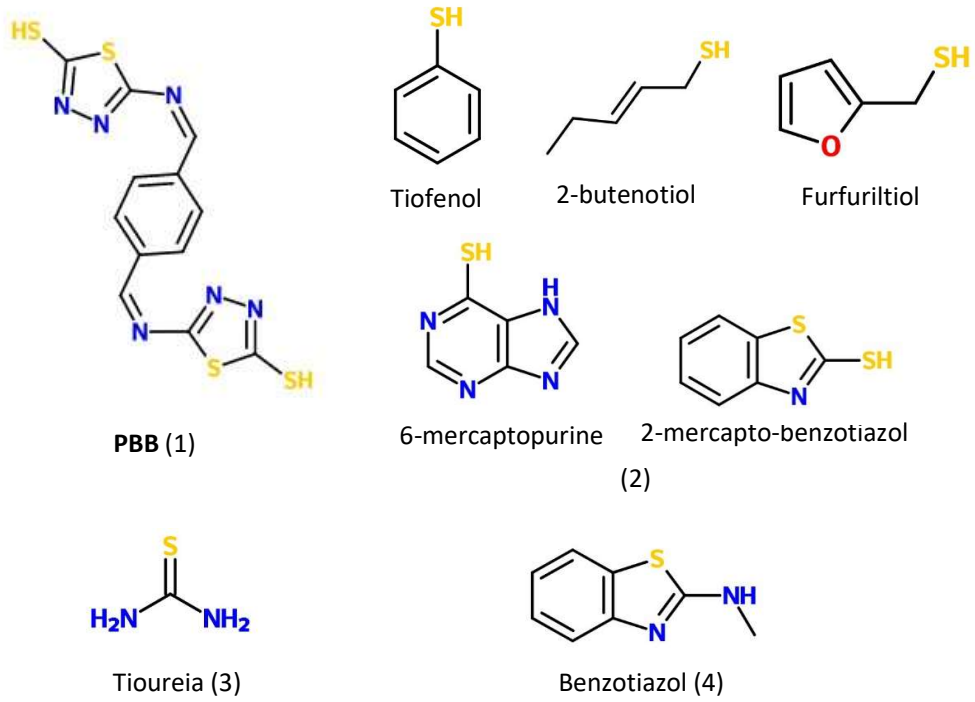

Figura 2.6: Estruturas dos compostos sulfurados empregados como princípios ativos de inibidores. Fonte: (1) AL-AMIERY *et al*, 2014; (2) ALJOURANI; RAEISSI; GOLOZAR, 2009; QURAISHI; JAMAL, 2001; (3) BADDINI *et al*, 2007; (4) PARAMESWARI *et al*, 2012.

Compostos de fósforo, de baixa massa molecular e poliméricos, tem sido relatados como inibidores de corrosão. O ácido (poli)isopropenil fosfônico foi utilizado por Boyette, Goliaszewski (1996), como um composto capaz de remover incrustações. A combinação de grupos substituintes como carboxilatos e fosfatos, como por exemplo os monômeros de fosfoalquil (meta)acrilamida, foram aplicados como removedores de incrustações e inibidores de corrosão ao mesmo tempo. Este polímero formado, além de ser um composto multi função, possui boa estabilidade térmica. Greysson, Manna, Mehta (2011; 2012) utilizaram compostos deste tipo, cujos monômeros são apresentados na Figura 2.7.

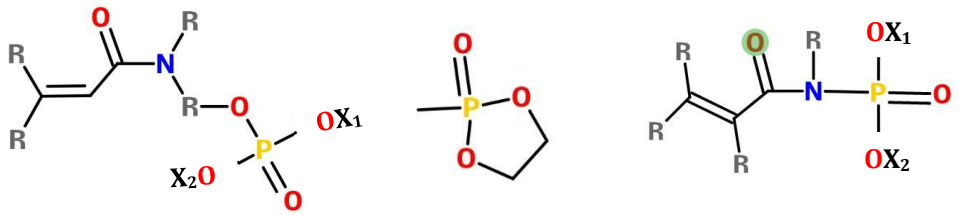

Figura 2.7: Estruturas dos compostos fosforados empregados como princípios ativos de inibidores (GREYSON; MANNA; MEHTA, 2011).

2.4.2 COADJUVANTES

Os compostos orgânicos que possuem a propriedade de inibir a corrosão (princípios ativos) não tem eficiência se utilizados isoladamente nos fluidos ácidos. Portanto, formulações são necessárias onde compostos como intensificadores, solventes, tensoativos e solventes mútuos constituem os principais coadjuvantes (FINSGAR; JACKSON, 2014). Os solventes orgânicos utilizados incluem metanol, etanol, isopropanol, iso-butanol, n-butanol, tert-butanol, acetonitrila, N,N-dimetil formamida, formamida e acetona (MALWITZ, 2008).

Os intensificadores como sais metálicos, sais de amônio, e sais ionizáveis (com iodetos, principalmente) são citados como compostos capazes de auxiliar na adsorção dos compostos orgânicos em superfícies. A carga desses compostos permite uma "ancoragem" dos compostos orgânicos (HEGAZY *et al*, 2014). Um dos problemas encontrados no uso de sais ionizáveis é a sua incompatibilidade com os compostos orgânicos utilizados em formulações de inibidores de corrosão tradicionais. Esse problema é minimizado com o uso dos chamados “intensificadores externos”. A patente WO 2008/077005 (2008) descreve a composição de inibidores de corrosão contendo alguns compostos tradicionalmente utilizados tais como surfactantes, álcoois acetilênicos, amônio quaternários, aldeídos

insaturados e aminas, juntamente com sais de iodo. O sal de iodo é utilizado numa faixa de 0,5 a 20% em massa solubilizado em solventes orgânicos. O sal é selecionado empiricamente com base na sua porção catiônica. Alguns exemplos desses sais incluem iodetos de: lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio, tetrabutilamõnio, tetrapentilamônio, tetrahexilamônio, tetraheptilamônio, tetrafenilamônio, feniltrimetilamônio, e (etil)trifenilfosfônio (MALWITZ, 2008).

CAPÍTULO III
CORROSÃO EM AÇOS

As ligas metálicas, em virtude da sua composição, são agrupadas com frequência em duas classes: ferrosas e não-ferrosas. As ligas ferrosas são aquelas em que o ferro é o principal constituinte e incluem os aços, objeto de estudo desta tese, e os ferros fundidos. As ligas não-ferrosas, apesar de terem consumo em menor escala, possuem vantagens em algumas aplicações onde o uso das ligas ferrosas é limitado. Algumas limitações para o uso das ligas ferrosas são:

1) Densidade relativamente alta (ex. ligas de Al, Mg e Be tem baixa densidade);

2) Condutividade elétrica comparativamente baixa (ex. ligas de Cu e Al tem alta condutividade);

3) Susceptibilidade inerente à corrosão em alguns ambientes usuais.

Os sistemas de ligas são classificados de acordo com seu metal básico ou com alguma característica específica que um grupo de ligas compartilha (CALLISTER, 2006).

3.1 LIGAS FERROSAS

As ligas ferrosas são produzidas em maiores quantidades do que qualquer outro tipo de metal. Essas ligas são especialmente importantes como materiais de construção em engenharia. Seu amplo uso é o resultado de três fatores (CALLISTER, 2006):

1) Compostos contendo ferro existem em quantidades abundantes no interior da crosta terrestre;

2) O ferro metálico e as ligas de aço podem ser produzidos usando técnicas de extração, beneficiamento, formação de ligas e fabricação relativamente econômicas;

3) As ligas ferrosas são extremamente versáteis, no sentido em que elas podem ser adaptadas para possuir uma ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas.

3.1.1 AÇO CARBONO

O ferro puro possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) em temperaturas abaixo de 910°C (denominada ferrita α) e acima de 1400°C (ferrita δ), mas em temperaturas intermediárias a estrutura cúbica de faces centradas (CFC) prevalece sendo denominada de ferro gama (γ) ou austenita. Acima de 1538°C a estrutura torna-se amorfa, ou seja, sem ordenação cristalina caracterizando o estado líquido. O ferro líquido é estável até a temperatura de 2880°C após a qual predomina a fase vapor. Há uma variedade de elementos que podem estabilizar as fases nas quais eles são mais solúveis. Cromo, molibdênio, titânio, vanádio e nióbio são exemplos de solutos que estabilizam a ferrita. A austenita pode ser estabilizada por níquel, cobre, manganês, carbono e nitrogênio (TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998).

O teor de 2,11% de carbono pode ser considerado como o limite que divide o ferro fundido do aço carbono, ou seja, no aço carbono os teores são abaixo deste valor e no ferro fundido acima (TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998). Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. As propriedades mecânicas destes aços, sem qualquer elemento de liga e muitas vezes sem tratamento térmico, são suficientes para atender a maioria das aplicações. Contudo, apresenta limitações, sobretudo quando são desejáveis propriedades especiais de resistência a corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste, entre outros. Nestes casos recorre-se aos aços-liga onde se introduzem elementos para produzir alguma das características descritas na Tabela 3.1 (CHIAVERINI 2004).

O Carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro. Outros elementos, como o manganês, o silício e o fósforo, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço. A quantidade de Carbono define sua classificação: o baixo carbono possui no máximo 0,30% do elemento; o médio carbono apresenta de 0,30 a 0,60% e o alto carbono possui de 0,60 a 1,00% (INFOMET, 2017).

Aço baixo carbono - possui baixa resistência mecânica e dureza e alta tenacidade e ductilidade. É usinável e soldável, além de apresentar baixo custo de produção. Geralmente, este tipo de aço não é tratado termicamente. Aplicações: chapas automobilísticas, perfis

estruturais, placas para produção de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas de flandres (INFOMET, 2017).

Tabela 3.1: Efeitos de alguns elementos de liga nos aços (CHIAVERINI, 2004).

Elemento	Principais funções
Cr	Aumenta a resistência à corrosão e oxidação, aumenta a endurecibilidade, melhora a resistência a altas temperaturas, resiste ao desgaste (com alto carbono)
Co	Aumenta a dureza a quente pelo endurecimento da ferrita
Mn	Contrabalança a fragilidade gerada pela presença de S, aumenta a endurecibilidade economicamente
Mo	Eleva a temperatura de crescimento de grão da austenita, contrabalança a tendência à fragilidade de revenido, eleva a dureza a quente, a resistência a quente e a fluência, melhora a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis, forma partículas resistentes a abrasão
Ni	Aumenta a resistência de aços recozidos, aumenta a tenacidade de aços ferríticos-perlíticos (sobretudo a baixas temperaturas), torna austeníticas ligas Fe-Cr com alto teor de cromo.
P	Aumenta a resistência de aços de baixo C, aumenta a resistência à corrosão, aumenta a usinabilidade em aços de usinagem fácil
Si	Desoxidante, elemento de liga para chapas elétricas e magnéticas, aumenta a resistência à oxidação, aumenta a endurecibilidade de aços contendo elementos não grafitizantes

Aço médio carbono - possui maior resistência e dureza e menor tenacidade e ductilidade do que o baixo carbono. Apresenta quantidade de carbono suficiente para receber tratamento térmico de têmpera e revenimento, embora o tratamento, para ser efetivo, exija taxas de resfriamento elevadas e em seções finas. Aplicações: rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas, que necessitem de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade.

Aço alto carbono - é o de maior resistência mecânica e dureza. Porém, apresenta menor ductilidade entre os aços carbono. Geralmente, são utilizados temperados ou revenidos, possuindo propriedades de manutenção de um bom fio de corte. Aplicações: talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas (INFOMET, 2017).

Estes aços são os materiais mais empregados na exploração e produção de petróleo devido ao seu baixo custo. O aço API N80 é o principal material de construção de tubulações de poços, e por isso, a literatura dispõe de maior número de dados deste material em meios ácidos. O aço API L-80 possui uma maior resistência em meios ou poços onde há um alto teor de H_2S. O API P110 também é empregado em tubulações de poços de petróleo (FINSGAR; JACKSON, 2014) e possui boas propriedades mecânicas como resistência à tração mínima de 125.000 psi e limite de escoamento de 110.000 a 140.000 psi (COELHO, 2005). Os aços inoxidáveis, apresentados a seguir, tem um custo pelo menos 8 vezes maior limitando sua utilização em poços com especificidades que impossibilitem o emprego de aço carbono (FINSGAR; JACKSON, 2014).

3.1.2 AÇO INOXIDÁVEL

No início do século XX os estudos para desenvolvimento de novos materiais levaram a descoberta dos aços inoxidáveis. Apesar do esforço dos metalurgistas, e da evolução de cerca de 5000 anos da extração e transformação do ferro, o problema da baixa resistência à corrosão e oxidação do aço não haviam sido solucionados. Em Sheffield, Inglaterra, Harry Brearley em dois trabalhos não publicados (fevereiro e outubro de 1912) descreveu experimentos com ligas contendo 12,8% de cromo e 0,24% de carbono. Na Alemanha, Breno Strauss trabalhava na empresa Krupp, em Essen, com ligas à base de ferro-níquel-cromo com alto teor de cromo. Verificou-se que as amostras das ligas com mais de 20% de Cr não se deterioraram mesmo depois de terem sido deixadas no laboratório por algum tempo. Em 1910 Strauss e Eduard Maurer introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13 a 14% de cromo e em seguida, outubro de 1912, a empresa depositou o pedido da patente DRP 304126: “Fabricação de objetos que exigem alta resistência à corrosão...” em Berlim. Paralelo com o trabalho na Inglaterra e na Alemanha, nos Estados Unidos da América Christiam Dantsizen iniciava experiências (setembro de 1911) com ligas com baixo teor de carbono (0,007 a 0,015%) e 14 a 16% de Cromo (PADILHA; GUEDES, 2000).

A empresa Krupp foi a primeira a comercializar aços inoxidáveis. Até o fim do primeiro semestre de 1914 havia fornecido a fábrica de anilina e soda da BASF, em Ludwigshafen, 18 toneladas de aço austenítico. A produção dos aços inoxidáveis cresceu rapidamente sendo produzidos em 1934, cerca de 56.000 toneladas e ultrapassando um milhão de toneladas em 1953 (PADILHA; GUEDES, 2000).

Assim como o aço carbono, os aços inoxidáveis apresentam um equilíbrio de fases (Figura 3.1). O sistema binário ferro-cromo pode ser alterado pela adição de outros elementos tornando o sistema multi-componentes (TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998).

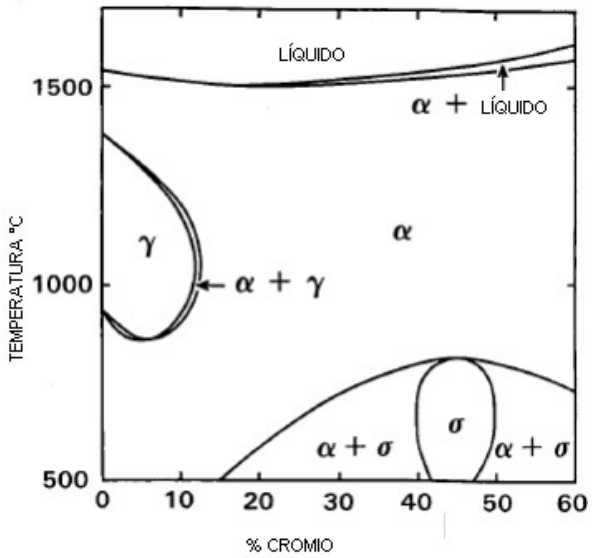

Figura 3.1: Diagrama de equilíbrio de fases
para o sistema ferro-cromo (TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998).

Cromo e ferro podem cristalizar na estrutura de corpo centrado, o tamanho de seus átomos são similares o que permite uma mútua solubilidade. A fase ferrita se estende na maior parte do diagrama do equilíbrio.

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado. As cinco famílias são: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex (austenítico e ferrítico) e endurecíveis por precipitação (Tabela 3.2).

3.1.3 NOVAS METALURGIAS PARA ALTAS TEMPERATURAS

Os poços com alta pressão e temperatura (HT/HP) produziram uma modificação na metalurgia requerida para equipamentos e tubulações. A escolha do material passou a depender ainda mais das necessidades mecânicas e resistência a corrosão nesses meios.

Os aços de alta liga (*High-alloy Stee*l) são os materiais mais utilizados na indústria de petróleo e gás. Esses materiais são conhecidos como *Corrosion Resistant Alloys* (CRA) onde as ligas mais comuns são as de cromo, como o 13Cr, e aços duplex. Em ambientes mais extremos podem ser empregados aços contendo Níquel (austeníticos) ou ligas de níquel,

como o *inconel* e *hastelloy* (ABOUD *et al*, 2007). Ocorre que o custo destas ligas é elevado em comparação ao aço carbono, o custo de aço carbono varia de 456-876 dólares por tonelada ($US/metric ton), enquanto que para aços inoxidáveis (como o 304 e 316) varia de 1939-3694 dólares por tonelada ($US/metric ton), com dados atualizados de agosto de 2016 a junho de 2017 (MEPS, 2017). Na América Latina esses valores são ainda maiores, sendo a variação de aço carbono 507-918 dólares por tonelada ($US/metric ton), dados atualizados na mesma data.

Tabela 3.2: Classificação dos aços inoxidáveis (TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998).

Tipo de aço	**Composição (% massa)**					**Ferro-magnetismo**
	C	Cr	Ni	Mo	Outros	
Martensítico	>0,10 >0,17	11-14 16-18	0-1 0-2	-- 0-2	V	Magnético
Martensítico-austenítico	<0,10	12-18	4-6	1-2		Magnético
Endurecíveis por precipitação		15-17 12-17	7-8 4-8	0-2 0-2	Al Al,Cu, Ti,Nb	Magnético
Ferrítico	<0,08 <0,25	12-19 24-28	0-5 -	<5 -	Ti	Magnético
Austenítico-ferrítico (duplex)	<0,05	18-27	4-7	1-4	N,W	Magnético
Austenítico	<0,08	16-30	8-35	0-7	N,Cu, Ti,Nb	Não magnético

Os aços com resistência a ambientes mais agressivos como alta acidez (baixos valores de pH) e alta concentração de gases como H_2S (pressão parcial), tem sido recomendados pelos fabricantes (SUMITOMO e VALLOUREC). Entre esses materiais se destacam o API P110 que é indicado para formações como o pré-sal e *Offshore* muito profundas (SUMITOMO, 2017), e o Super13 que é mais resistente em ambientes onde a concentração de CO_2 e H_2S são elevadas (SUMITOMO, 2017). O Super13 é indicado para aplicação em temperaturas até 180ºC, e com alto teor de cloretos onde ele tem maior resistência à corrosão uniforme e localizada em relação ao 13Cr (SUMITOMO, 2017). Neste caso a maior resistência é conferida pela formação de uma barreira protetora (Figura 3.2).

A corrosão promovida pela alta pressão parcial de CO_2 está relacionada com sua dissolução em água (Reação 3.1), formação de ácido carbônico (Reação 3.2), oxidação do ferro e geração de gás hidrogênio (Reação 3.4).

$$CO_{2(gas)} + H_2O \longrightarrow CO_{2(dissolvido)} \quad (3.1)$$

$$CO_{2\,(dissolvido)} + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \quad (3.2)$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO3^- \quad (3.3)$$

$$2(H^+ + HCO3^-) + Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^- + H_2 \quad (3.4)$$

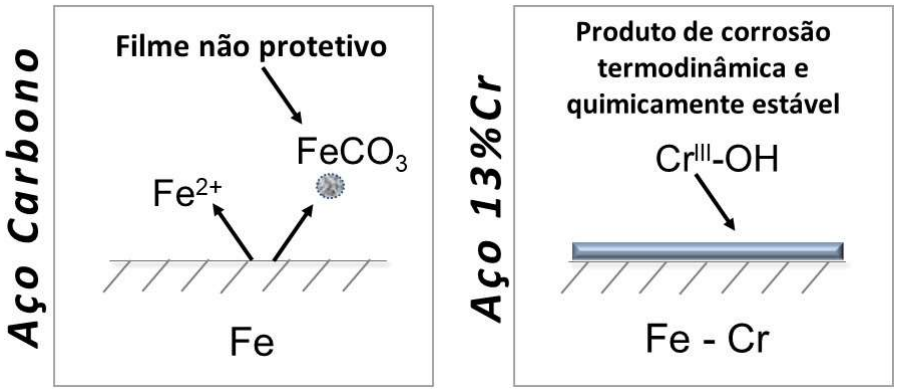

Figura 3.2: Representação de aço carbono (à esquerda) e aço 13Cr ou Super13 (à direita) na presença de CO_2 (adaptado de VALLOUREC, 2017a).

Para atender a demanda da indústria, foi desenvolvido um novo aço inoxidável, cromo15 (15Cr) de alta resistência tubular (125 ksi) para minimizar a corrosão de CO_2. Com a sua composição modificada, o 15Cr aumenta a resistência à corrosão e pode ser aplicado a temperaturas de até 392ºF (200ºC) onde o uso de aço duplex 22Cr seria exigido, sendo as ligas duplex muito mais onerosas ao processo. Com a introdução do novo 15Cr nas operações de petróleo e gás, torna-se necessário avaliar o comportamento de corrosão em fluidos de estimulação ácida em altas temperaturas (BOLES; MINGJIE; PARKER, 2009).

3.2 CORROSÃO METÁLICA

De acordo com a IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry* (GOLD BOOK, 2006), a corrosão é uma reação interfacial e irreversível de um material com um meio que resulta no consumo do material ou dissolução no material de um componente do ambiente. Segundo a ISO 8044 (1986) é a interação físico-química entre um metal e seu meio que resulta em mudanças nas propriedades do metal e que pode levar a um comprometimento da função do metal, do meio, ou de sistemas dos quais eles fazem parte

(ISO, 1986). A definição da NACE International[2] resume em deterioração de um material, normalmente um metal, que resulta de uma reação deste com seu meio (NACE, 2017).

Segundo Shreir, Jarman, Burnstein (1994), no caso dos materiais não metálicos, o termo corrosão refere-se invariavelmente, a sua deterioração por ação química. Isto não se aplica aos metais e, portanto, o termo corrosão metálica compreende todas as interações de um metal ou liga (no estado sólido ou líquido) com seu meio independentemente se este é intencional e benéfico, ou acidental e prejudicial. Este termo engloba conceitos no qual a taxa de ataque por unidade de área da superfície metálica, a extensão do ataque em relação a espessura do metal e sua forma (uniforme, localizada, intergranular, etc.) são as mais significativas. A taxa de corrosão é o parâmetro mais importante que determinará o tempo de vida de uma dada estrutura metálica, onde a morfologia de corrosão predominante é uniforme ou generalizada (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). Torna-se necessário determinar qual o limite tolerável para uma estrutura que desempenha determinada função, possui uma espessura especificada sendo utilizada por um tempo estipulado, bem como o tipo de produto de corrosão e seu impacto no meio ao qual está em contato.

Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza, em meios aquosos. Nestes processos os metais reagem com elementos não metálicos presentes no meio, O_2, S, H_2S, CO_2 entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos correspondendo ao inverso dos processos metalúrgicos (Figura 3.3), exceto em caso de corrosão microbiológica.

Reações eletroquímicas são reações químicas onde há transferência de elétrons. Os tipos básicos destas reações são: reações de oxidação, de redução e redox (oxidação-redução). O que ocorre, frequentemente, são reações redox onde o metal é oxidado e alguma espécie presente no meio é reduzida (reação 3.5). Na reação de oxidação uma espécie química perde elétrons tornando-se mais positiva, como por exemplo, um metal (representado por 'M') que compõe uma liga metálica (ROBERGE, 1999).

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-} \tag{3.5}$$

[2] Nace, *National Association of Corrosion Engineers*, foi estabelecida em 1943 como uma entidade com alcance mundial para atender a sociedade sobre os efeitos e controle da corrosão.

Esta região específica do material metálico, funciona como um anodo onde os elétrons podem migrar para outras regiões da superfície formando um catodo local onde ocorrerá a reação de redução. O próprio material funciona como uma pilha eletroquímica acelerando a deterioração da superfície.

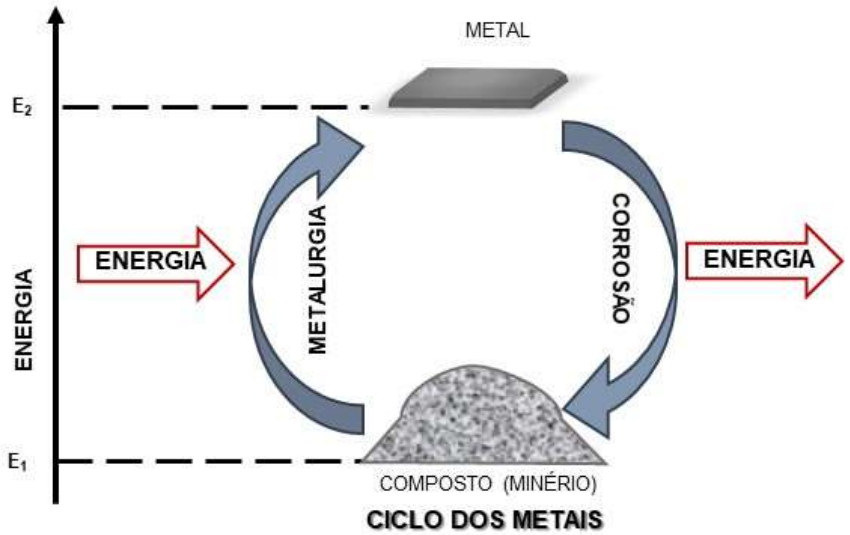

Figura 3.3: Representação esquemática do ciclo dos metais quando corroídos em meios aquosos (adaptado de ABRACO, 2000).

A redução é a reação inversa da oxidação onde uma espécie recebe elétrons (ROBERGE, 1999). Como, por exemplo, o gás hidrogênio gerado em soluções aquosas ácidas (reação 3.6).

$$2H^{+}_{(aquoso)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2\,(gasoso)} \qquad (3.6)$$

Uma célula eletroquímica é constituída por dois eletrodos, contato elétrico e um eletrólito (condutor iônico que pode ser uma solução, um líquido ou um sólido). O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de anodo e onde ocorre a redução catodo (ATKINS; DE PAULA, 2003).

A intensidade e o mecanismo de corrosão são fortemente dependentes dos fenômenos de superfície, os quais incluem as interações com o eletrólito (meio onde ocorrem as reações eletroquímicas). As mudanças na interface, ou dupla camada elétrica, são importantes pois serão determinantes na formação de produtos de corrosão ou de filmes protetores. A estrutura e espessura da camada superficial formada na interface, mesmo que

seja favorecida termodinamicamente, pode ser influenciada pelo efeito cinético, dificultando a formação da camada passiva[3] (LÓPEZ; FALLEIROS; TSCHIPTSCHIN, 2009).

A corrosão dos materiais pode ocorrer de forma química ou eletroquímica do meio, incluindo a ação de microorganismos, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas.

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO

O *Corrosion Tests and Standards Handbook* subdivide os testes laboratoriais de corrosão em quatro categorias: *cabinet tests*, testes de imersão, testes de alta temperatura/alta pressão e testes eletroquímicos (ROBERGE, 1999).

3.2.1.1 TESTES DE IMERSÃO

As condições ambientais que devem ser simuladas e o grau de aceleração requerido serão determinantes para a escolha de um teste de laboratório. Em um teste de imersão a aceleração é alcançada principalmente por:

- Aumento do tempo de exposição as condições críticas suspeitas de causar a corrosão.
- Intensificação de condições do meio com a finalidade de aumentar as taxas de corrosão. Por exemplo, aumentando a acidez, concentração de sais, temperatura ou pressão.

Uma vez que as condições ambientais foram determinadas e do teste concebido, o ensaio deve ser repetido um número de vezes suficiente para se determinar se este se encontra dentro do padrão desejado de reprodutibilidade.

Os testes de imersão podem se divididos em duas categorias:

Testes de imersão simples – Pequenas seções do material selecionado são expostas a um meio durante um período de tempo e a perda de massa do material é

[3] Filme superficial, ou película, formado em ambientes oxidantes. Em aços inoxidáveis geralmente é constituído de óxido de cromo.

determinada. Os testes de imersão permanecem como os melhores métodos de seleção e eliminação de materiais que não deveriam ser considerados para aplicações específicas. Apesar destes testes serem o meio mais rápido, simples e econômico para uma seleção preliminar de materiais não há uma maneira simples de extrapolar os resultados obtidos para predizer o tempo de vida útil de um sistema.

Testes de imersão alternados – Outra variação destes testes é o procedimento cíclico no qual uma amostra é imersa em um meio durante um período de tempo, é seca e reintroduzida no meio para continuar o ciclo por várias vezes (ROBERGE, 1999).

3.2.1.2 TESTES ELETROQUÍMICOS

As principais variáveis que podem ser medidas em testes eletroquímicos são potencial, expresso em voltagem, e densidade de corrente. O objetivo destas análises é converter estes dados em taxa de corrosão ou outra informação que descreva o processo corrosivo (ASTM, 2005a).

A corrosão metálica é usualmente um processo eletroquímico onde é requerido um anodo e um catodo em contato elétrico, e um caminho de condução dos íons envolvidos neste processo, denominado eletrólito. O fluxo de elétrons entre as áreas anódicas e catódicas apresentam uma taxa de reação de oxidação e redução quantificável. Monitorar a densidade de corrente envolvida entre um metal imerso em um eletrólito provê informações da cinética das reações eletroquímicas complementando as informações da tendência termodinâmica do metal para corrosão obtidas pela perda de massa de um material após exposição ao eletrólito (ASTM, 2005a).

Em um eletrodo metálico em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade i_o (densidade de corrente de troca) e que, através dessa camada, se estabelece um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação. Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que é corroído. Os ensaios eletroquímicos procuram determinar a intensidade dessa oxidação irreversível (WOLYNEC, 2003).

A medida de potencial de corrosão é uma das mais comuns entre as medidas eletroquímicas (ASTM, 2005a). Um metal em contato com um meio assume um potencial característico. Quando este metal tem tendência à corrosão neste dado meio este potencial é designado potencial de corrosão (E_{corr}). Em combinação com outros métodos, este parâmetro pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de reação. Além disso, é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, devendo ser medido em relação a um eletrodo de referência. Esta medida também é designada como medida de potencial em circuito aberto estacionário (ROCHA, 2013). Frequentemente, o potencial medido é comparado aos potenciais calculados a partir de dados termodinâmicos representados no Diagrama de Pourbaix para auxiliar a compreensão do mecanismo de corrosão. Deve-se, entretanto, ter precaução, pois no potencial de corrosão (E_{corr}) medido o metal se encontra em estado estacionário num dado meio e no diagrama de Pourbaix é apresentado o potencial de equilíbrio ou termodinâmico deste metal e estes valores não são equivalentes entre si (ASTM, 2005a). É importante ressaltar que os diagramas de Pourbaix são construídos a partir de valores de potencial obtidos com eletrodo padrão de hidrogênio *versus* pH.

Outra medida comumente obtida de testes eletroquímicos é a corrente ou densidade de corrente. Esta medida pode ser relacionada com a taxa de corrosão ou outros parâmetros eletroquímicos relacionados à corrosão. A relação entre a corrente medida e a taxa ou mecanismo de corrosão depende do tipo de técnica empregada para obtenção desta medida de corrente. Alguns resultados são expressos em potencial *versus* corrente, potencial *versus* logaritmo da corrente ou impedância (potencial dividido pela corrente).

Se, por um processo qualquer, como a imposição de um potencial externo, o potencial de equilíbrio for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η (WOLYNEC, 2003). Assim, se o potencial resultante da polarização for E, tem-se a equação 3.7:

$$\eta \longrightarrow E - E_e \qquad (3.7)$$

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica e, se η for negativo, uma polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente. As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos no eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta da corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos (ROCHA, 2013; KINA, 2011).

A primeira medida obtida das curvas de polarização, o potencial de corrosão (E_{corr}) é o parâmetro cinético e termodinâmico determinado, como um potencial misto, a partir da intercepção nas curvas que descrevem as reações anódicas e catódicas. No potencial E_{corr}, a densidade de corrente das reações anódica (oxidação) e catódica (redução) se igualam $i_{ox}=i_{red}$, e a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} é descrita pela magnitude de i_{ox} no potencial E_{corr} (ASTM, 2005a). Na Figura 3.4 são apresentadas as principais informações obtidas na curva de polarização para determinação dos dados eletroquímicos de E_{corr}, i_{corr}, β_a e β_c.

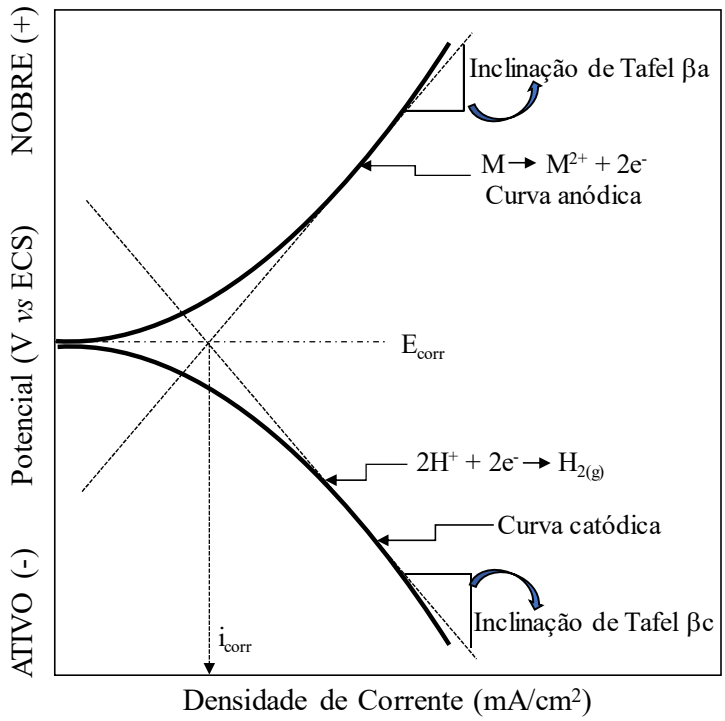

Figura 3.4: Representação de uma curva de polarização com a interpretação dos dados experimentais (adaptado de ASTM, 2005a).

3.2.2 CORROSÃO EM POÇOS HT

Os métodos desenvolvidos para mensurar a corrosão, já normatizados, não são diretamente aplicáveis às condições drásticas de temperatura e pressão as quais os materiais metálicos são submetidos nos poços de petróleo. Poucos trabalhos, até o momento, na literatura de artigos e patentes apresentam metodologias detalhadas e em sua maioria os métodos gravimétricos (perda de massa) são preferidos por apresentarem maior flexibilidade. O tempo de imersão, por exemplo, é muito variável, o tipo de fluido ácido empregado, tipos de aços, e as condições de temperatura e pressão não seguem um padrão, nem foram estipuladas faixas onde são aplicáveis. Torna-se necessário o desenvolvimento de uma abordagem adequada e que possa ser reproduzida, desde que sejam definidas as principais variáveis críticas do sistema e suas faixas de aplicação.

As condições utilizadas nos ensaios de acidificação para obtenção das taxas de corrosão dos materiais metálicos a partir da perda de massa são especificadas em poucos artigos (HILL; JONES, 2003; FRENIER *et al*, 2003; DOMELEN; JENNINGS, 1995; NASR-EL-DIN *et al*, 2002; NASR-EL-DIN *et al*, 2007; BOLES; MINGJIE; PARKER, 2009). Não foi possível observar um padrão para temperatura, pressão, tempo de ensaio e concentração de inibidor no fluido de acidificação. Hill, Jones (2003) utilizaram em ensaios com os aços N80 e 13Cr uma faixa de temperatura de 108º a 152ºF (42º-66,7ºC) e para ensaios com o P110 e N80 163ºF (72,8ºC) por 8 horas. Para as mesmas ligas, N80 e 13Cr, Frenier *et al* (2003) utilizou uma temperatura de 300ºF (148,9ºC) por 6 horas e Domelen, Jennings (1995), 120º e 350ºF (48,9º-176,7ºC) em um tempo de ensaio de 4 horas. Nasr-El-Din *et al* (2002) realizou ensaios com Super 13 por 3 horas nas temperaturas de 150º, 175º, 200º e 250ºF (65,5ºC; 79,4ºC; 93,3ºC; 21,1ºC) variando a concentração de inibidor no meio. Nasr-El-Din *et al* (2007) utilizaram atmosfera inerte de N_2 durante os ensaios de acidificação nas temperaturas 225º, 275º e 325ºF (107,2ºC; 135ºC; 162,8ºC) em quatro horas de ensaio. Finalmente Boles, Mingjie, Parker (2009) utilizaram uma liga diferenciada, o 15Cr, comparando com o 13Cr nas temperaturas de 260º, 312º e 350ºF (126,7ºC; 155,5ºC; 176,7ºC) por seis horas de ensaio.

O trabalho de Gatlin, Shah (2014) procurou elucidar esses sistemas empregando as condições de campo. Os materiais metálicos foram mantidos imersos nos meios estudados em diferentes faixas de temperatura. Foram utilizadas três faixas de temperatura: (1) Baixa,

na faixa de 100° a 250°F (37,8°-121,1°C); (2) Moderada, na faixa de 250° a 450°F (121,1°-232,2°C); (3) Alta, na faixa de 450° a 600°F (232,2°-315,6°C). Os meios empregados foram fluido ácido, água do mar 3,5%, fluido viscoso simulando os fluidos de perfuração, completação, produção, e fluido geotérmico. Aos fluidos foram adicionados aditivos como inibidor de corrosão, catiônico e aniônico, e dispersantes para sistemas aquosos. Os sistemas descritos para aplicação foram poços geotérmicos, poços de petróleo de maneira não específica, plantas industriais que apresentem problemas com alta corrosão e incrustações. Os testes foram executados em autoclaves ou recipientes de vidro, com os corpos de prova dos aços selecionados totalmente imersos nos meios, e mantidos em condições estáticas ou turbulentas, sendo a adição de fluido contínua ou intermitente. O tempo de imersão foi de até 48 horas em meios salinos, e até 24 horas em meios ácidos. As taxas de corrosão foram obtidas por um método eletroquímico em meio salino, em baixa temperatura (100°F) e as medidas obtidas até 48 horas de ensaio, onde o sistema de prevenção da corrosão foi eficiente. Nos testes com fluido ácido a taxa de corrosão foi obtida por perda de massa em temperaturas maiores (450ºF), tempo de imersão de 24 horas onde a maior taxa obtida foi igual a 127,9 mpy com presença de poucos pites. Um teste em condições mais severas também foi realizado, 500°F, e 5000 psi (alta pressão) em autoclaves com diferentes meios por 24 horas, onde as taxas de corrosão foram obtidas apenas por perda de massa. Foi observado maiores taxas de corrosão após exposição dos materiais aos meios ácidos e algumas taxas negativas foram obtidas em meios salinos onde foi adicionado um modificador de pH=10. O aumento da massa dos materiais não foi justificado, mas foi ressaltada a eficiência do sistema de prevenção da corrosão. Neste trabalho a corrosão uniforme, ou generalizada, foi a morfologia predominante nas superfícies metálicas analisadas.

Os demais trabalhos da literatura não apresentam um detalhamento do sistema empregado para mensurar a corrosão e o tempo de ensaio em meios ácidos é geralmente de até 8 horas, com exceção do trabalho de Gatlin, Shah (2014).

3.2.3 CORROSÃO EM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Além de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S), ácidos orgânicos de cadeia curta são as espécies corrosivas mais abundantes na indústria de petróleo e gás. Os ácidos mais comuns são fórmico (CHOOH), acético (CH_3COOH) e

propiônico (CH_3CH_2COOH), geralmente encontrados em concentrações de até centenas de miligramas por litro de fase aquosa. Entre estes, o ácido acético é o mais abundante, tendo sido estudado desde 1940. A partir da década de 80 este tópico vem ganhando importânica, onde seu efeito corrosivo em aços é reportado na literatura com muitas inconsistências e contradições (KAHYARIAN *et al*, 2017).

Rios (2011) estudou a corrosão de aço carbono em petróleos naftênicos e observou, em ensaios em temperatura ambiente com petróleo puro e misturas com ácido acético até 15000ppm, uma elevação nas taxas de corrosão de <0,001mm/ano (baixa) para 6,09mm/ano que é considerada muito severa de acordo com a norma NACE RP 0775 (Tabela 3.3). Mesmo em baixas concentrações de ácido acético (1000ppm) as taxas de corrosão estão acima de 0,25mm/ano que é considerada muito severa.

Tabela 3.3: Classificação da taxa de corrosão para aço carbono em sistemas de produção de petróleo (NACE RP0775-2005).

Corrosividade	Taxa de Corrosão Uniforme		Taxa de Corrosão por Pite	
	mm/ano	mpy	mm/ano	mpy
Baixa	< 0,025	< 1,0	< 0,13	< 5,0
Moderada	0,025 – 0,12	1,0 – 4,9	0,13 – 0,20	5,0 – 7,9
Alta	0,13 – 0,25	5,0 - 10	0,21 – 0,38	8,0 – 15
Severa	> 0,25	> 10	> 0,38	> 15

mm/ano = milímetros por ano; mpy = milésimo de polegada por ano

Rios (2011) propôs que o mecanismo de corrosão neste caso pode estar associado à dissociação do ácido orgânico gerando íons H^+ que na região catódica reduzem gerando hidrogênio gasoso H_2. Em paralelo, na região anódica ocorre a reação do ácido orgânico com ferro, oxidando assim o metal (Figura 3.5).

Wang, George, Nesic (2004) avaliou o efeito da concentração de ácido acético, na faixa de 0-1000ppm, na corrosão de aço carbono em ensaios eletroquímicos e de perda de massa em temperatura de 60ºC. Foram calculadas taxas de corrosão, obtidas por perda de massa em concentração de 100ppm de ácido acético, maiores que 20mm/ano (10h de ensaio) e aproximadamente 30 mm/ano (2h de ensaio). Estes valores para as taxas de corrosão, mesmo em temperaturas relativamente moderadas, demonstram a alta agressividade deste meio em aço carbono.

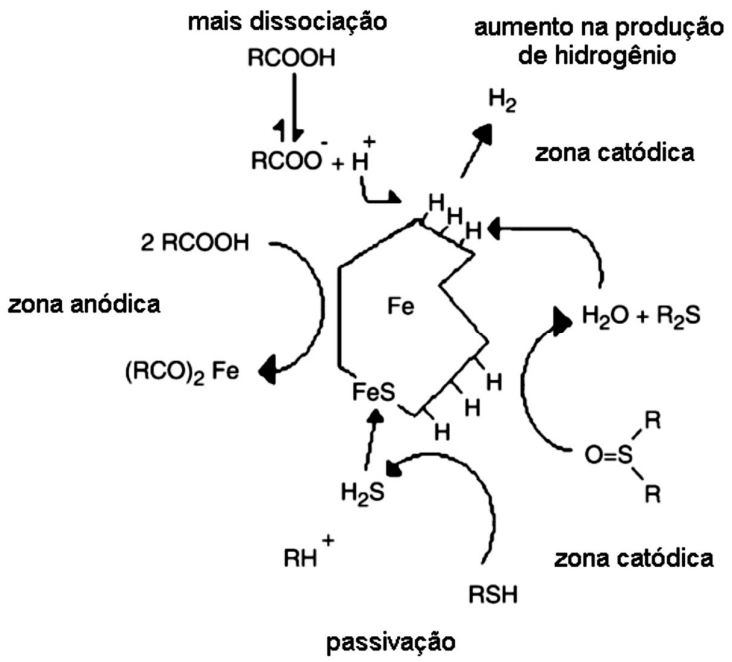

Figura 3.5: Mecanismo proposto para corrosão de aço carbono em meio com ácidos orgânicos e naftênicos (RIOS, 2011).

Kahyarian *et al.* (2017) tentou elucidar as aparentes contradições do efeito inibidor/corrosivo de ácido acético. Foi realizado um estudo experimental e teórico propondo um modelo matemático para predição da corrosão neste meio. As condições experimentais para obtenção das taxas de corrosão por métodos eletroquímicos foram, temperatura= 30°C, eletrólito suporte de NaCl 0,1M, pH variando na faixa de 3-5, concentração de acetato de 0mM (100ppm) a 41,5mM (2500ppm). As predições fornecidas pelo modelo teórico para as taxas de corrosão tiveram boa concordância com os resultados experimentais, destas obteve-se que a 20°C não há diferença significativa nas taxas de corrosão (abaixo de 1mm/ano) conforme a concentração de acetato aumenta na faixa de 0,01mM a 10mM. A partir de 30°C há um aumento das taxas e esta tendência é mantida até a temperatura máxima do estudo, de 80°C. As taxas de corrosão são elevadas de 1mm/ano, para quase 80mm/ano (aproximadamente 3.200mpy), a 80°C em concentração de acetato de 5-10mM.

CAPÍTULO IV

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

O panorama tecnológico das aplicações e uso de aditivos na área de corrosão na indústria de petróleo constitui uma importante ferramenta para avaliar o desenvolvimento de formulações inibidoras, principalmente em ambientes de alta temperatura. Esta área vem se desenvolvendo ao longo dos últimos anos devido a constante busca por novos poços em águas cada vez mais profundas.

O levantamento sobre o estado da arte de inibidores de corrosão para acidificação em altas temperaturas é de grande importância devido a necessidade de novos aditivos, princípios ativos, e outros compostos a serem empregados em formulações eficientes neste ambiente extremo. A metodologia empregada envolveu um estudo de patentes relacionadas ao assunto em questão.

4.1 BUSCA E CLASSIFICAÇÃO DE PATENTES

Para o estudo do patenteamento foi utilizado o banco de patentes da USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), uma base de consulta de patentes de origem norte americana (Estados Unidos), conceituada mundialmente, além de ser reconhecida por sua seriedade e rigidez em publicação de patentes.

A USPTO pertence ao Departamento de Comércio Americano cujo papel é coletar patentes para proteção dos inventores e registrar trademarks. Foi criada em Julho de 1790, porém o site somente disponibiliza patentes a partir de 1976. Contém mais de 7,8 milhões de patentes (USPTO, 2017).

Na base USPTO foi utilizado o modo *Quick Search* em todo o documento, os termos e as opções de busca foram utilizados conforme mostrado na Tabela 4.1, e ao lado, o número de patentes encontradas em cada busca realizada. Não houve restrição de data e, portanto, as patentes obtidas compreendem um período de 41 anos.

As patentes das primeiras buscas foram ordenadas por relevância e analisadas de modo a obter-se patentes coerentes com o foco da pesquisa. Para que tal objetivo pudesse

ser alcançado foram realizadas buscas com outras palavras-chave até que fosse atingido o maior número de patentes possível relevantes para o desenvolvimento de metodologias e formulações de inibidores para acidificação em altas temperaturas. Após minuciosa análise, eliminando-se as repetições, foram obtidas 79 patentes para o estudo prospectivo.

A estratégia de busca foi definida pelo número de resultados encontrados aliado ao número de patentes relevantes para o tema. As buscas onde há um número muito elevado de resultados, geralmente, apresentam documentos fora do escopo do trabalho. Em contrapartida, quando há um número muito limitado de resultados, como as combinações com a palavra-chave *"acid job"*, por exemplo, ficam excluídos da análise documentos relevantes visto que este é um termo pouco usual. Conforme pode ser observado na Tabela 4.1 todas as buscas, exceto as que contém *"acid job",* mostraram um crescimento significativo de patentes, principalmente nos últimos anos.

Tabela 4.1: Busca de patentes na base Americana.

USPTO				
Palavras chave utilizadas	**Resultados**			
	dez/13	**nov/15**	**nov/17**	**Crescimento 4 anos (%)**
acidizing AND high AND temperature	1428	1676	2032	42,3
acidizing AND "high temperature"	504	600	719	42,7
acidizing AND ht	71	85	116	63,4
"acid stimulation" AND high AND temperature	309	379	455	47,2
"acid stimulation" AND "high temperature"	86	112	132	53,5
"acid stimulation" AND ht	29	33	43	48,3
"matrix acidizing" AND "high temperature"	119	155	181	52,1
"matrix acidizing" AND ht	14	18	24	71,4
"acid job" AND "high temperature"	7	7	7	0,0
"acidizing fluid" AND "high temperature"	69	91	122	76,8
"acidizing fluid" AND ht	14	21	31	121,4
"corrosion inhibitor"	9592	10588	11700	22,0
"corrosion inhibitor" AND "high temperature"	2046	2330	2658	29,9
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND acidizing	154	175	206	33,8
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND "matrix acidizing"	50	65	79	58,0
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND "acid stimulation"	21	30	35	66,7
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND "acid job"	4	4	4	0,0

A análise da produção científica foi realizada em macroescala, com indicadores sobre a produção mundial, a participação de países, empresas e instituições de pesquisa e ensino. Para aumentar a abrangência deste estudo foi realizada uma pesquisa na base Espacenet, um serviço de busca online de patentes desenvolvido pelo Instituto Europeu de Patentes (EPO) juntamente com os estados membros da Organização Europeia de Patentes. Os mesmo critérios foram adotados na pesquisa na base europeia obtendo-se um total de 32 patentes, eliminando-se as repetições, com as palavras-chave que se encontram em destaque na Tabela 4.2. O número de resultados teve um crescimento menos expressivo nos três últimos anos, e foi detectado que há um menor número de resultados em todas as buscas em relação a base americana.

Tabela 4.2: Pesquisa na base Europeia.

esp@cenet				
Palavras chave utilizadas	**Resultados**			
	dez/13	**nov/15**	**nov/17**	**Crescimento 4 anos (%)**
"matrix acidizing"	47	48	104	121,3
"matrix acidizing" AND "high temperature"	1	1	1	0,0
"acid stimulation" AND "high temperature"	0	0	2	0,0
"acid job" AND "high temperature"	0	0	0	0,0
acidizing AND "high temperature"	69	80	138	100,0
"acidizing fluid" AND "high temperature"	7	8	19	171,4
"corrosion inhibitor" AND "high temperature"	261	329	534	104,6
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND acidizing	13	18	25	92,3
"corrosion inhibitor" AND "matrix acidizing"	1	1	3	200,0
"corrosion inhibitor" AND "acid stimulation"	5	5	7	40,0
"corrosion inhibitor" AND "high temperature" AND "acid stimulation"	0	0	1	0,0

As patentes analisadas neste estudo foram classificadas de acordo com seu ano de publicação, empresa depositante e assunto principal, conforme as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Em relação as empresas depositantes foi observado que do total de patentes a maior parte, cerca de 25%, foi depositada por empresas chinesas (Figura 4.1). Sendo as empresas nacionais da China a maior parte desta (China National Petroleum Corporation, China Petroleum & Chemical Corporation, China National Offshore Oil Corporation) somando 14%, e as empresas particulares (CNPC Bohai Drilling Eng Co LTD, XINJIANG DELAND Co LTD, SICHUAN WELDON Chemicals Co LTD, SHANDONG TAIHE Water Treat Co LTD,

PETROCHINA Co LTD, SHANGHAI FUYIN Environmental Prot Technology Co LTD, NANJING HUAZHOU New Material Co LTD, XI AN SANHUAN Technology Dev Co LTD) cerca de 11%.

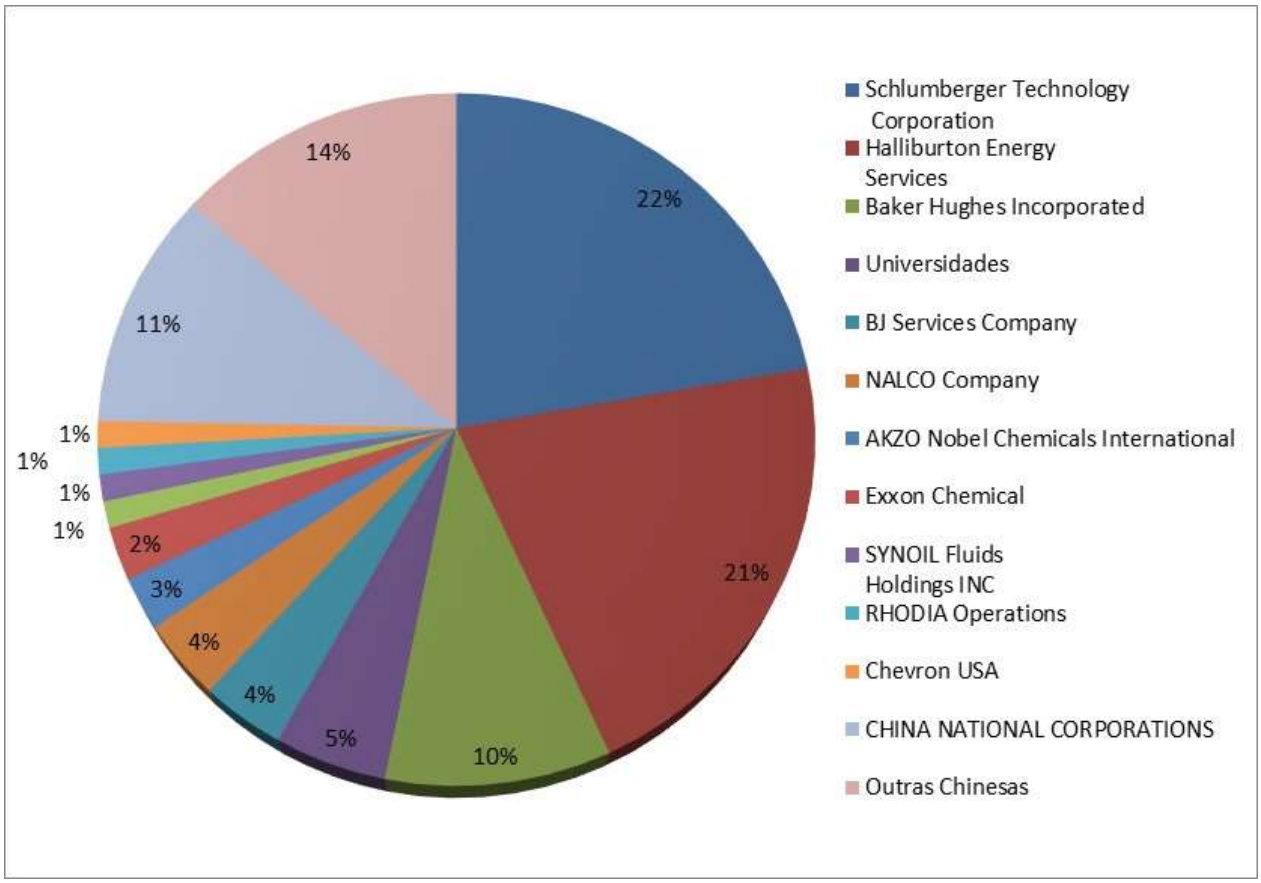

Figura 4.1: Distribuição de patentes por empresas depositantes.

Apenas duas empresas mostraram destaque somando 43% do total dos depósitos de patentes, a Halliburton Energy Services Inc. e a Schlumberger Technology Corp. Apesar do constante crescimento o número de patentes ainda é bastante reduzido em relação ao tempo total de busca, tais observações demonstram que ainda há muito a explorar na estimulação de poços de petróleo em condições mais severas de temperatura. Os últimos dez anos concentram a maior parte destas patentes conforme pode ser observado na Figura 4.2.

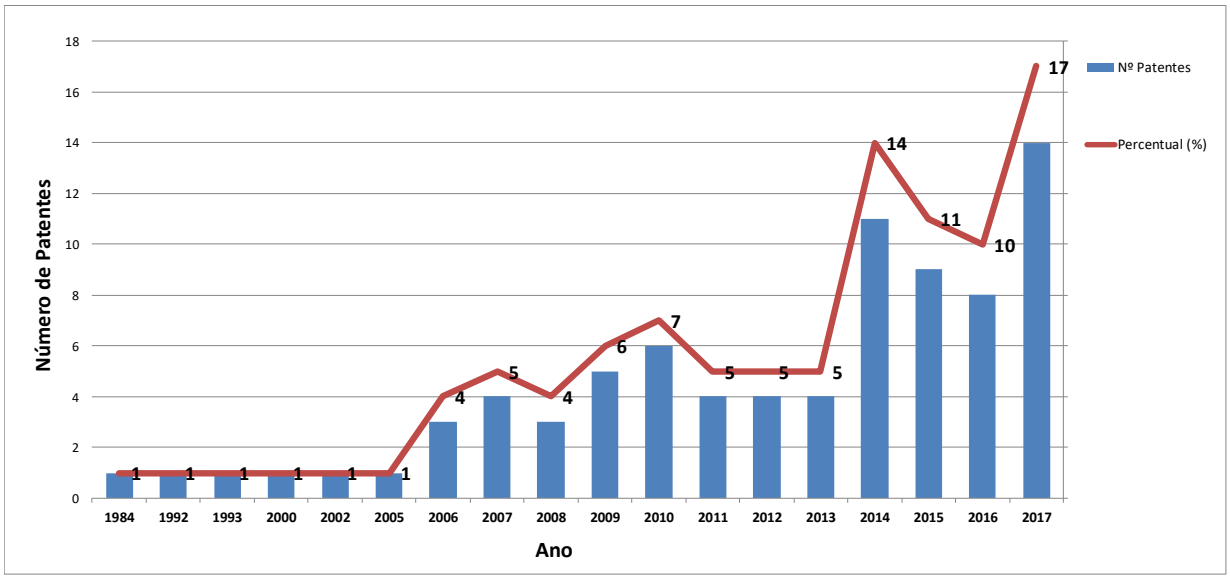

Figura 4.2: Distribuição de patentes por ano.

A pesquisa de patentes foi realizada sem restrição de data, englobando portanto um período considerável de tempo, onde foi observado que até 2005 o número de depósitos foi bastante reduzido. Num período de vinte anos (de 1984 a 2004) não houve uma distribuição homogênea ao longo do tempo, ou seja, apenas uma patente foi depositada em cada ano com intervalos de tempo irregulares, conforme especificado na Figura 4.2. Provavelmente pode estar relacionado a exploração de poços profundos e ultra profundos ser mais recente. A partir de 2005 não houve interrupção nos depósitos de patentes demonstrando que as condições de altas temperaturas em acidificação tem se mostrado cada vez mais frequente, sendo que de 2006 a 2013 ocorreram cerca de 40% do total de depósitos. A partir de 2014 houve um crescimento mais acentuado devido a necessidade de novos tratamentos e aditivos (inibidores de corrosão) para poços com temperaturas mais elevadas totalizando mais da metade dos depósitos (52%).

A combinação de palavras-chave utilizada na pesquisa se mostrou adequada uma vez que o assunto principal das patentes obtidas foi inibidor de corrosão utilizado na operação de acidificação da matriz. É possível observar que apesar das restrições utilizadas a composição do fluido de acidificação, o tipo de surfactante empregado e gelificante foram objeto de mais de 40% das patentes. Tal fato pode demonstrar a importância dos codjuvantes, que pode limitar a utilização dos compostos orgânicos que perdem sua eficiência nas condições de alta temperatura. Com a demanda crescente por esses aditivos

fica evidente que pouco se conhece a respeito dos inibidores de corrosão nestas condições e que a participação dos coadjuvantes aumenta sua importância nas formulações.

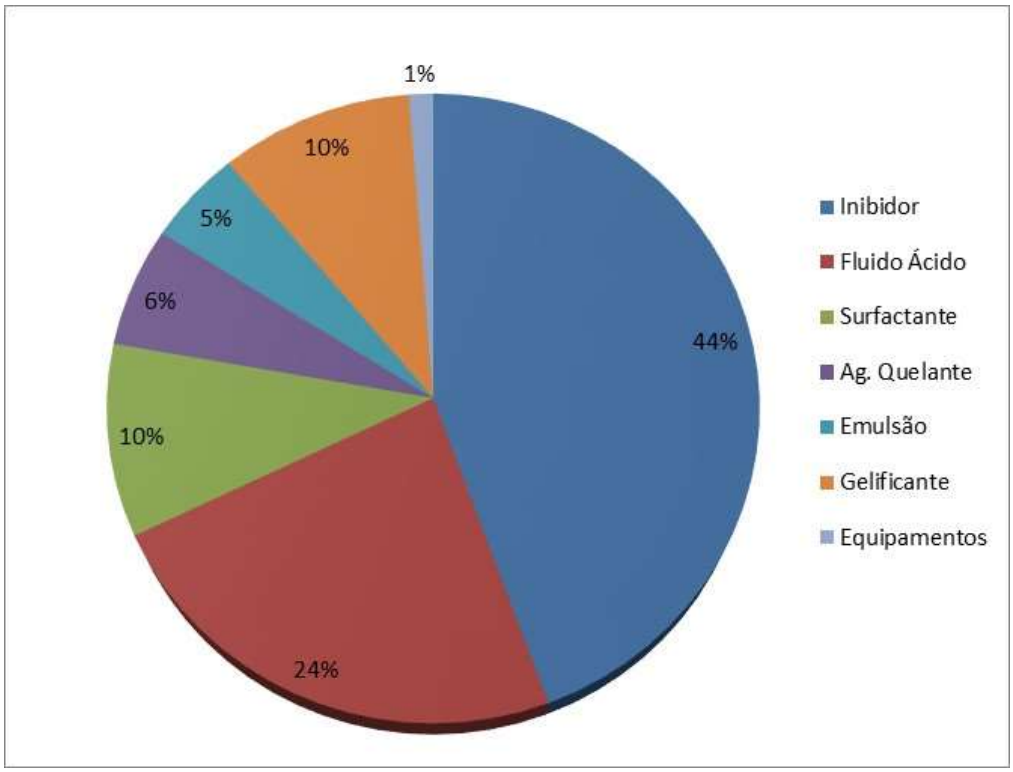

Figura 4.3: Distribuição de patentes por assunto.

4.2 BUSCA DE PRINCÍPIOS ATIVOS

A formulação de um inibidor de corrosão consiste geralmente de uma ou mais substâncias ativas e aditivos, tais como: **intensificadores, surfactantes, emulsificantes, desemulsificante, solventes, solvente mútuo** (WELTON, 2005).

4.2.1 AMINAS

Muitos trabalhos têm apresentado aminas como eficientes inibidores de corrosão em metais, utilizando-se desde aminas primárias a sais de amônio quaternários com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas ou cíclicas, ou ainda, aromáticas, variando de 4 a mais de 8 átomos de carbono na cadeia (NETO *et al*, 2005).

O filme protetor formado pelas aminas possui em uma de suas extremidades moléculas hidrofílicas e na outra molécula hidrofóbicas. Estas moléculas irão se arranjar

paralelas umas às outras e perpendiculares à superfície de modo que uma barreira contínua seja formada (MIGAHED; ATTIA; HABIB, 2015).

A Patente US 3816322 (1974) relata que a combinação de aminas como piridinas, quinolinas e misturas de ambas com íons haleto (intensificadores) aumenta a eficiência de inibição graças ao efeito sinérgico dessas substâncias e que a presença de álcoois acetilênicos também contribui para potencial inibidor das aminas heterocíclicas. Esses íons haleto podem ser fornecidos por compostos como: iodeto de potássio, iodeto de sódio, iodeto de amônio, iodeto de cobre entre outros (GRIFFIN; DOLLARHIDE, 1974). A Patente US 4026807 (1977) utiliza alquinoxi-metil aminas como substâncias inibidoras de corrosão formadas a partir de reação química de uma amina, compostos acetilênicos e aldeídos sob condições de desidratação, onde a amina é gradativamente adicionada à mistura azeotrópica de formaldeído e álcool acetilênico (QUINLAN; McBRIDE, 1977). A Patente US 4026946 (1977) propõe que a essas aminas citadas na patente anterior sejam incorporadas a derivados halogenados através de reação com iodeto de potássio, brometo de sódio, entre outros, de forma que o produto da reação atuaria como inibidor de corrosão. Da mesma forma que na patente anterior seriam adicionados álcoois acetilênicos e formaldeído à mistura inibidora (QUINLAN, 1977). As Patentes US 4387041 (1983a), US 4388206 (1983b) e US 4419266 (1983c) sugerem o uso de aminas acetilênicas tal como a 3-dialquil amino-3-(fenil substituída)-prop-1-eno, 3-dialquil amino-3-fenil prop-1-eno e 3-dialquil amino-3-(1-etilfenil) prop-1-eno respectivamente formadas pelo processo de etinilação catalítica seguido de purificação onde o catalisador é um composto acetilado de cobre. A reação ocorre entre uma dialquil amina de elevada massa molecular, benzaldeído e acetileno ou dialquil amina, 2-etil hexanal e acetileno ou dialquil amina, cinamaldeído e acetileno (Figura 4.4). Essa reação pode ocorrer em baixas ou elevadas pressões e se processa em solvente no qual os reagentes sejam pelo menos parcialmente solúveis e preferencialmente o solvente deve ser volátil para facilitar a sua separação (HORT; ANDERSON; ALWANI, 1983a,b,c). Exemplos desse tipo de solvente são o metanol e o isopropanol.

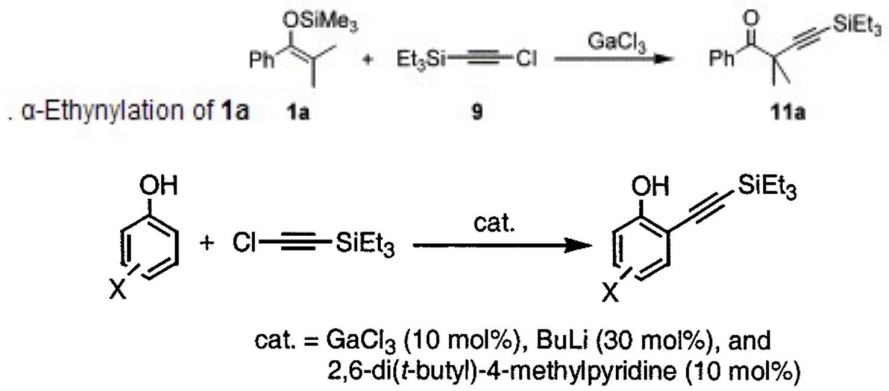

Figura 4.4: Exemplos de reações de etinilação catalítica (HORT; ANDERSON; ALWANI, 1983a).

A Patente US 4614600 (1986) sugere que a dietileno triamina, trietileno tetramina e a aminoetil etanolamina entre outras sejam usadas como inibidores de corrosão. Além disso, essa patente leva em consideração os efeitos sinérgicos quando o álcool propargílico ou óleos pesados sulfonados são adicionados à mistura inibidora (SCHILLING; BRADDON, 1986). A Patente US 5322630 (1993) apresenta um inibidor de corrosão composto por aminas com baixa toxicidade que podem conter grupos heterocíclicos e também derivados halogenados. Esse inibidor seria formado a partir da reação química de um ácido graxo com um ácido carboxílico insaturado. Constatou-se que os níveis de ecotoxicidade diminuem com a quantidade de átomos de N substituintes e que os grupos terciários são menos tóxicos que os primários (WILLIAMS *et al*, 1993).

A Patente US 4981609 (1991) apresenta o inibidor de corrosão que contém tanto grupos amino como grupos contendo enxofre na mesma molécula. A presença desses grupos na mesma molécula promove um aumento no potencial inibidor dessa substância devido à interação sinérgica entre esses dois grupos. Tióis cianoetilados ou misturas de compostos cianoetilados reagem com poliaminas cianoetiladas para formar o polímero da invenção usando-se tiuréia, tioácidos ou tiaminas como catalisadores. Essas alquil poliaminas podem ser formadas pela reação de ácidos monocarboxílicos (propiônico, valérico entre outros) com uma poli alquileno poliamina. Além disso, são empregados surfactantes, materiais oxi-alquilados que deverão ser solúveis ou dispersos na mistura inibidora. Geralmente a adição de cadeias polietoxi tendem a aumentar a solubilidade em água (THOMPSON *et al*, 1991).

As Patentes US 5792420 (1998) e US 6056896 (2000) empregam aminas aromáticas oligomerizadas de elevada massa molecular e elevado grau de aromaticidade como inibidores de corrosão. Essas aminas são provenientes do contato do produto de fundo da destilação da quinolina com oxigênio por um determinado tempo numa dada temperatura na presença de catalisadores como o cloreto de cobre. Estas aminas são misturadas com compostos de amônio quaternário, que apresentam a mesma faixa de massa molecular e mesmo grau de aromaticidade. Além dos princípios ativos, determinados aditivos são considerados fundamentais para melhorar a eficiência do inibidor. Tais como:

- Álcoois Acetilênicos
- Intensificadores
- Capturadores de sulfeto
- Solventes
- Surfactantes

Essas aminas aromáticas oligomerizadas tem menor custo de produção e são menos tóxicas que os compostos de amônio quaternário (BREZINSKI, 1998c; BREZINSKI, 2000). As aminas também podem ser utilizadas como intensificadoras de inibição de corrosão, como descrito na Patente US 20080139414 (2011), onde a hexametilenotetramina pode ser utilizada (CASSIDY; KISER; LANE, 2011).

4.2.2 COMPOSTOS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO

Muitas formulações de inibidores de corrosão (algumas já conhecidas e utilizadas a baixas temperaturas) citam um composto de amônio quaternário como um dos componentes ativos essenciais, particularmente em aplicações onde a temperatura é mais elevada (CASSIDY; LANE; KISER, 2010). Compostos de amônio quaternários apresentam uma carga positiva facilitando a formação de uma camada adsorvida sobre superfícies metálicas que apresentam regiões com cargas negativas (contendo ânions adsorvidos na superfície, por exemplo). Entretanto seu uso tem sido restrito devido a questões ambientais.

A patente US 7846879 B2 (2010) cita um fluido ácido e um composto de amônio quaternário contendo éster, denominado "*esterquat*", e métodos de seu uso. Estes compostos tem se mostrado eficientes na redução da corrosão, da formação de lamas e de emulsões. Ao contrário dos compostos de amônio quaternário com cadeias alquílicas estes

apresentam baixa toxicidade e são facilmente biodegradados em ambientes alcalinos tornando o seu uso ainda mais interessante. A patente cita dois tipos de compostos "*esterquat*" o normal e o "reverso". O primeiro refere-se a um composto no qual um nitrogênio amoniacal é ligado através do oxigênio da função éster. O termo "*esterquats* reverso" refere-se a um composto no qual um grupo de amônio quaternário é ligado através do carbono carbonílico. Ambos *esterquats*, normal e reverso, mostraram-se relativamente estáveis em baixos valores de pH, devido, a repulsão entre o átomo de nitrogênio, que apresenta carga positiva, e o carbono da carbonila. Quando expostos a maiores valores de pH (maior que 6), *esterquats* começam a se degradar rapidamente, devido ao ataque da hidroxila ao grupo de amônio quaternário. *Esterquats* normais são geralmente apropriados para uso em fluidos ácidos com um pH no intervalo de 0 a 6; *esterquats* reversos são geralmente apropriados para uso em fluidos tendo um pH próximo de 0 (CASSIDY; LANE; KISER, 2010).

Exemplo de *esterquat* normal adequado para utilização na invenção têm a fórmula geral:

$$\{R_{(4-m)}\,N^{+}.[(CH_2)_n.O.C(O)\}_p.\ R']_m\ pX^{-}$$

Onde:

R representa uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de arila, alquil amida, arilalquila, alquil hidróxi, ou uma mistura destes. Onde houver mais de um grupo R (até 3), estes podem ser iguais ou cada um pode ser diferente dos outros;

m é um número inteiro na faixa 1-3,

p é um número inteiro de pelo menos 1;

R' representa uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos alifáticos saturados ou insaturados de arila, alquil amida, arilalquila, alquil hidroxi, ou uma mistura dos mesmos;

n é um número inteiro na faixa de 1-6 e

X^- representa um contra-íon aniônico, cujos exemplos incluem, haletos, sulfatos, metassulfato ou metafosfato;

Esterquats reversos adequados para utilização na invenção têm a fórmula geral:

$$\{R_{(4-m)}\,N^{+}.[(CH_2)_n.C(O).O\}_p.\ R']_m\ .pX^{-}$$

Onde:

R representa uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de arila, alquil amida, arilalquila, alquil hidróxi, ou uma mistura destes. Onde houver mais de um grupo R (até 3), estes podem ser iguais ou cada um pode ser diferente dos outros;

m é um número inteiro na faixa 1-3,

p é um número inteiro de pelo menos pelo menos 1;

R' representa uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos alifáticos saturados ou insaturados de arila, alquil amida, arilalquila, alquil hidroxi, ou uma mistura dos mesmos;

n é um inteiro na faixa de 1-6 e

X^- representa um contra-íon aniônico, cujos exemplos incluem, um haleto, sulfato, metasulfato ou metafosfato.

O grupo R pode ainda compreender um grupo substituinte. Por exemplo, grupos substituintes adequados incluem um grupo arila (por exemplo, um grupo fenila), um grupo alcoxila (por exemplo, um grupo metoxi ou etoxi), um grupo hidroxila, um grupo ariloxila (por exemplo, um grupo fenoxi), um grupo amida, ou combinações dos mesmos.

Além disso, o grupo R inclui ainda as substituições por um grupo hidroxila, um grupo carbonila, um grupo de amida, um grupo arila, um de enxofre, ou suas combinações. Em outros casos os grupos metila em R' podem ser substituídas por grupos formila, grupos amida, ou combinações dos mesmos. Em outras situações duplas ligações de carbono-carbono dos R' podem ser substituídas por grupos epóxi.

Alguns métodos e composições consistem em combinar *esterquats* adequados com os tensoativos não-iônicos, catiônicos ou aniônicos que atuam facilitando a dispersão dos *esterquats* no fluido ácido. Surfactantes não-iônicos apropriados incluem alcoxilatos, alquilfenóis, alquilaminas etoxiladas, oleatos etoxilados, ácidos graxos etoxilados e suas combinações. Surfactantes catiônicos apropriados incluem, óxidos de alquilaminas e sais de amônio. Tensoativos aniônicos apropriados incluem, ésteres alfa-sulfonado e alquilbenzenosulfonados (CASSIDY; LANE; KISER, 2010).

Em alguns casos, tensoativos catiônicos e não-iônicos são preferidos, uma vez que os inibidores de corrosão aniônicos tendem a precipitar no fluido ácido particularmente em baixo pH. Um surfactante pode ser utilizado em concentração de 1% a 100% do volume do *esterquats*, mas é preferencial a adição na faixa de 10% a 40%.

A composição do inibidor deve combinar *esterquats* com solventes adequados que podem atuar dispersando os *esterquats* no fluido de tratamento ácido. Solventes apropriados incluem água, um álcool tal como álcool metílico, etanol, propanol, 2-etil-1-hexanol; um glicol, tais como etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, um glicol éter tal como etileno glicol monometil éter, etileno glicol monobutil éter, dietileno glicol monometil éter, dietileno glicol monobutil éter, propileno glicol monometil éter e combinações dos mesmos. O solvente pode ser utilizado de 1% até 100% do volume do *esterquat*, mas de preferência na faixa de 10% a 40%.

Nos métodos da invenção os *esterquats* são utilizados para inibir a corrosão de metais, opcionalmente, pode ser útil para combiná-los com um ou mais inibidores de corrosão tradicionais. Inibidores adequados incluem cinamaldeído, álcoois acetilênicos, tensoativos fluorados, derivados quaternários de bases nitrogenadas heterocíclicas, produtos de condensação de um composto de carbonila contendo, um composto contendo nitrogênio e um aldeído, formamidas, tensoativos, solventes e combinações desses compostos. Utilizando uma mistura de inibidores incluindo um inibidor da corrosão tradicional, pode ser útil incluir um composto contendo iodo na formulação. Quando não utilizados como parte de uma mistura, *esterquats* estão geralmente presentes no fluido de tratamento ácido em uma quantidade menor do que 5% do volume total de fluido, de preferência inferior a 3%. O *esterquat* pode ser usado no fluido de acidificação tanto para inibir a corrosão do metal quanto para inibir a formação de lodo, a porcentagem do volume necessário não é cumulativa, ou seja, mesmo quando usado para executar as duas funções, *esterquats* estarão geralmente presentes em um montante inferior a cerca de 5% do volume total de fluido ácido.

Nestas formulações o fluido ácido pode incluir ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, ou combinações dos mesmos. Exemplos de ácidos apropriados incluem ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido hidroxifluorbórico, ácido cítrico, EDTA e suas combinações. Os fluidos ácidos usados nos métodos da invenção geralmente apresentam um pH inferior a 4 (CASSIDY; LANE; KISER, 2010).

Os compostos de amônio quaternários são geralmente combinados com outros compostos de modo a fornecer um princípio ativo com poder de inibição de corrosão capaz de adsorver na superfície metálica. A patente US 5200096A (1993) apresenta um inibidor

contendo um complexo de amônio quaternário com bismuto com o intuito de suprimir o uso de compostos tóxicos como álcoois acetilênicos e compostos de antimônio. Na patente foi relatado que, para serem eficazes, inibidores de corrosão contendo complexos Bi/quaternários quando adicionados diretamente ao fluido ácido, o sistema inibidor de corrosão do ácido (ACI) deve ser cuidadosamente preparado. O sistema ACI deve conter os seguintes aditivos que são adicionados individualmente aos sistemas ácidos:

(a) composto de bismuto;
(b) composto quaternário capaz de formar um complexo com íons de Bi; e
(c) surfactante adequado ao tipo e força do ácido.

Para a maioria dos sistemas ácidos a escolha do surfactante depende da força ácida (HCl ou HCl/HF) empregada. Por exemplo, em 20% de HCl o surfactante pode ter um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) de 1 a 16. No entanto, com a redução da força do ácido, o HLB do surfactante deve tornar-se menor. Testes demonstraram que a geração *in situ* de ACI's da invenção em ambos os ácidos HCl e HCl/HF, sem Sb ou álcoois acetilênicos, são eficazes e de baixa toxicidade, tornando-as muito mais seguras que as que contém Sb. Verificou-se que o bismuto, que contêm aditivos inibidores de corrosão acima descritos, quando adicionado diretamente à solução aquosa ácida, apresenta excelente dispersão e confere proteção satisfatória a corrosão comparável com inibidor de corrosão convencional contendo compostos tóxicos de antimônio e álcool acetilênico (WILLIAMS *et al*, 1993). As concentrações dos componentes principais da formulação inibidora na solução ácida constam na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Composição das formulações inibidoras (WILLIAMS *et al*., 1993).

Componente	Faixa mais ampla (%m/m)	Faixa preferencial (%m/m)	Faixa ideal (%m/m)
Bismuto	0,1 – 4,0	0,2 – 2,0	0,4 – 1,4
Composto quaternário	0,2 – 10	0,4 – 5,0	0,4 – 2,2
Surfactante	0,1 – 25	0,1 – 5,0	0,1 – 1,5

O método da invenção fornece proteção efetiva a corrosão em alta temperatura utilizando uma associação de complexos de sal metálico combinados com aditivos de baixa toxicidade (por exemplo, surfactante quaternário, e Bi), que podem se dispersar

isoladamente em solução aquosa de ácido acético. O método oferece a vantagem operacional da adição direta e dispersão no fluido de acidificação sem a pré-formulação. Os inibidores de corrosão tradicionais com compostos acetilênicos geralmente exigem a presença de solventes e pré-mistura de pelo menos alguns dos componentes.

Na patente US 5089153A (1992) um método similar ao anterior (US 5200096A) é descrito, contudo o composto metálico utilizado é um sal de antimônio ou misturas de compostos de antimônio e adicionalmente pode -se utilizar sais de cobre. Ressalta-se que não devem ser utilizados solventes hidrocarbonetos aromáticos que podem promover a precipitação e deposição do antimônio nas tubulações metálicas e que é possível utilizar os componentes da formulação (um composto de antimônio, um sal quaternário para formar o complexo metálico e um surfactante) diretamente no fluido de acidificação (WILLIAMS *et al*, 1992).

Algumas patentes que utilizam compostos de amônio quaternário como inibidores de corrosão sugerem a utilização destes compostos juntamente com sais metálicos e/ou outros princípios ativos. Os compostos de amônio quaternário têm que ser capazes de formar complexos com os íons metálicos formados a partir dos sais em solução que recobrirão a superfície metálica protegendo-a do ataque ácido.

Na Patente US 4120654A (1978) são utilizados compostos de amônio quaternário como, por exemplo, a C-alquil piridina-N-metil cloreto quaternário, a benzoquinolina quaternária e a tiobenzoquinolina quaternária na composição do inibidor juntamente com as aminas, os álcoois acetilênicos e o formaldeído. Além disso, propõe que componentes de ácido fórmico também sejam adicionados à mistura (QUINLAN; McBRIDE, 1978). Na Patente US 3779935 (1973) utiliza-se compostos de amônio juntamente com álcoois acetilênicos, preferencialmente o álcool propargílico e/ou aminas e compostos de ácido fórmico que podem ser selecionados a partir de ésteres e aminas de ácido fórmico. Além disso, são usados surfactantes do tipo não-iônicos tais como os oleatos etoxilados. Exemplos de compostos de amônio quaternário a serem usados na invenção são: Cloreto de C-alquil-N-metil piridina, Cloreto de C-alquil-N-benzil piridina, Cloreto de N-benzil quinolina, Cloreto de N-benzil isoquinolina, tioalquil piridina entre outros (McDOUGALL; RICHARDS; LOONEY, 1973). A patente US 5002673A (1991) relata que os sais metálicos mais usados juntamente com os compostos de amônio quaternário são: sais de

bismuto, antimônio, cálcio e cobre. As aminas orgânicas nessa patente são usadas como dispersantes, incluindo aminas aromáticas, alifáticas e heterocíclicas como por exemplo aminofenol, anilina, cloroanilina entre outras (WILLIAMS; HOLIFIELD; LOONEY, 1991).

A Patente US 5591381A (1997) utiliza uma mistura de compostos de antimônio e bismuto como inibidores de corrosão juntamente com compostos de amônio quaternário e hidrocarbonetos aromáticos de elevada molhabilidade no óleo (WALKER, 1997).

A Patente US 5756004A (1998) propõe uma técnica de produção de compostos de amônio quaternário com menor custo que as já existentes. A patente relata que quanto maior o grau de aromaticidade e/ou a massa molecular de composto de amônio quaternário, maior será a sua eficiência como inbidor. Esta técnica pode ser exemplificada através da reação entre a quinolina com o clorometil naftaleno formando um composto de amônio quaternário com quatro anéis aromáticos. Quando a quinolina reage com a acridina (Figura 4.5) forma um composto de amônio quaternário com 5 anéis aromáticos, o qual apresenta maior poder de inibição.

Na invenção, o composto de amônio quaternário é preparado a partir do contato de resíduos provenientes da destilação farmacêutica da quinolina com oxigênio por tempo e temperatura suficiente para formar aminas aromáticas oligomerizadas em presença de catalisadores. Em seguida, essas aminas são reagidas com benzohaletos em temperatura e tempo suficiente para formar o composto de amônio quaternário (BREZINSKI, 1998b).

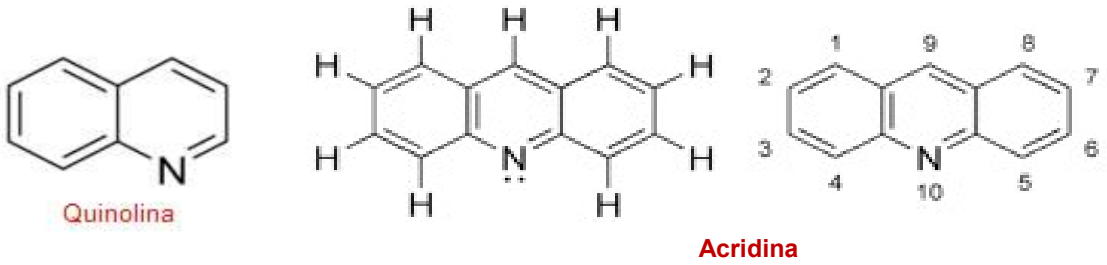

Figura 4.5: Moléculas de quinolina e acridina.

A Patente US 5763368 (1998) apresenta um inibidor de corrosão com pelo menos um composto de amônio quaternário e um intensificador de inibição. O intensificador contém um ou mais ácidos orgânicos ou sais incluindo ácidos carboxílicos alifáticos como, por exemplo,

resinas ácidas, mistura de sais e ácidos entre outros além de álcoois acetilênicos como o álcool propargílico (BREZINSKI, 1998a).

A Patente US 5441929 (1995) apresenta inibidores tanto para ligas de ferro como para ligas de titânio. A formulação inibidora contém um ou mais redutores químicos juntamente com uma fonte de íons molibdato tal como molibdato de sódio. Esses compostos redutores podem ser álcoois insaturados, componentes carbonilados, compostos de amônio quaternário, nitrogênios quaternários heterocíclicos entre outros (WALKER, 1995).

4.2.3 COMPOSTOS DE ENXOFRE

Os átomos de enxofre são considerados centros ativos no processo de adsorção na superfície do metal mesmo quando a molécula possui grupamentos contendo nitrogênio e oxigênio. Isso ocorre porque o enxofre é considerado uma base mole e o ferro metálico é considerado um ácido mole enquanto que o nitrogênio e o oxigênio são classificados como bases duras.

No processo de adsorção o inibidor introduz cargas negativas no metal, que segundo o princípio da eletroneutralidade, tenderá a manter o seu estado de oxidação próximo de zero através de dois processos: retrodoação de elétrons para o átomo de enxofre ou redistribuição de cargas no metal. Como o enxofre possui orbitais “d” compatíveis com os orbitais “d” do ferro metálico, a retrodoação de elétrons é favorecida ficando uma menor quantidade de carga residual no metal. Essa carga residual seria encaminhada para as áreas catódicas onde ocorrem as reações de redução. Dessa forma, quanto menor for a quantidade de carga residual nas áreas catódicas, menor será a velocidade das reações de redução nessas regiões e conseqüentemente haverá uma menor taxa de corrosão.

Entretanto, tanto o átomo de oxigênio como o de nitrogênio não possuem orbitais “d” compatíveis com o metal de forma que a única possibilidade é a redistribuição de cargas no metal. Com isso, haverá uma maior densidade de carga residual nas regiões catódicas que acelerarão as reações de redução e, por consequência as taxas de corrosão. Embora sejam eficientes no processo de inibição, estes compostos podem se decompor em determinadas condições formando ácido sulfídrico que fragiliza o metal pela penetração do hidrogênio (CARDOSO, 2005).

Na Patente US 7216710 (2007) o inibidor é formado a partir de uma reação química entre componentes derivados de tióis e aldeídos formando tioacetais. Exemplo desses compostos são: Tiosorbitol, tioetanol, dimercapto acetato, tioglicolato de monoetanolamina, ácido tioglicólico entre outros. Podem também estar presentes na mistura inibidora compostos de amônio quaternário, álcoois acetilênicos e surfactantes compatíveis com a mistura inibidora (WELTON; CASSIDY, 2007).

Algumas patentes citam que as tioureias possuem um efeito sinérgico quando combinadas com aminas. A Patente US 4180469 (1979) apresenta uma mistura inibidora composta por um sal sulfonado preferencialmente o cloreto de trifenil sulfônio, ditiocarbamato, preferencialmente bezil-N-metil ditiocarbamato, surfactantes não-iônicos como álcoois secundários etoxilados e o nonil fenol etoxilado. Outros inibidores podem ser misturados como o álcool propargílico, o tiocianato de amônio, o benzotiazol mercapto entre outros (WATSON, 1997).

A Patente US 5853619A (1998) cita que a mistura inibidora composta por um ácido mercaptocarboxílico e por um dialquil / ácido graxo / ácido carboxílico não é tão agressiva ao meio ambiente quanto as compostas por aminas e outros compostos nitrogenados. Os ácidos mercaptocarboxílicos usados preferencialmente são o ácido mercaptoacético e o ácido beta-mercaptopropiônico. O dialquil / ácido graxo / ácido carboxílico é preparado pela reação de uma amina graxa com um ácido carboxílico insaturado ou pela reação de um ácido graxo com uma amina para formar uma amida ou uma imidazolina que em seguida é reagida com um ácido carboxílico insaturado. Esse produto final não deverá conter aminas primárias nem secundárias (WATSON; GARCIA, 1998).

A Patente WO2007007025A1 (2007) se baseia na eficiência de inbidores como ácidos carboxílicos alfa, beta insaturados e seus derivados. Na composição do inibidor de corrosão podem também ser incluídos agentes sintéticos de coagulação, agentes naturais de coagulação, agentes surfactantes de coagulação, nitrogênio, dióxido de carbono, agentes controladores de íons, álcoois acetilênicos, compostos ativadores como o iodeto de cobre, um ou mais compostos de amônio quaternário e hidrocarbonetos além de solventes como dimetilformamida, propileno glicol entre outros capazes de solubilizar os compostos e ao mesmo tempo ser solúveis em água (WELTON; CASSIDY; CURTIS, 2007).

4.2.4 ALDEÍDOS

Os aldeídos podem ser utilizados na composição do fluido de acidificação com o propósito de reduzir o ataque corrosivo do ácido. A patente US 4734259A (1988) relata o uso de misturas de aldeídos alfa, beta insaturados e agentes tensoativos como inibidores de corrosão. Exemplos de aldeídos alfa, beta insaturados incluem cinamaldeído e alguns de seus derivados (FRENIER; GROWCOCK, 1988).

É relatado na patente US 6399547 (2002) o uso de cinamaldeído e seus derivados juntamente com aldeído alifático. Os ácidos utilizados na composição do fluido incluem ácidos minerais como HCl, HF e misturas deles, ou ácidos orgânicos como acético, fórmico e misturas destes. Na composição do fluido entram aditivos como tensoativos, inibidores de corrosão, agentes quelantes, agentes de modificação da viscosidade e de pH.

A composição do inibidor de corrosão compreende dois grupos de compostos um aldeído alifático tendo 1-10 átomos de carbono e um aldeído aromático tendo 7-20 átomos de carbono. No primeiro grupo o aldeído alifático preferencialmente deve ser ácido glioxílico ou glioxal e suas misturas. O formaldeído é um exemplo adequado para este fim. Dentro do grupo de aldeídos aromáticos estão o cinamaldeído e seus derivados. Sendo que o composto aromático pode ser constituído da mistura de isômeros onde o t-cinamaldeído está presente em 50% em peso. A composição deve conter pelo menos um aldeído alifático e um aromático porém mais de um componente de cada grupo pode estar presente na composição inclusive aldeídos com cadeias que não se enquadram nestas especificações.

O cinamaldeído utilizado pode ser substituído como por exemplo:

dicinamaldeído;
p-hidroxicinamaldeído;
p-metilcinamaldeído;
p-etilcinamaldeído;
p-metoxicinamaldeído;
p-dimetilaminocinamaldeído;
p-dietilaminocinamaldeído;
p-nitrocinamaldeído;
o-nitrocinamaldeído;
4-(3-propenal)cinamaldeído;
p-sodio sulfocinamaldeído ;
p-trimetilamônio cinamaldeído sulfato;
p-trimetilamônio cinamaldeído o-metilsulfato;

p-tiocianocinamaldeído ;
p-(S-acetil)tiocinamaldeído ;
p-(S-N,N-dimetilcarbamoltio)cinamaldeído;
p-clorocinamaldeído ;
alfa-metilcinamaldeído ;
beta-metilcinamaldeído ;
alfa-clorocinamaldeído ;
alfa-bromocinamaldeído ;
alfa-butilcinamaldeído ;
alfa-amilcinamaldeído ;
alfa-hexilcinamaldeído ;
alfa-bromo-p-cianocinamaldeído ;
alfa-etil-p-metilcinamaldeído ;
p-metil-alfa-pentilcinamaldeído .

Esta composição do inibidor de corrosão, que pode opcionalmente incluir outros aditivos, é combinada com a solução aquosa ácida para formar o fluido utilizado na acidificação e matendo-se eficiente em temperaturas até 275ºF (135ºC). Os aditivos utilizados incluem um composto de amônio quaternário aromático, álcoois acetilênicos, solventes aromáticos, e diversos tensoativos aniônicos, anfotéricos e misturas de tensoativos não iônicos (FRENIER; HILL, 2002).

4.2.5 SAIS IONIZÁVEIS

Um dos problemas encontrados no uso de sais ionizáveis é a sua incompatibilidade com os compostos orgânicos utilizados em formulações de inibidores de corrosão tradicionais. Esse problema é minimizado com o uso dos chamados “intensificadores externos”. A patente WO 2008/077005 (2008) descreve a composição de inibidores de corrosão contendo alguns compostos tradicionalmente utilizados, tais como surfactantes, álcoois acetilênicos, amônio quaternários, aldeídos insaturados e aminas, juntamente com sais de iodo. O sal de iodo é utilizado numa faixa de 0,5 a 20% em massa solubilizado em solventes orgânicos. O sal é selecionado empiricamente com base na sua porção catiônica. Alguns exemplos desses sais incluem iodetos de: lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio, tetrabutilamônio, tetrapentilamônio, tetrahexilamônio, tetraheptilamônio, tetrafenilamônio, feniltrimetilamônio, e (etil)trifenilfosfônio. Os solventes orgânicos utilizados incluem metanol, etanol, isopropanol, iso-butanol, n-butanol, tert-butanol, acetonitrila, N,N-dimetil formamida, formamida e acetona (MALWITZ, 2008).

CAPÍTULO V
MODELAGEM MOLECULAR

Como o nome indica, a modelagem molecular é baseada em modelos. Para que se possa usá-la corretamente é fundamental que se entenda o que é um “modelo”. Um modelo representa uma construção conceitual que proporciona uma maneira simples de descrever e prever resultados científicos. Modelos podem ser descrições matemáticas simples ou representações espaciais formuladas sem nenhuma fundamentação matemática. Modelos são muito úteis porque permitem a previsão e compreensão de fenômenos complexos sem o trabalho de realizar as manipulações matemáticas complexas ditadas por uma teoria rigorosa (YOUNG, 2001).

A modelagem molecular, ou química computacional, pode ser usada de diferentes maneiras. Pode ser desenvolvido um modelo para um composto ainda não sintetizado em laboratório, o que geraria uma economia de tempo e recursos, é possível também compreender mais detalhadamente sistemas onde suas propriedades não podem ser obtidas experimentalmente com facilidade, simular os efeitos de um meio, como solventes, sobre moléculas, enfim, uma diversidade de informações úteis pode ser gerada quando um modelo adequado é empregado (YOUNG, 2001).

A contínua evolução dos computadores aliada a implementação dos métodos teóricos, que serão abordados com mais detalhes ao longo deste capítulo, possibilitou a descrição de sistemas complexos com relativa precisão. Os métodos teóricos podem ser divididos em métodos clássicos ou métodos quânticos. A abordagem clássica ou quântica é dependente do tipo de problema a ser investigado, e caso necessário pode-se empregá-los conjuntamente em métodos híbridos ou sequenciais (MORGON; COUTINHO, 2007). A energia, por exemplo, pode ter uma abordagem diferente dependendo do método utilizado. Na formulação de uma representação matemática de moléculas é necessário a definição de um sistema de referência com Energia igual a Zero. Este Zero de energia é diferenciado dependendo do tipo de aproximação que é empregada. Nos métodos DFT (*Density Functional Theory*) ou *ab initio*, por exemplo, zero de energia significaria elétrons a uma distância infinita do núcleo de um átomo. Em alguns métodos semi empíricos corresponderia a energia da camada de valência com seus elétrons removidos, gerando íons a uma

distância infinita dos elétrons. Uns poucos métodos de mecânica molecular utilizam o estado fundamental como um zero de energia, mas em outros métodos este valor na realidade é arbitrário. Obter a energia em cálculos computacionais com maior precisão é possível comparando-se valores de energia relativos e subtraindo da energia total de um sistema, os valores de energia individuais de outros cálculos (YOUNG, 2001).

A teoria em que se baseia o estudo da estrutura microscópica de moléculas e sólidos é a teoria quântica. Esta teoria fundamenta-se em um conjunto de postulados estabelecidos e testados por meio de fatos experimentais (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). As propriedades de materiais tem sido determinadas pelas interações eletrônicas e nucleares que ocorrem em nível molecular, e a descrição destas interações requer o emprego da mecânica quântica (MATTSSON *et al*, 2005). A mecânica quântica teve seu início com a elaboração da equação de Schrodinger em 1926, que apesar de não possuir solução analítica para átomos não hidrogenóides (átomos contendo um único elétron) possibilitou o desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade (TFD ou DFT).

5.1 MÉTODOS QUÂNTICOS

Os métodos quânticos foram desenvolvidos a partir da equação desenvolvida em 1926 por Erwin Schrödinger. A equação 5.1 descreve o caráter ondulatório das partículas na forma independente do tempo (KOHN, 1999).

$$\hat{H}\,\psi(\vec{r},\vec{R}) = E_t\,\psi(\vec{r},\vec{R}) \qquad (5.1)$$

Onde H é o operador hamiltoniano, E_t é a energia total do sistema, R e r simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

Esta equação se baseia na função de onda $\Psi(r,t)$, como uma função matemática que fornece a propriedade energia de um sistema físico empregando-se um operador apropriado, chamado hamiltoniano (H) (CRUZ, 2008). Se H tiver dependência explícita do tempo, em geral, não é possível obter uma solução para a equação de Schrödinger devendo-se usar métodos aproximados (VIANNA, 2004).

A equação de Schrödinger é uma equação de autovalor, onde E e $\Psi(r)$ representam o autovalor e a autofunção, respectivamente, do operador hamiltoniano H e seus valores

dependerão do sistema especificado e da escolha de um dado potencial V(x,y,z) (CRUZ, 2008; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

O objetivo principal da maioria das aproximações quânticas é a solução aproximada da equação de Schrödinger, já que para sistemas com mais de um elétron surge um termo referente a interação elétron-elétron que não possui solução direta. A primeira destas aproximações foi proposta por Born e Oppenheimer onde a função de onda total $\Psi(R,r)$ foi descrita como um produto de duas funções, devido as diferenças significativas entre a massa e o movimento de elétrons e núcleo (Equação 5.2).

$$\Psi(R,r) = \Psi_{elet}(R,r).\varphi(R) \qquad (5.2)$$

Onde $\Psi_{elet}(R,r)$, descreve a parte eletrônica, e $\varphi(R)$ o movimento dos núcleos.

Apesar da aproximação de Born Oppenheimer simplificar a resolução da equação pela separação de núcleo e elétrons, a descrição analítica para elétrons que se correlacionam é, ainda, impossível de ser calculada devido as interações que ocorrem no movimento de elétrons que não são independentes (FONSECA, 2013).

5.1.1 MÉTODOS *ab initio*

O termo *ab initio* tem sua origem no latim e significa “do início”. Desta forma foram nomeados os métodos originados diretamente de princípios teóricos sem inclusão de dados experimentais. Este é um método de cálculo quântico com aproximações (YOUNG, 2001).

A aproximação de Hartree-Fock propõe a resolução da complicada função de onda de N-elétrons, substituindo-se por um produto antissimetrizado de N funções de um elétron. Este produto é usualmente referido como Determinante de Slater (CRUZ, 2008). A Teoria do Orbital Molecular é uma extensão das ideias de Bohr onde existe uma função de estado para cada elétron e a composição destas, forma a função de estado total dos N elétrons. A função de estado total do sistema de N-elétrons é construída como um produto anti-simétrico dos Spin-orbitais, de maneira a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). O princípio de exclusão de Pauli é um princípio da mecânica quântica formulado por Wolfgang Pauli em 1925. Ele afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Os férmions são partículas que exibem

estados totalmente antissimétricos, possuem spin semi-inteiro, como os elétrons, por exemplo.

As funções de um elétron são chamadas de orbitais de spin, compostas por uma parte espacial e uma parte spin. Estas funções são ortonormais e os orbitais de spin possuem a interpretação física na qual representa a $|\chi(\vec{x})|^2$ probabilidade de encontrar um elétron com um dado spin σ dentro de um elemento de volume dr (CRUZ, 2008).

5.1.2 MÉTODOS SEMI EMPÍRICOS

Os métodos semi-empíricos se distinguem dos *ab initio* por possuírem aproximações e utilizarem alguns parâmetros empíricos. Nas aproximações usadas, somente os elétrons da camada de valência são considerados no cálculo da energia do sistema, sendo representados por uma base mínima. Já os elétrons das camadas internas são tratados por meio de um potencial efetivo não polarizado. Muitas integrais são desprezadas durante o cálculo da energia ou são tratadas conforme a aproximação utilizada. Alguns dos termos da hamiltoniana são parametrizados a partir de dados experimentais. A principal vantagem dos métodos semi-empíricos, em relação aos métodos *ab initio*, é o menor custo (tempo) computacional em seus cálculos.

5.1.3 MÉTODOS DFT

Um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos criado por Thomas (1927) e Fermi (1927), onde a aproximação foi baseada apenas na densidade eletrônica, possibilitou o que posteriormente foi conhecido como Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O formalismo desta teoria, entretanto ocorreu apenas em 1964 quando Hohenberg e Kohn (1964), descreveram a distribuição de carga em uma molécula empregando a densidade eletrônica $\rho(r)$ (MORGON; CUSTODIO, 1995).

A teoria DFT permite descrever as propriedades do estado fundamental em termos da densidade eletrônica do estado fundamental. Descrever o sistema em termos da densidade eletrônica simplifica consideravelmente o problema, pois a densidade eletrônica é função apenas de uma variável espacial enquanto que a função de onda depende das coordenadas espaciais de todos os elétrons do sistema (FONSECA, 2013). Independente

da forma como o método do funcional de densidade está sendo apresentado, em termos genéricos pode-se representá-lo por dois postulados básicos:

(1) A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica - $\rho(r)$, e

(2) A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $\nu(r)$, pode ser escrita pela Equação 5.3.

$$E\nu[\rho(r)] = \int \nu(r)\rho(r)dr + F[\rho] \tag{5.3}$$

onde *F* é denominado de funcional universal de ρ, que independe do potencial externo $\nu(r)$.

Apesar da teoria DFT ser exata, não se conhece a expressão analítica da função de densidade eletrônica ρ. Uma alternativa encontrada para sua obtenção, é utilizar as equações de Hartree-Fock e través de um processo de auto consistência determinar qual a melhor função ρ que minimizaria a energia total do sistema (MORGON; CUSTODIO, 1995).

Em DFT os sistemas com muitos elétrons são tratados como sistemas de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial efetivo, que replicam a densidade eletrônica do sistema real com interações. Neste esquema simplificado, existem várias formas de modelar o potencial médio a que cada elétron está sujeito. A aproximação mais simples é a aproximação de densidade local (LSDA) baseada na premissa de que o sistema de elétrons pode ser representado por um gás uniforme de elétrons com a mesma densidade eletrônica do sistema real. A aproximação LSDA permite descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de muitos sistemas, entre os quais, sistemas de elétrons quase livres (metais), semicondutores covalentes e sólidos iônicos, dentro de uma margem de erro aceitável relativamente aos resultados experimentais. A extensão natural da aproximação LSDA é a aproximação de gradiente generalizado (GGA) na qual é admitido que o potencial efetivo, a que cada elétron está sujeito, depende não só da densidade local, mas também do gradiente da densidade. A aproximação GGA melhora significativamente o poder descritivo dos cálculos DFT relativamente as propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas não homogêneos como por exemplo, ligas com metais de transição.

5.2 MODELOS DE ADSORÇÃO EM AGLOMERADOS DE FERRO

Nas últimas décadas tem ocorrido enorme progresso na caracterização de espécies orgânicas quimissorvidas em superfícies metálicas, principalmente no desenvolvimento de métodos e modelos dentro das ciências de superfície. Contudo, existe pouco avanço no entendimento de como os orbitais de uma superfície metálica controlam as reações de quimissorção moleculares. A maior parte dos trabalhos não apresenta o caráter dos orbitais envolvidos (CRUZ, 2008). Outra questão importante, está na mimetização da interação entre estruturas moleculares e superfície metálicas mais complexas, como por exemplo a do aço carbono, visto que não há uma definição na literatura quanto ao modelo teórico mais adequado para descrever a superfície de um aço. Entretanto, é constatado um aumento contínuo no estudo teórico de possíveis modelos de inibidores de corrosão para diferentes superfícies metálicas.

Realizando uma busca de artigos em "título, resumo, palavras-chave", contendo os termos "inibidores de corrosão" e "DFT" observa-se que a maior parte das publicações se concentra a partir de 2010 (SCOPUS, 2017; SCIENCE DIRECT, 2017), conforme mostra o gráfico da Figura 5.1. No parágrafo a seguir, um resumo dos principais trabalhos contendo modelos teóricos em nível mecânico-quântico aplicados ao estudo da corrosão de superfícies metálicas é apresentado.

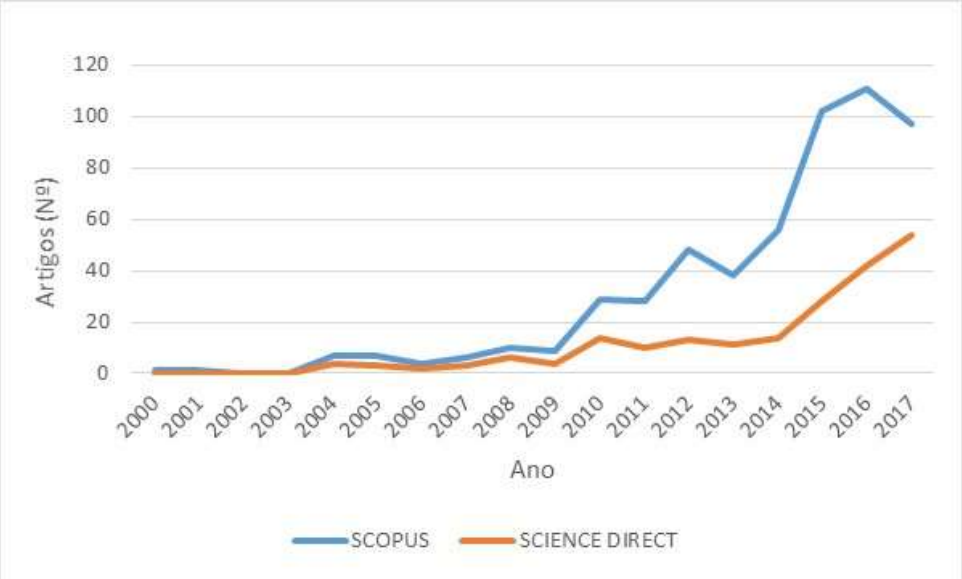

Figura 5.1: Resultados das buscas nas bases Scopus e Science Direct por artigos contendo inibidores de corrosão e cálculos DFT.

Mousavi, Mohammadalizadeh, Khosravan (2011) empregaram métodos mecânico-quânticos (DFT) fazendo uso do funcional B3LYP para investigar a eficiência de inibidores da família dos imidazois (imidazol, 4-metil imidazol, 2-hexil imidazol, 2-hidroxi imidazol, 4-hidroxi imidazol, 2-metil imidazol, 4-metil-5-hidroximetil imidazol, e 2-metil-5-nitril imidazol) sobre a superfície do aço. Em tal estudo, um modelo de aglomerado de ferro com doze átomos (Fe_{12}) contendo átomos de carbono posicionados nos interstícios, foi utilizado para representar a superfície do aço exposta para interagir com os imidazois. Os elétrons dos átomos das moléculas dos inibidores foram descritos com o conjunto base 6-31++G(d,p), enquanto que do aglomerado metálico, com o pseudopotencial LANL1MB. Por meio da obtenção das energias de adsorção das moléculas adsorvidas no aglomerado de ferro e de parâmetros geométricos e eletrônicos das espécies isoladas, Mousavi, Mohammadalizadeh, Khosravan (2011) obteve boa correlação com dados experimentais relativos a eficiência das espécies com possível potencial de inibição de corrosão testadas. Assim, segundo Mousavi, tal modelo utilizado poderia ser futuramente empregado para predição de eficiência de inibidores ainda não avaliados experimentalmente, o que reduziria custos e tempo para o desenvolvimento de um inibidor.

Roque *et al*. (2008) estudaram a adsorção de benzimidazois protonados e neutros em um aglomerado contendo 13 átomos de ferro (Fe_{13}) dispostos em duas camadas. Os resultados do modelo mecânico quântico indicam que há adsorção pelos nitrogênios, sendo na espécie protonada, pelos nitrogênios e carbonos (Figura 5.2) na superfície metálica.

Um modelo (Figura 5.3) com aglomerados de ferro (Fe_n) variando de 1 a 14 átomos (n = 1, 4, 9 e 14), foi utilizado para avaliar α-diiminas como ativos para recobrimento da superfície de aços. Neste modelo foi empregado cálculo em nível DFT com a metodologia BPW91/6-311G** para moléculas orgânicas e BPW91/LANL2DZ para o aglomerado de ferro. Os resultados indicam adsorção pela parte polar das moléculas, preferencialmente pelos heteroátomos (CAMACHO *et al*, 2010).

Montiel *et al*. (2011) utilizaram os funcionais BLYP e BPW91 com o conjunto base 6-311+G** para otimizar e calcular a energia de adsorção do composto furano sobre a superfície de aglomerados de ferro (Fe_n) contendo de 1 a 7 átomos (n=1-7). Os resultados obtidos para os dois métodos foram comparados com distâncias de ligação experimentais O-C, C=C, C-C, C-H, sendo que, o método BPW91/6-311+G** apresentou melhor

concordância com os dados experimentais. Os resultados apontam múltiplas ligações entre o furano e os aglomerados de ferro, porém ocorrendo preferencialmente com átomos de carbono e não de oxigênio.

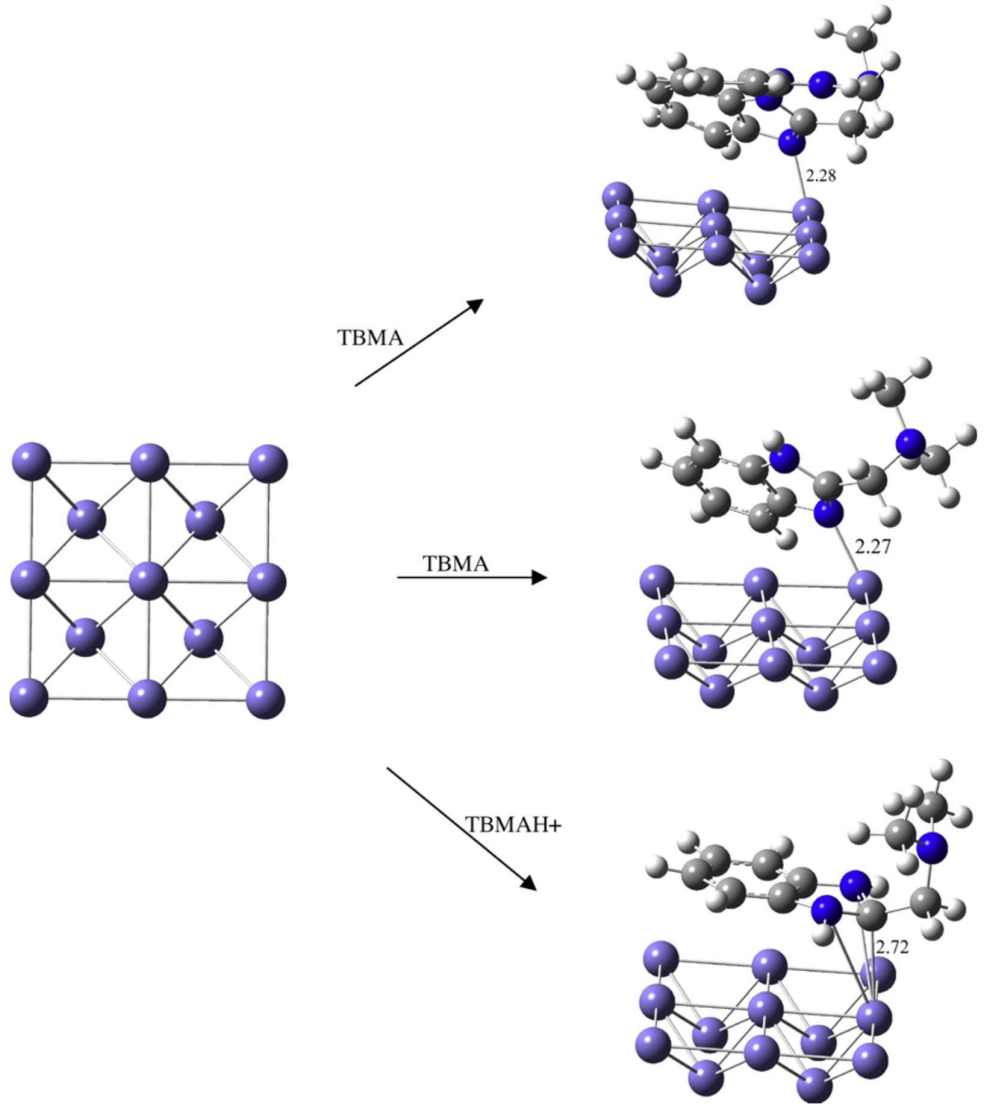

Figura 5.2: Representação da superfície metálica com benzimidazois adsorvidos (ROQUE *et al*, 2008).

Behzadi *et al* (2015) também utilizaram complexos contendo apenas um átomo de ferro com moléculas orgânicas da família da pirazinas nas suas formas protonadas e não protonadas. O uso de moléculas protonadas visa levar em consideração o ambiente fortemente ácido no qual geralmente esses inibidores são empregados. Behzadi empregou a metodologia B3LYP/6-311++G** nas estruturas calculadas. Parâmetros eletrônicos para os orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest*

unoccupied molecular orbital) das moléculas protonadas, e não protonadas, mostraram boa concordância com a eficiência de inibição observada experimentalmente.

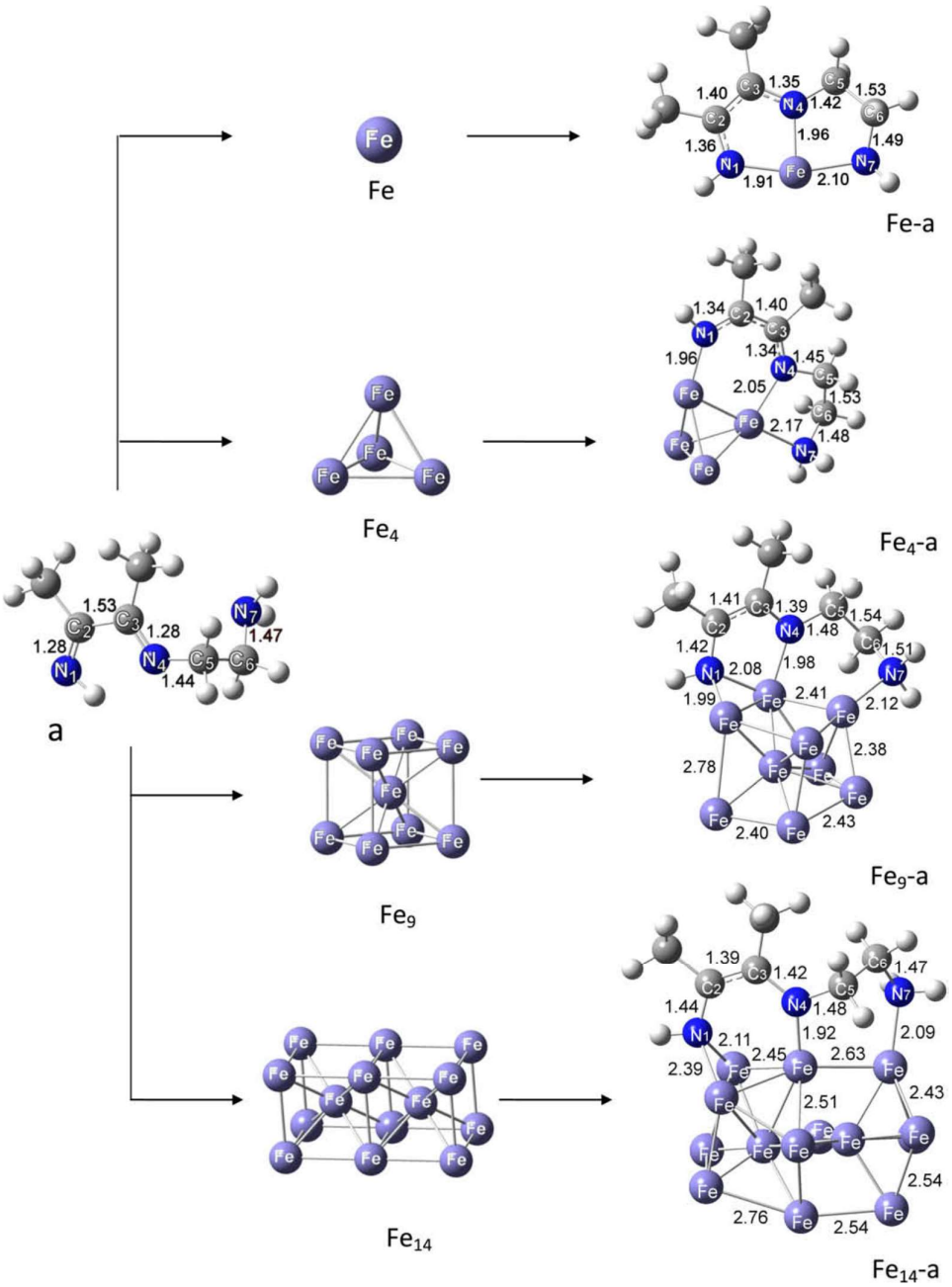

Figura 5.3: Representação de aglomerados de ferro com iminas adsorvidas (CAMACHO *et al*, 2010).

Diversos estudos mecânico-quânticos similares (OBOT; GASEM, 2014; MESSALI *et al*, 2017; GUPTA *et al*, 2017) correlacionaram a eficiência de inibição de corrosão com as energias obtidas de HOMO e LUMO, e do "*gap*" de energia entre eles, aliados a outros parâmetros de cálculo, para uma série de estruturas moleculares. O valor de energia de

HOMO é um bom indicador da tendência de uma determinada molécula em doar densidade eletrônica, isto é, de sua basicidade de Lewis. Assim, quanto maior for E_{HOMO}, maior será a tendência para doação de densidade eletrônica de uma determinada molécula para outras, ou mesmo para uma superfície metálica. Já o E_{LUMO} é um indicador de acidez de Lewis, ou seja, quanto mais baixa for a energia deste orbital, maior é a tendência da molécula em receber densidade eletrônica.

A diferença entre as energias de HOMO e LUMO, ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), é geralmente correlacionada com a eficiência de inibição. De uma forma geral, quanto menor é ΔE, maior é a eficiência do inibidor. Estes resultados se baseiam na ideia de que moléculas orgânicas testadas como inibidores de corrosão, para serem eficientes, devem doar densidade eletrônica para orbitais vazios do metal na superfície do aço e também devem receber elétrons livres oriundos dos átomos metálicos. Outro parâmetro também correlacionado com eficiência de inibição é a maciez global (*global softness*). De uma maneira geral é visto que, quanto maior a maciez de uma espécie molecular maior a sua eficiência anticorrosiva. Pode-se citar como os principais parâmetros de cálculo vistos na literatura relacionados a eficiência de inibição da corrosão: o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), eletronegatividade (χ), e dureza (η). Esses parâmetros são obtidos de acordo com as equações 5.4 a 5.7.

$$I = - E_{HOMO} \tag{5.4}$$

$$A = - E_{LUMO} \tag{5.5}$$

$$\chi = (I + A)/2 \tag{5.6}$$

$$\eta = (I - A)/2 \tag{5.7}$$

A maciez (σ) pode ser obtida calculando-se o inverso da dureza. Segundo Duarte (2001), os métodos DFT podem fornecer uma descrição da estrutura de átomos, moléculas, clusters, superfícies e sólidos, bem como conceitos como potencial químico, maciez, dureza e índice de reatividade os quais podem ser formalmente definidos, possibilitando a compreensão de fenômenos físico-químicos.

Embora as descrições e parâmetros obtidos com os cálculos mecânico quânticos possam ser extremamente úteis e apresentarem boa correlação com dados experimentais, há duas limitações no modelo de Behzadi *et al*. (2015) a primeira diz respeito aos cálculos DFT com moléculas orgânicas isoladas. A obtenção dos parâmetros energéticos por si só, não elucida se uma molécula orgânica qualquer pode ser empregada como inibidor de corrosão, dificultando a predição do seu potencial anticorrosivo. Todos os estudos apresentaram apenas uma boa correlação entre moléculas de uma mesma família com resultados de eficiência obtidos para um determinado material. Entretanto é conhecido que a corrosão varia com o meio (tipo de ácido empregado nos experimentos nem sempre é o mesmo), material (os aços empregados nos estudos são distintos entre si) e outras variáveis com tempo e temperatura. Visto que não há uma uniformidade nestes experimentos para obtenção da eficiência dos inibidores, o inibidor mais eficiente de um estudo pode ser o menos eficiente em outro meio e condição experimental o que invalidaria o modelo quântico para esta nova condição. A segunda limitação está na representação da superfície metálica, dificuldade encontrada por todos os pesquisadores teóricos. Neste modelo especificamente (BEHZADI *et al*, 2015) é utilizado apenas um átomo de ferro que é complexado com o inibidor, e portanto, não representa de forma alguma a interação da molécula orgânica com uma superfície metálica. A maior parte dos trabalhos que correlacionam resultados experimentais e teóricos sobre corrosão e efciência de inibidores, até o presente momento, tem utilizado este mesmo tipo de modelo, moléculas orgânicas isoladas sem interação com superfícies.

A literatura mostra um número muito reduzido de trabalhos contendo aglomerados de ferro dopados com aplicação em corrosão metálica, se comparado com a importância do fenômeno em questão. Dentre os poucos estudos encontrados, pode-se citar o aglomerado de cobre dopado com níquel ou estanho desenvolvido por Dong *et al*. (2012). Neste estudo, foi constatado que os elementos dopantes exibem cargas de Mulliken positivas e doam densidade eletrônica para o cobre. Isto possibilitaria uma formação de uma camada de óxido na superfície que pode resultar em uma proteção da mesma, prevenindo a difusão de íons corrosivos no substrato metálico. Outra conclusão deste trabalho é que aglomerados bimetálicos são mais estáveis que monometálicos e a presença de átomos dopantes pode afetar a atividade química do aglomerado, induzindo a formação de sítios ativos.

CAPÍTULO VI

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada no desenvolvimento da tese é apresentada no diagrama de blocos da Figura 6.1.

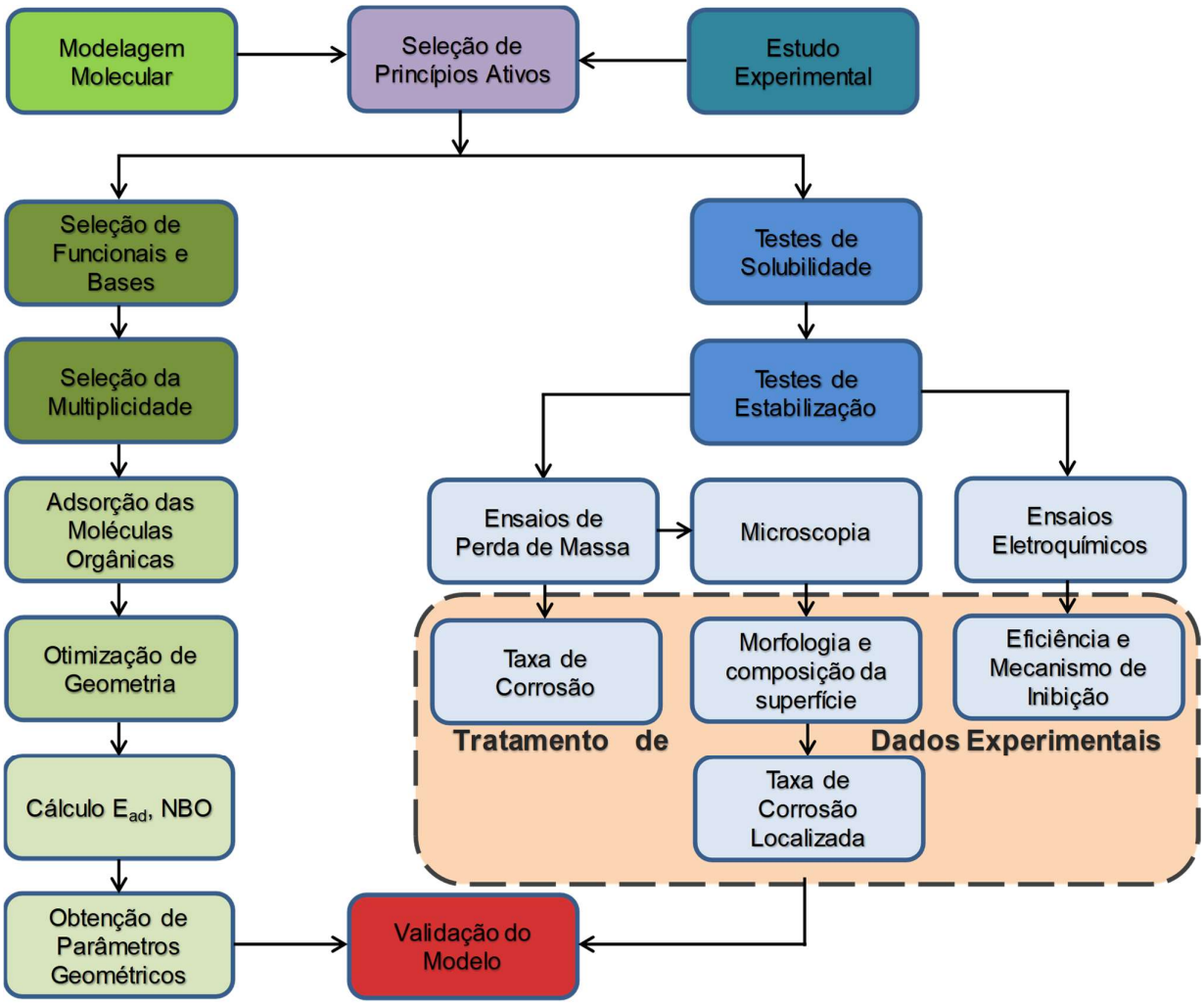

Figura 6.1: Diagrama de blocos das etapas da metodologia experimental.

Algumas moléculas orgânicas com potencial de aplicação como inibidores de adsorção já descritas na literatura, de patentes principalmente, foram utilizadas como base para o desenvolvimento de novos inibidores. Uma metodologia experimental empregando matrizes contendo os princípios ativos foi utilizada para reduzir o número de experimentos e obter de maneira mais rápida e eficiente uma blenda estável para novas formulações inibidoras. Os testes em laboratório foram executados em duas instituições, na Escola de Química/UFRJ, e, Laboratório H_2S, CO_2 e Corrosividade (LH2S) no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). A modelagem computacional dos princípios ativos das formulações inibidoras foi realizada no Laboratório de Computação da UERJ. Na UFRJ foram formulados os inibidores, e submetidos aos ensaios de acidificação em temperaturas na faixa de 60°C a 120°C em meio aquoso contendo ácidos orgânicos, após seleção, alguns materiais foram enviados ao INT para obtenção da taxa de penetração. As imagens dos materiais foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT) no CETEM. Os inibidores com eficiência acima de 90% foram enviados ao INT para avaliação de corrosão localizada, e após obtidos os resultados, os inibidores foram classificados de acordo com os critérios pré definidos e comparados com os resultados do modelo computacional.

6.1. CRITÉRIOS ESTABELECIDOS PARA OS ENSAIOS DE ACIDIFICAÇÃO

Os ensaios para fluidos de acidificação foram conduzidos de modo a reproduzir as condições ambientais do campo. As principais variáveis selecionadas para estudo foram: Tempo de imersão = 24 horas; Regime do sistema = Estático; Relação volume de fluido ácido/área de corpo de prova = 15mL/cm^2; Pressão inicial = 1 atm (~14,7 psi); Temperatura variável na faixa de 60 a 120°C.

O tempo de imersão visa reproduzir o tempo de residência do fluido ácido no poço, geralmente este não pode ser longo devido a alta corrosividade do meio. Nos ensaios em alta temperatura há uma limitação em relação a pressão do sistema, uma vez que as células de acidificação não suportam pressões muito elevadas aumentando o risco de vazamentos, portanto a pressão inicial do sistema não é igual a pressão final. Outra variável importante é a relação volume de fluido/área superficial do material que quando é reduzida aumenta a corrosão por medida de área superficial devido a menor disponibilidade de inibidor, e consequentemente se reduz a concentração de princípio ativo por área do corpo de prova dos materiais. Em todas as variáveis foram selecionadas as condições que favorecem o

aumento da corrosão para propor formulações inibidoras com potencial aplicação em poços de petróleo profundos e ultra profundos.

6.2. ETAPAS DA MONTAGEM DOS ENSAIOS DE ACIDIFICAÇÃO

As etapas do procedimento empregado para cálculo da taxa de corrosão, conforme as normas de referência, encontram-se descritas na Figura 6.2.

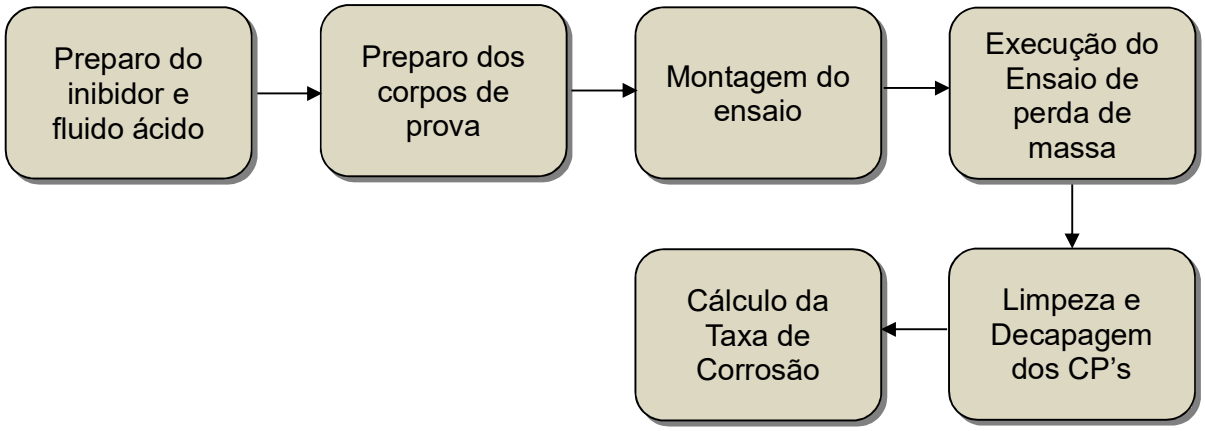

Figura 6.2: Diagrama de blocos esquemático das etapas dos ensaios de acidificação.

A execução do diagrama completo, que corresponde a um ensaio em duplicata, foi realizada em três dias consecutivos.

NORMAS DE REFERÊNCIA:

- **ASTM G 1**: 1990 (2003) – "Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".
- **ASTM G 46**: 1972 (2005) - "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion".
- **NACE TM0169** (2000) – "Laboratory Corrosion Testing of Metals".
- **ASTM G 31**: 1972 (2004) - "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals".

6.2.1. PREPARO DO FLUIDO ÁCIDO AQUOSO

Para o preparo do fluido aquoso foram utilizados uma mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%), grau analítico ambos procedentes da VETEC, na concentração total de 12% (V/V) e estes foram preparados 2 horas antes da execução do ensaio e adicionados a autoclave, utilizando a relação volume/área de 15mL de solução ácida por cm^2 do corpo de prova.

6.2.2. PREPARO DAS FORMULAÇÕES INIBIDORAS

A busca de princípios ativos para formulações inibidoras de corrosão tem se mostrado um processo demorado e altamente custoso devido ao grande número de compostos e combinações de compostos de interesse a serem testados. Para reduzir este número foi elaborada uma planilha (Tabela 6.1), seguindo o Modelo de Misturas de Componentes (RUSHING; KARL; WISNOWSKI, 2013) e uma rotina de decisões a serem seguidas (Figura 6.3) de modo a selecionar os compostos, ou combinações de compostos, com maior possibilidade de terem um bom desempenho. As formulações inibidoras foram preparadas variando-se a concentração dos princípios ativos na faixa de 5% a 30%. Foram utilizados como princípios ativos uma amina graxa (AG), duas alquiltioureias (AT1 e AT2), um aromático sulfurado (AS), uma triazina (TRI), um composto imidazólico (IM) e um aldeído (AL).

Tabela 6.1: Matriz representativa para planejamento de formulações.

C	AG	AT2	AS	TRI	IM	AL	AT1
1	1	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0	0
5	0	0	0	0	1	0	0
6	0	0	0	0	0	1	0
7	0	0	0	0	0	0	1
8	1	1	0	0	0	0	0
9	1	0	1	0	0	0	0
10	1	0	0	0	1	0	0
11	1	0	0	0	0	0	1
12	0	1	1	0	0	0	0
13	0	1	0	1	0	0	0
14	0	1	0	0	1	0	0
15	0	1	0	0	0	1	0
16	0	1	0	0	0	0	1
17	0	0	1	0	1	0	0
18	0	0	1	0	0	0	1
19	0	0	0	1	0	1	0
20	0	0	0	0	1	0	1
21	1	1	0	0	1	0	0
22	1	1	0	0	1	0	0
23	1	1	0	0	1	0	0
24	0	1	0	1	0	1	0
25	0	1	0	0	1	1	0
26	0	1	0	1	1	1	0
27	1	1	0	1	1	1	0

A matriz apresenta todos os possíveis testes realizados com os princípios ativos individualmente e suas combinações. A presença de um princípio ativo é indicada pelo número um **(1)** e sua ausência pelo número zero **(O)** na matriz. A análise foi realizada utilizando o procedimento, descrito na Figura 6.3.

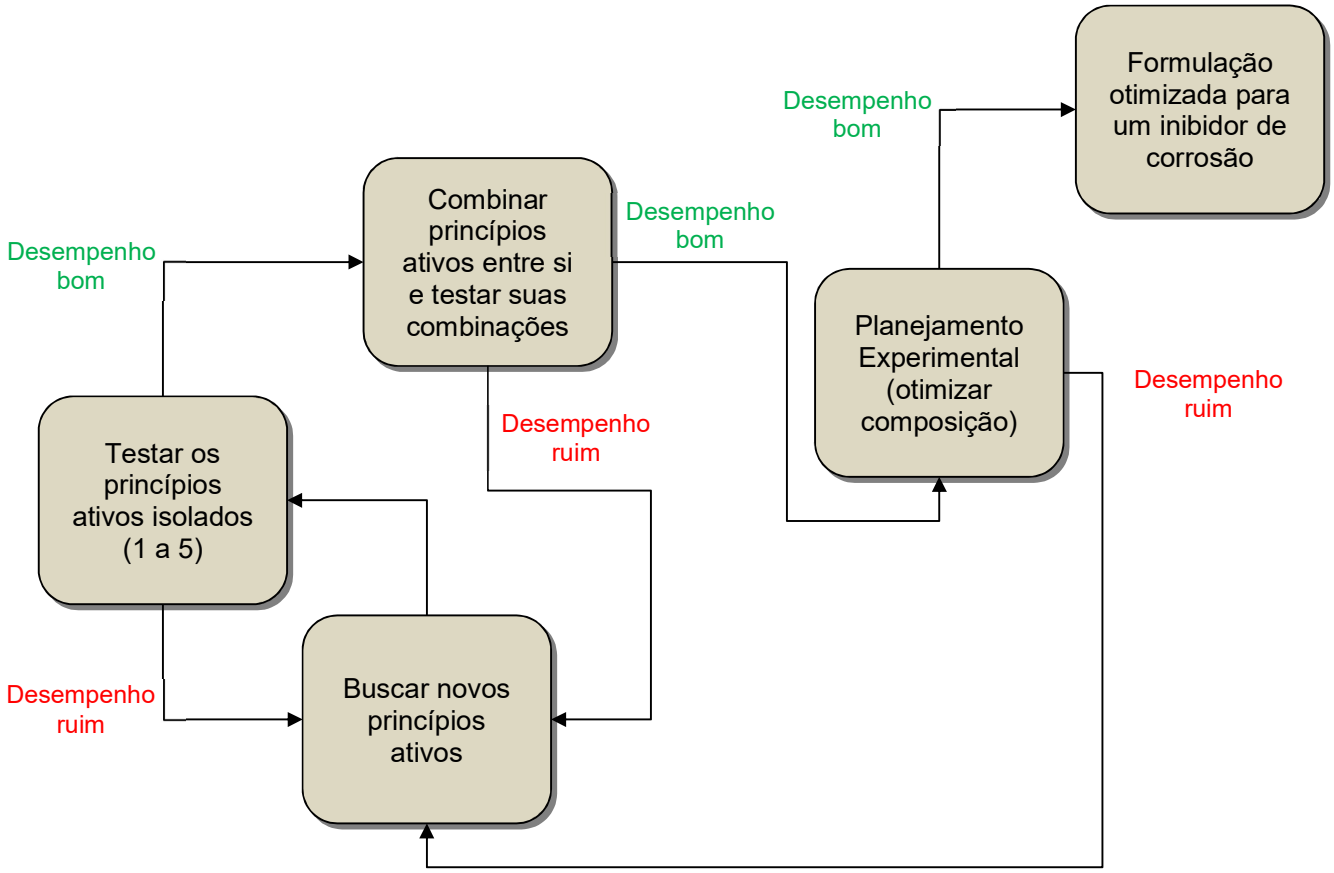

Figura 6.3: Diagrama esquemático de utilização da matriz de planejamento.

6.2.3. TESTES DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade dos princípios ativos isolados e combinados foram realizados em temperatura ambiente com solventes puros e misturas de solventes. Nos princípios ativos onde não foi possível a solubilização nestas condições, a mistura foi aquecida até, no máximo, 50°C e resfriada para confirmação da solubilização. A solução permaneceu em repouso e a formação de cristais ou corpo de fundo foi acompanhada por até uma semana. Os solventes utilizados, procedentes da VETEC, foram butil glicol, álcool acetilênico, etanol anidro, ciclohexanona, dimetil sulfóxido (DMSO), acetofenona, metiletilcetona, acetonitrila e dimetil formamida (DMF) para tioureias e aminas graxas. Inicialmente foram utilizados solventes puros e depois combinados em misturas binárias e ternárias de acordo com seus parâmetros de solubilidade (δP, δH).

6.2.4. TESTES DE ESTABILIDADE E COMPATIBILIZAÇÃO EM MEIO ÁCIDO ORGÂNICO

Os testes de estabilidade foram realizados com fluido de mesma composição dos ensaios de acidificação (ácido acético+ácido fórmico 12%) em temperatura ambiente. Para ajudar na estabilização da fase orgânica, contendo o inibidor, e a fase aquosa, contendo a mistura de ácidos orgânicos, foram utilizados tensoativos de diferentes composições (famílias). Para uma avaliação mais precisa foi utilizado o balanço Hidrofílico-Lipofílico de cada tensoativo (HLB - *Hydrophilic-lipophilic balance*). Este número (HLB) é utilizado na classificação de tensoativos baseado na propriedade que todos possuem em comum: parte da molécula é hidrofílica e parte hidrofóbica (lipofílica). É justamente esta propriedade que permite um composto ser capaz de alterar a tensão superficial de duas fases tornando-as uma única fase contínua. O HLB assume valores variáveis (0-60) onde os menores valores encontrados (<10) são para compostos lipofílicos ou hidrofóbicos. Quanto maior é este número maior a afinidade com a água, ou seja, mais hidrofílico se torna o composto. Os tensoativos, não iônicos utilizados nesta tese, possuem valores de HLB na faixa de 11,0 a 16,9, seus balanços Hidrofílicos-Lipofílicos são descritos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Balanço Hidrofílico- Lipofílico (HLB) dos tensoativos utilizados.

Tensoativo	HLB	Característica
TR11	11,0	nonil fenol etoxilado 6,5 OE
TR13	13,0	nonil fenol etoxilado 9,5 OE
TR15	15,0	nonil fenol etoxilado 15 OE
TU60	11,5	álcool graxo etoxilado 6 OE
TU90	13,4	álcool graxo etoxilado 9 OE
TG	14,0	copolímero em bloco
TUI23	16,8	álcool graxo etoxilado 23 OE

OE: número médio de mols de óxido de eteno

Um procedimento qualitativo foi desenvolvido para classificar os tensoativos empregados de modo a se obter a mistura mais homogênea possível. Foram utilizados balões volumétricos de mesmo volume e mesma massa com a mistura fluido ácido+inibidor, variando-se apenas o tipo de tensoativo. Um balão sem adição de tensoativo (BRANCO) foi empregado como referência e a altura do menisco (H) formado na fase superior (Figura 6.4) orgânica foi medida em todos os balões.

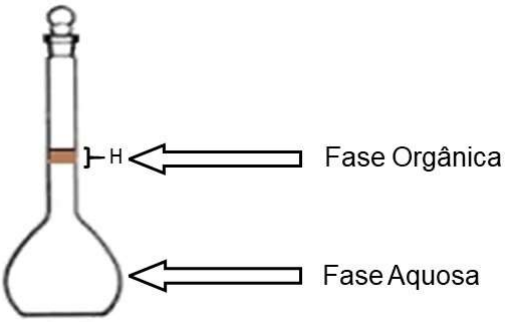

Figura 6.4: Representação do balão volumétrico utilizado nos testes de homogeneidade das formulações contendo tensoativos.

6.2.5 PREPARO E LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA

Para os testes de perda de massa foram utilizados o aço carbono API P110 (baixo carbono) e inoxidável martensítico Super 13 (13Cr-5Ni-2Mo). Os aços foram usinados a partir de tubos de coluna de produção dos materiais de interesse nas dimensões de 8x20x5 mm, contendo um orifício central de 3 mm de diâmetro para fixação no suporte de teflon (Figura 6.5).

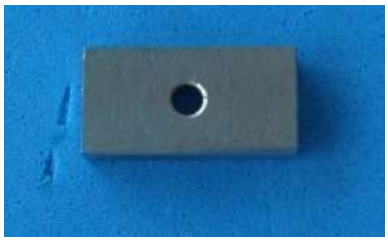

Figura 6.5: Corpo de prova do aço carbono utilizado nos experimentos

O aço API P-110 (especificação "API Spec 5CT" do American Petroleum Institute) e o supermartensítico S13 são utilizados em tubulações de poços de petróleo em águas profundas, na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil, sendo assim escolhidos para o

estudo. Os materiais utilizados tem a composição química aproximada conforme informação dos principais fabricantes (Tabela 6.3).

Tabela 6.3: Composição Química dos Aços (SUMITOMO, 2017; VALLOUREC, 2017b).

Aço	Densidade 25ºC (g/cm^3)	Composição Química (%)								
		C	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Cu**
P110	7,75	0,26~0,35	0,40~0,70	0,17~0,37	≤ 0,020	≤ 0,010	0,80~1,10	≤ 0,020	0,15~0,25	≤ 0,20
*Super13	7,72	≤ 0,03	≤ 0,50	≤ 0,50	0,012*	0,001*	11,5~13,5	5,0~6,5	1,5~3,0	0,02*

* Outros elementos: **V** 0,05; **Ti** 0,1; **O** 0,011; **N** 0,0055 (ROVERE et al, 2006)

Os corpos de prova (CP) dos aços foram preparados 24 horas antes da realização dos ensaios. Inicialmente foram polidos com lixas de carbeto de silício, com granulometria variando de 100 a 600. As lixas de menor granulometria se destinam a remoção de imperfeições provenientes da usinagem como ondulações e marcas das ferramentas de corte, e as de maior granulometria para redução de riscos e imperfeições na superfície. O lixamento foi realizado girando-se a lixa sempre 90º em relação a anterior para evitar a formação de riscos profundos. Após o lixamento, os corpos foram limpos com sapólio para remoção de produtos oleosos aderidos a superfície, lavados com água destilada, álcool e imersos em acetona sendo mantidos em ultra-som por 10 minutos. Após a limpeza os corpos de prova foram secos com ar quente e, após identificação, mantidos em dessecador até o início das análises. Com auxílio de um paquímetro os corpos de prova foram medidos em seu comprimento, largura e espessura, depois pesados em balança analítica, pelo menos três vezes até obtenção de peso constante, e colocados em suporte de teflon.

6.2.6 MONTAGEM DO ENSAIO

Os suportes de teflon, contendo os corpos de prova, foram colocados nas células, confeccionadas em aço inox 316 e revestidas internamente com teflon (Figura 6.6). Posteriormente foi adicionado à célula o fluido ácido aquoso contendo o inibidor. A célula foi fechada e levada a estufa na temperatura selecionada (60°-120°C). Após 3 horas, tempo necessário para o interior da célula atingir a temperatura do ensaio, foi iniciada a contagem do tempo. Após 24 horas de ensaio os cilindros foram retirados do forno, resfriados em água corrente e/ou gelada, os corpos de prova retirados do interior do cilindro e limpos. Os corpos

de prova foram lavados com água corrente, limpos com sapólio, lavados com água destilada, rinsados com álcool, acetona, secos em ar quente e pesados (ponto zero).

Figura 6.6: Diagrama esquemático da montagem do ensaio de acidificação para obtenção da perda de massa.

6.2.7 PERDA DE MASSA

Os corpos de prova foram limpos e analisados logo após o término do ensaio para obtenção da perda de massa. Os materiais foram decapados utilizando as soluções adequadas para cada material (ASTM G1), sendo imersos sucessivas vezes para obtenção da curva de decapagem. O aço carbono foi imerso em solução de Clark[1], depois limpo com água destilada, acetona, seco com ar quente e pesado. No aço inoxidável a imersão foi realizada em solução de ácido nítrico 10%, lavado em água destilada e acetona, seco em ar quente e pesado. Este procedimento foi repetido até obter-se uma perda de massa constante (a partir do ponto B), conforme ilustrado na Figura 6.7.

[1] Solução preparada conforme a norma ASTM G1, HCl (1L) + Sb_2O_3 (20g) + $SnCl_2$ (50g)

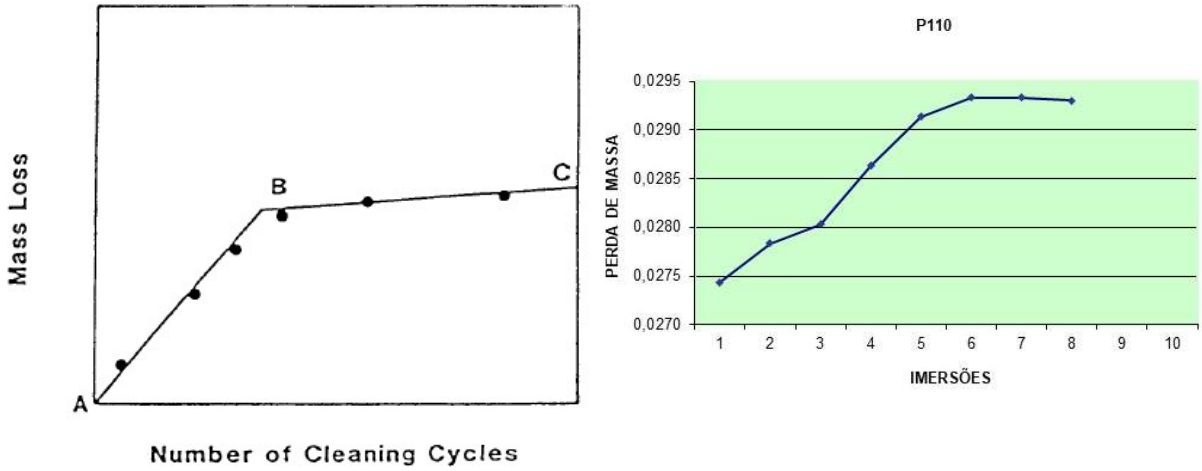

Figura 6.7: Curvas de decapagem teórica (à esquerda) e experimental (à direita).

6.2.7.1 OBTENÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO

Existem duas formas de ataque corrosivo comumente esperadas neste tipo de ensaio. A **corrosão uniforme**, em que o processo de dissolução remove de uma maneira relativamente uniforme toda a superfície metálica exposta à solução, e a **corrosão localizada (pite)**, em que o ataque corrosivo confina-se à determinadas áreas ou pontos da superfície.

Para o ataque corrosivo do tipo uniforme, determina-se a intensidade deste ataque através do cálculo da taxa de corrosão (Tc ou TCU) em mpy, ou mm/ano, adotando-se o procedimento recomendado pela norma ASTM G31 (2004), com base na equação (6.1).

$$T_c = \frac{K \ x \ \Delta M_c}{A \ x \ t \ x \ \rho} \qquad (6.1)$$

Onde:
Tc = Taxa de corrosão uniforme, expressa em mpy;
ΔM_c = Perda de massa corrigida, ou seja, a perda de massa dos cps ensaiados após limpeza química, menos a perda de massa dos cps não ensaiados após limpeza química, expressa em gramas;
t = Tempo de ensaio, expresso em horas;
ρ = Massa específica do material metálico ensaiado em g/cm^3;
K = Fator de conversão (para mpy = 3,45x10^6, para mm/ano = 8,76 x 10^4).
A = área superficial do cp

A avaliação da corrosão localizada foi realizada com base na Norma ASTM G 48 onde é recomendada a adoção dos preceitos estabelecidos pela norma ASTM G46 (2005). As medidas de densidade e de profundidade de ataque por pites[2] foram realizadas em microscópio ZEISS dotado de micrômetro de precisão com aumentos de 63x, 160x e 400x, quando aplicáveis. Os pites selecionados da superfície foram medidos, sendo identificado o pite mais profundo. A taxa de penetração deste tipo de ataque localizado (Tp) foi calculada utilizando-se a equação 6.2.

$$T_p = \frac{P_{máx} \ x \ 365}{t} \tag{6.2}$$

Onde:
T_p= Taxa de Penetração, expressa em mm/ano;
$P_{máx}$ = Profundidade máxima de ataque (pite mais profundo), em mm;
t = Tempo de ensaio, expresso em dia.

6.2.7.2 TRATAMENTO DE DADOS

O desempenho dos materiais foi representado segundo três grupos distintos de acordo com as taxas de corrosão obtidas.

1. Aprovado (Verde), o material com taxas de corrosão uniforme menor que 100 mpy;
2. Intermediário (Amarelo), taxas de corrosão uniforme entre 100 e 200 mpy;
3. Reprovado (Vermelho), o material que apresentou taxas de corrosão uniforme acima de 200 mpy.

Nesta tese foram considerados valores de taxa de corrosão máxima de 200 mpy para corrosão uniforme e 1000 mpy para corrosão localizada, sendo estes valores já estabelecidos em diversos trabalhos (JÓIA *et al*, 2001). Após o tratamento dos dados obtidos nos ensaios de acidificação para corrosão do tipo uniforme, foram avaliados os corpos de prova com taxas de corrosão abaixo de 200 mpy para determinação da corrosão localizada, ou seja, os inibidores reprovados não tiveram a taxa de penetração calculada.

[2] Pite, termo oriundo da língua inglesa que significa “cova” ou “poço” empregado para representar os orifícios microscópicos, ou macroscópicos que surgem na superfície metálica quando a corrosão é localizada.

6.2.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos foram usinados a fim de se obter uma superfície retangular e, e em seguida, foram embutidos em resina (Figura 6.8). Em uma das faces da amostra, o contato elétrico foi feito por solda de estanho. Estes eletrodos receberam acabamento até a lixa de granulometria 600 antes dos ensaios. O eletrodo de referência utilizado no ensaio eletroquímico foi de Prata/Cloreto de prata, uma vez que os ensaios foram executados a 60°C.

Figura 6.8: Processo de embutimento do eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos.

O material utilizado para confecção dos corpos de prova foi o aço carbono API P110 e o aço inoxidável S13, com área superficial de aproximadamente 1 cm^2. Os corpos de prova foram lixados em politriz utilizando lixas de granulometria 400 e 600 mesh. Após este processo, foram lavados com etanol e secos em jato de ar quente. A fim de evitar a formação de frestas, aplicou-se tinta isolante na interface metal/resina de embutimento.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos: o aço carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de Prata/cloreto de prata como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. Além disso, uma ponte salina foi utilizada com o objetivo de preservar o eletrodo de referência contra eventuais contaminações do eletrodo pelo meio a ser testado. Todos os ensaios foram realizados a 60°C, adicionado-se o inibidor formulado na faixa de 0,5% a 2,0%.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302 com o software NOVA 1.11. Antes de cada medição eletroquímica, o potencial

de circuito aberto (OCP) foi registrado em função do tempo por 30 min. Após este tempo, obteve-se um OCP de estado estacionário, correspondente ao E_{corr} do eletrodo de trabalho.

As curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas separadamente com eletrodos de trabalho distintos de áreas superficiais conhecidas a uma velocidade de varrimento de 0,333 mV s^{-1} nas direções anódica e catódica ($E = E_{corr} \pm 250$ mV). Os procedimentos descritos foram repetidos para cada concentração de inibidor. Todas as polarizações foram feitas em duplicata, enquanto que o OCP foi feito em quadruplicata.

6.3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Com a finalidade de ajudar na compreensão do modo de atuação de espécies moleculares na proteção anticorrosiva de estruturas metálicas a base de ferro, o uso da ferramenta computacional, modelagem molecular, fez-se imprescindível. Desta forma, uma metodologia de cálculo viável, conforme os limites computacionais disponíveis no laboratório LQC/IQ-UERJ, foi desenvolvida para simular a interação de moléculas orgânicas e a superfície metálica de ferro. Assim, um aglomerado contendo onze átomos de ferro Fe_{11} (sete na primeira camada – face exposta para a interação – e quatro na segunda) foi construído para representar a superfície de ferro (Figura 6.9). Devido à elevada confiabilidade fornecida por cálculos mecânico-quânticos baseados na densidade eletrônica na avaliação de parâmetros importantes, como por exemplo, energia de adsorção de uma molécula sobre uma superfície metálica, optou-se pelo método DFT para tratar todas as estruturas calculadas neste estudo.

Primeiramente, dois funcionais distintos, o PW91-PW91 e o BP86, foram testados para otimizar a densidade eletrônica do aglomerado de Fe_{11} (mantido fixo nas distâncias originais de um “bulk” de ferro) para vários estados de spin eletrônicos, desde singleto até o de multiplicidade 41. Para a descrição dos elétrons dos átomos de ferro fez-se uso do pseudopotencial LANL2DZ (DUNNING; HAY, 1976) para tratar aqueles considerados como de caroço, e o conjunto base *double-zeta* D95V, contida dentro deste pseudopotencial, para descrever os elétrons de valência (18 átomos mais externos). O mesmo conjunto base D95V foi usado para descrever os elétrons dos átomos pertencentes às espécies moleculares testadas para interagir com o aglomerado Fe_{11}.

Cálculos baseados nos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) foram realizados nos complexos Inibidor/Fe_{11} obtidos com a finalidade de obtenção dos orbitais, e as respectivas energias envolvidas, presentes na interface de interação metal-inibidor.

A partir do desenvolvimento de um modelo teórico, um grupo de parâmetros de cálculo foi empregado para avaliar a capacidade anticorrosiva dos sistemas moleculares selecionados:

i) Número de pontos de ancoragem da molécula orgânica (melhor recobrimento);
ii) Energia de Adsorção (Quimissorção);
iii) Densidade eletrônica sobre o aglomerado de ferro;
iv) Orbitais Naturais de ligação envolvidos na interação molécula/aglomerado de ferro (NBO).

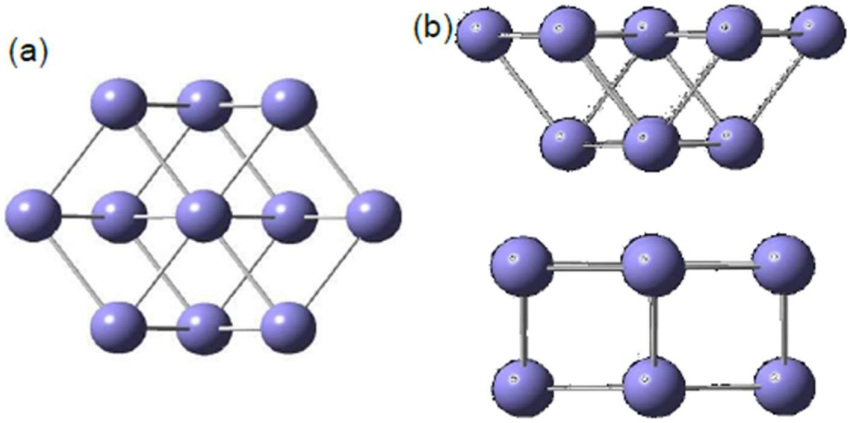

Figura 6.9: Aglomerado de Fe_{11} formado por duas camadas, a primeira usada para adsorção contendo sete átomos e a segunda contendo quatro átomos: (a) visão superior; (b) duas vistas laterais distintas.

Para ajudar na compreensão dos efeitos geométricos, eletrônicos e energéticos que supostamente governariam o potencial anticorrosivo de uma substância química, e, para uma possível validação do modelo de simulação deste trabalho, foram realizados simultaneamente testes experimentais e computacionais para a interação de um grupo de substâncias de interesse sobre aço carbono. Após o prévio estudo, um conjunto de configurações estruturais para um complexo inibidor/Fe_{11} foi performado. Assim, as coordenadas atômicas das moléculas testadas foram otimizadas individualmente sobre a face superior contendo 7 átomos do aglomerado Fe_{11}, mantendo fixas as coordenadas dos átomos de ferro durante o cálculo. Os resultados do modelo teórico apresentaram

informações concordantes e adicionais aos dados obtidos por técnicas gravimétrica (perda de massa) e eletroquímica (polarização potenciodinâmica).

Todo o estudo mecânico-quântico baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) da interação entre as estruturas moleculares candidatas a princípio ativo com potencial anticorrosivo, e o aglomerado de ferro contendo onze átomos, foi realizado com o uso dos programas *Gaussian* 3.0 (FRISCH *et al*, 2003) e *Gaussview* 4.1.2, ambos compilados em servidores localizados no Laboratório de Computação da UERJ.

CAPÍTULO VII
RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 AVALIAÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS ISOLADOS

Primeiramente foi realizada uma varredura (*screening*) de substâncias orgânicas contendo características estruturais para uso como princípios ativos. Estes ativos, obtidos na literatura de patentes, foram agrupados em famílias e adicionados em mesma concentração no fluido ácido, empregando solventes sempre que necessário. A Tabela 7.1 contém um resumo de todas as taxas de corrosão uniforme obtidas para o aço carbono P110. Os ensaios foram realizados em temperatura de 80ºC, com tempo de imersão de 5h e mantidos estáticos. Alguns reagentes que se encontravam no estado sólido em temperatura ambiente constituíram maior desafio, devido a dificuldade de se encontrar dados de solubilidade em literatura científica. Os dados tabelados, geralmente mostram solubilidade em água, etanol, acetona. Entretanto, pouco se conhece a respeito da solubilidade em outros tipos de solventes orgânicos. Isto motivou a busca de métodos baseados em parâmetros de solubilidade das substâncias e solventes, sendo necessário muitas vezes a mistura de solventes para obtenção do parâmetro de solubilidade mais próximo possível do soluto (princípio ativo).

O primeiro ensaio de perda de massa foi realizado sem adição de inibidor para obtenção da taxa de corrosão e cálculo da eficiência dos inibidores (branco), onde houve uma deterioração severa do material conforme ilustrado na Figura 7.1. O tempo máximo de imersão foi de 24h, período em que se podia mensurar a perda de massa. Tempos maiores de ensaio levaram a degradação completa do material o que inviabilizou o cálculo da taxa de corrosão uniforme.

Figura 7.1: Aço P110 após ensaios sem inibidor por 24h em meio ácido orgânico (acético+fórmico 12%).

Tabela 7.1: Resultados dos ensaios de perda de massa para o aço P110 em meio de ácido acético+fórmico (12%), com inibidores orgânicos a 80ºC, em 5h de imersão.

Família	Composto	Taxa de Corrosão (mpy)	Eficiência (%)	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)
	BRANCO	27566	0		
aminas	n-propilamina	17305	37,22	C_3H_9N	59,11
	isopropilamina	18942	31,28	C_3H_9N	59,11
	dietilamina	22779	17,37	$C_4H_{11}N$	73,14
	n-butilamina	19846	28,01	$C_4H_{11}N$	73,41
	Dietilenotriamina	17981	34,77	$C_4H_{13}N_3$	103,17
	Anilina	22673	17,75	$C_6H_5NH_2$	93,13
	Trietanolamina	12841	53,42	$C_6H_{15}NO_3$	149,188
	octilamina	172	99,38	$C_8H_{19}N$	129,24
	n-tetradecilamina	11777	57,28	$C_{14}H_{31}N$	213,4
	ODA	287	98,96	$C_{18}H_{39}N$	269,51
piridinas	Piridina	17343	37,09	C_5H_5N	79,1
	2-metilpiridina	20160	26,87	C_6H_7N	93,13
	3-metilpiridina	17432	37,09	C_6H_7N	93,13
	4-metilpiridina	21723	21,20	C_6H_7N	93,13
	4-etilpiridina	19179	30,43	C_7H_9N	107,156
	2,4-lutidina	16040	41,81	C_7H_9N	107,156
	Quinolina	16635	39,65	C_9H_7N	129,16
	8-hidroxiquinolina	4254	84,57	C_9H_7NO	145,16
	8-nitroquinolina	23838	13,52	$C_9H_6N_2O_2$	174,159
	8-hidroxi-5-nitroquinolina	14840	46,17	$C_9H_6N_2O_3$	190,158
Imidazois	Imidazol	16419	40,44	$C_3H_4N_2$	68,077
	4-metil-imidazol	19710	28,50	$C_4H_6N_2$	82,106
	acetilimidazol	19417	29,56	$C_5H_6N_2O$	110,116
	benzotriazol	6744	75,54	$C_6H_5N_3$	119,12
	benzimidazol	17559	36,30	$C_7H_6N_2$	118,14
	n,n-carbonil-di-imidazol	10991	60,13	$C_7H_6N_4O$	162,15
	2-amino benzimidazol	18866	31,56	$C_7H_7N_3$	133,154
	carbendazim	18174	34,07	$C_9H_9N_3O_2$	191,187
	Tioureia	521	98,11	CH_4N_2S	76,12
compostos de enxofre	Dimetil-sulfóxido	6722	75,61	C_2H_6OS	78,13
	tiofenol	291	98,94	C_6H_6S	110,19
	benzil-mercaptano	259	99,06	C_7H_8S	124,2
	di-n-butil-sulfóxido	364	98,68	$C_8H_{18}OS$	162,291
	DBTU	189	99,31	$C_9H_{20}N_2S$	188,333
	difenil-sulfóxido	15872	42,42	$C_{12}H_{10}OS$	202,271
	DFTU	159	99,42	$C_{13}H_{12}N_2S$	228,313
	dibenzil-sulfóxido	1102	96,00	$C_{14}H_{14}OS$	230,33
Oxigenados	catecol	17225	37,51	$C_6H_6O_2$	110,1
	1-naftol	18340	33,47	$C_{10}H_8O$	144,17
	4-amino-1-naftol	5602	79,68	$C_{10}H_9NO$	159,188

BRANCO = sem inibidor; ODA = octadecilamina; DBTU = 1,3-dibutiltioureia; DFTU = n,n'-difeniltioureia.

Poucos trabalhos na literatura, até o momento, descrevem o comportamento de aço carbono em meio de ácido acético e fórmico. Singh e Mukherjee (2010) utilizaram concentrações de ácido acético de 0-90% com um aço de médio carbono e verificaram que na faixa até 25% de concentração de ácido acético é onde as taxas de corrosão mais se intensificam. As temperaturas de estudo foram baixas (25º a 45ºC), mas dentro desta faixa a tendência é sempre a mesma, a taxa de corrosão aumenta até uma concentração de 25% de ácido acético e depois decresce na faixa 25-90% de ácido acético. Em relação ao tempo de imersão foi observado que há um aumento da taxa até 24h de imersão e de 24h até 168h esta taxa tem uma queda acentuada, sendo esta atribuída a deposição dos produtos de corrosão na superfície do aço (SINGH; MUKHERJEE, 2010). A faixa crítica deste experimento, portanto, seria em concentração de ácido acético até 25% com até 24h de imersão onde as taxas de corrosão são maiores.

Um estudo com diversas ligas metálicas imersas em ácido acético ou fórmico (MIKHAILOV, 2009) mostrou que o ferro é o metal mais corroído em soluções de ácido fórmico e o segundo mais corroído em soluções de ácido acético (ligas de Mn são as mais corroídas neste meio). A perda de massa mesmo em baixas temperaturas (30ºC) é mensurável, com apenas 1,0% de ácido orgânico, pode chegar a 3,5g/dm^2 ou 0,035g/cm^2.

No trabalho de Mobin, Masroor (2014) foi observado que as taxas em meio de 20% de ácido fórmico para um aço carbono aumentam com a temperatura. As taxas obtidas com tempo de imersão de 6h, foram 330,86mpy (30ºC); 553,68mpy (40ºC); 1492,24mpy (50ºC); 3865,64mpy (60ºC). É importante ressaltar que no aumento de 50ºC para 60ºC, elevação de apenas 10ºC na temperatura, a taxa de corrosão foi dobrada. Nesta tese foram obtidas taxas de corrosão por perda de massa de 27.566mpy, em 5h de imersão, e 6227,9mpy, em 24h de imersão para o aço carbono P110. Apesar das diferenças do meio, material e condições de imersão as taxas encontradas nesta tese estão na mesma ordem de grandeza encontrada no trabalho de Mobin, Masroor (2014). No trabalho de Mobin, Masroor (2014) foi utilizada a menor relação volume de ácido(mL)/cm^2 de corpo de prova, 8mL/cm^2, e Lu *et al*. (2014) utilizou a maior razão, 20mL/cm^2, em testes com alta temperatura e pressão.

Os resultados da Tabela 7.1 foram plotados para facilitar a visualização das taxas de corrosão dos princípios ativos agrupados por famílias (Figura 7.2). Onde observou-se que os compostos de enxofre constituem os melhores inibidores dentro das famílias testadas.

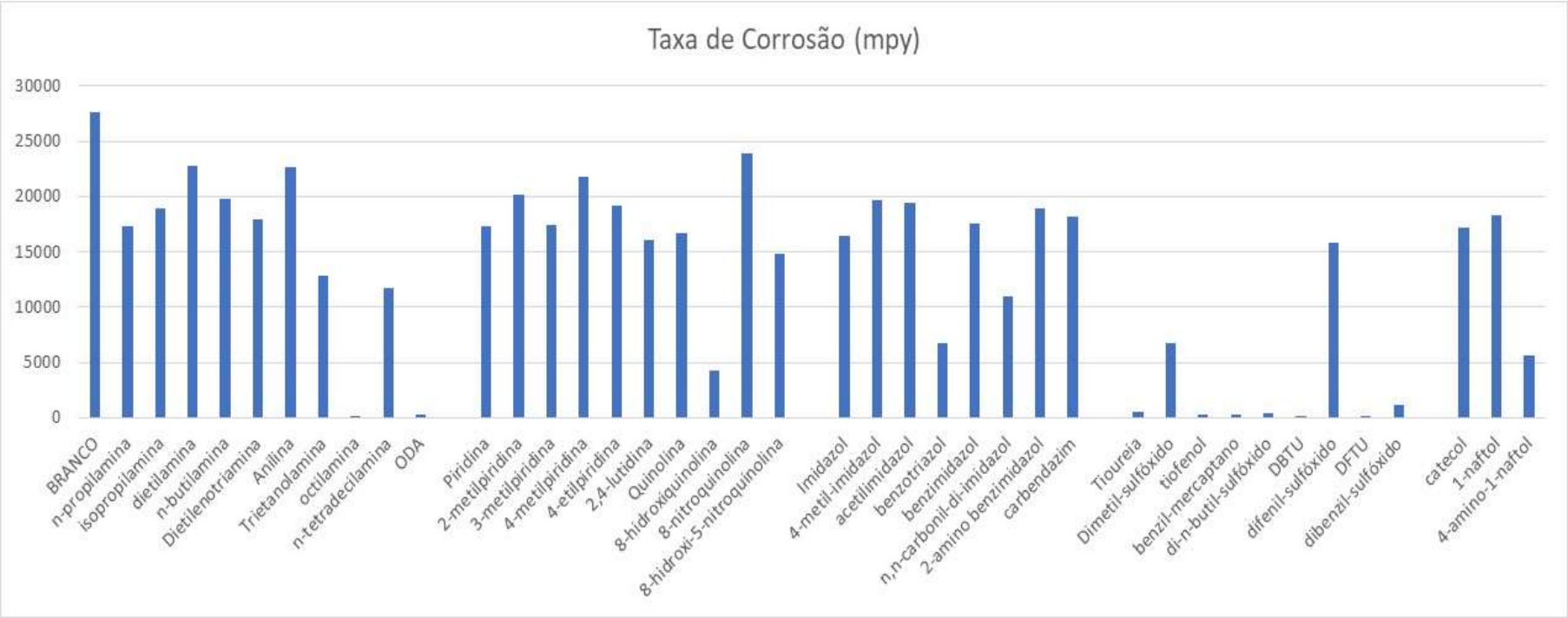

Figura 7.2: Taxas de corrosão obtidas para diferentes famílias de compostos orgânicos (T=80ºC, t=5h, aço P110).

Em relação as aminas foi observado que quanto maior a cadeia carbônica, maior a eficiência de inibição (Figura 7.3). Esta tendência já havia sido relatada em outros trabalhos da literatura (RAICHEVA *et al*, 1993; BRAUN; LOPEZ; VOLLMER, 1993; DU *et al*, 1997). Damborenea, Bastidas, Vázquez (1997) utilizaram aminas primárias contendo 6 a 12 átomos de carbono e observou um aumento da eficiência com o aumento da cadeia carbônica e com a concentração de inibidor até 10^{-3}M tendo uma redução da eficiência acima desta concentração.

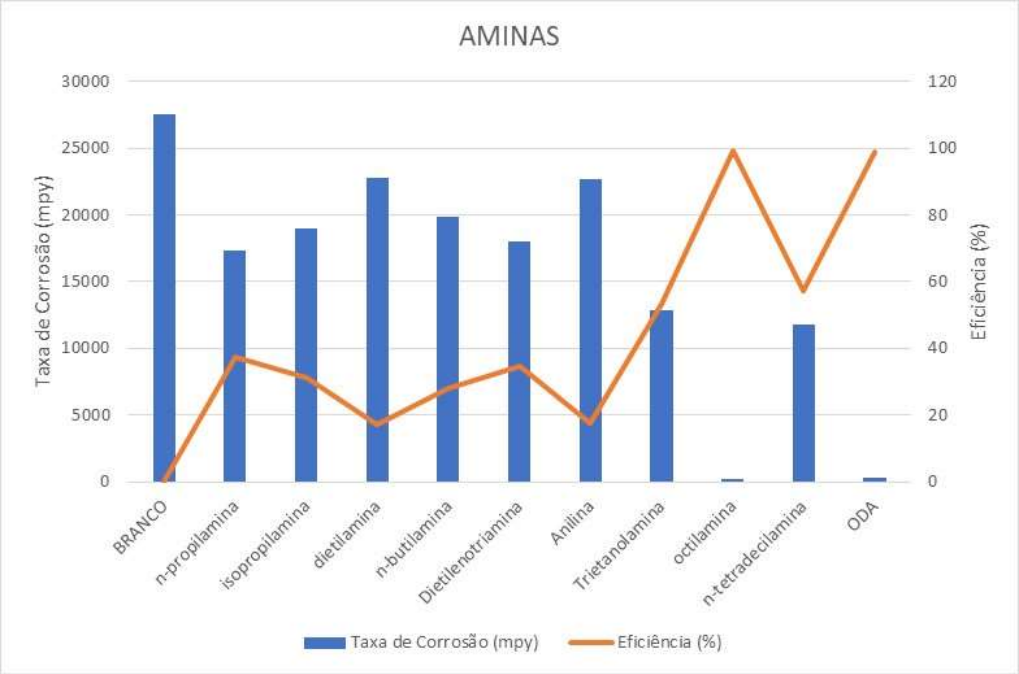

Figura 7.3: Taxas de corrosão e eficiências das aminas testadas (T=80ºC, t=5h, aço P110).

A anilina apesar de possuir um anel aromático não conferiu boa proteção ao material. Já as aminas graxas, octilamina e octadecilamina, contendo 8 e 18 átomos de carbono, respectivamente, apresentaram a maior eficiência dentre as aminas. A tetradecilamina que possui um número de átomos de carbono intermediário não exibiu a mesma tendência apresentando uma eficiência de cerca de 50%, muito similar à trietanolamina. Damborenea, Bastidas, Vázquez (1997) encontraram eficiências de 92%(5ºC) a 98%(35ºC) em meio de HCl 2M utilizando concentração de inibidor de 10^{-3}M.

A microscopia das amostras de ensaios com 24h de imersão para dietilamina e anilina (Figuras 7.4 e 7.5 respectivamente) mostram que há pelo menos duas diferentes morfologias

de corrosão, uniforme e localizada. O pite mais profundo detectado é mostrado em destaque (Figuras 7.4(b) e 7.5(b)). A profundidade dos pites foi utilizada para cálculo das taxas de penetração (TCL) mostrada posteriormente na Tabela 7.2. A avaliação das superfícies por microscopia será detalhada posteriormente.

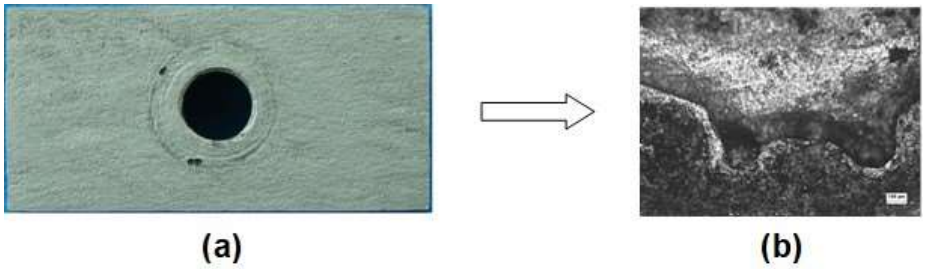

Figura 7.4: Aspecto dos corpos de prova após o ensaio com dietilamina. (a) Imagem da superfície do corpo de prova do aço P110; (b) Micrografia com pite mais profundo detectado.

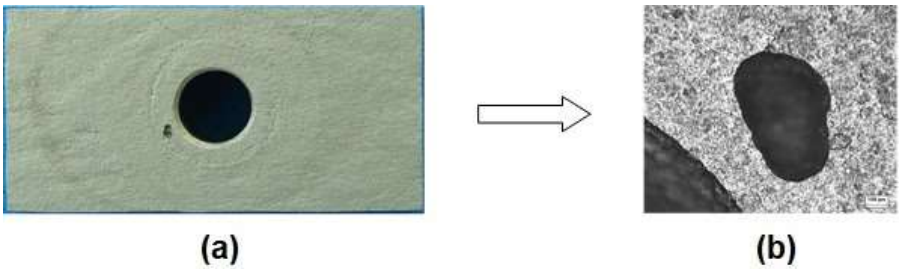

Figura 7.5: Aspecto dos corpos de prova após o ensaio com anilina. (a) Imagem da superfície do corpo de prova do aço P110; (b) Micrografia com pite mais profundo detectado.

As aminas cíclicas foram agrupadas no grupo das piridinas, onde se observou um comportamento muito similar em termos de eficiência, com exceção da 8-nitroquinolina (menor eficiência dentre todas ~13%) e da 8-hidroxiquinolina que apresentou a maior eficiência, mais de 84% (Figura 7.6). A eficiência da 8-hidroxiquinolina foi avaliada por Gerengi *et al*. (2016) na inibição da corrsão de ligas de cobre imersas em HCl e foi observado que a eficiência aumenta com a concentração do inibidor no meio. O modelo teórico e as isotermas de adsorção mostraram que a interação do inibidor com superfície é eletrostática, sendo portanto uma fisissorção e não uma quimissorção. Outro dado adicional obtidos nos experimentos foi a melhor estabilidade e eficiência em 10h de imersão. As eficiências encontradas variam de 43% (0,004M) a 76% (0,016M). Outros trabalhos encontraram eficiências maiores para a 8-hidroxiquinolina, 87,8% (CICILEO *et al*, 1998) em meio salino (Cu em NaCl) e 94,35% (TANG *et al*, 2006) em H_2SO_4 (Cu em 1M H_2SO_4). Em ligas de

alumínio foi observado que a 8-hidroxiquinolina atua como um bloqueador de cloretos em meios onde há alta concentração destes. Foi observado também que há uma redução da destruição da camada protetiva de óxido de alumínio e redução de pites (CHITER *et al*, 2015).

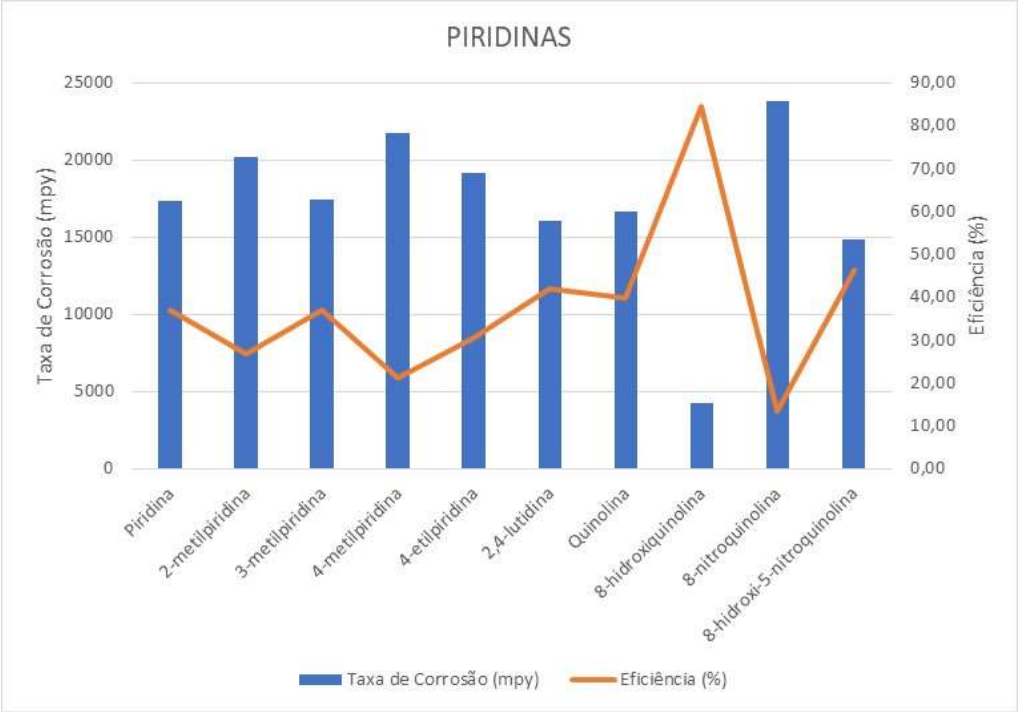

Figura 7.6: Taxas de corrosão e eficiências das aminas cíclicas (T=80ºC, t=5h, aço P110).

Os imidazois que também são compostos nitrogenados, cíclicos, e frequentemente relatado em literatura de patentes tiveram eficiências calculadas na faixa de 30% a 75% (Figura 7.7). Estes resultados diferem um pouco dos obtidos por Gutiérrez *et al.* (2016) que utilizou aço carbono em meio de HCl 1M, empregando métodos eletroquímicos e um modelo teórico, para determinar as eficiências de metilimidazol, imidazol, e benzimidazol. Foram encontradas boas correlações entre os dados teóricos e experimentais. As eficiências obtidas foram: Imidazol – 26,1% (teórico), 27,6% (impedância eletroquímica); Metilimidazol – 30,2% (teórico), 31,9% (curvas de polarização); Benzimidazol – 56,7% (teórico), e 62,4% (impedância). Neste trabalho obteve-se a maior eficiência para o imidazol, enquanto que Gutiérrez *et al*. (2016) encontrou no imidazol a menor eficiência entre todos os inibidores.

A eficiência de benzimidazol em meio de HCl 1M também foi obtida no trabalho de Popova *et al*. (2003), onde há boa concordância com o resultado de Gutiérrez *et al*. (2016).

As eficiências chegaram a 60% em temperatura de 60ºC. Outros resultados de Popova *et al*. (2003) são para os compostos 2-aminobenzimidazol onde foi encontrada eficiência de 86,8%, e Benzotriazol (POPOVA; CHRISTOV; ZWETANOVA, 2007) onde se obteve uma eficiência de 92,5%, todos os resultados em temperatura de 60ºC. Segundo estes resultados a eficiência cresce no sentido benzimidazol < aminobenzimidazol < benzotriazol, nesta tese foi encontrada a maior eficiência também para o benzotriazol. Entretanto a presença do grupo amino, em meio orgânico reduz a eficiência enquanto no meio inorgânico (HCl) o efeito é de um aumento de quase 27% na eficiência.

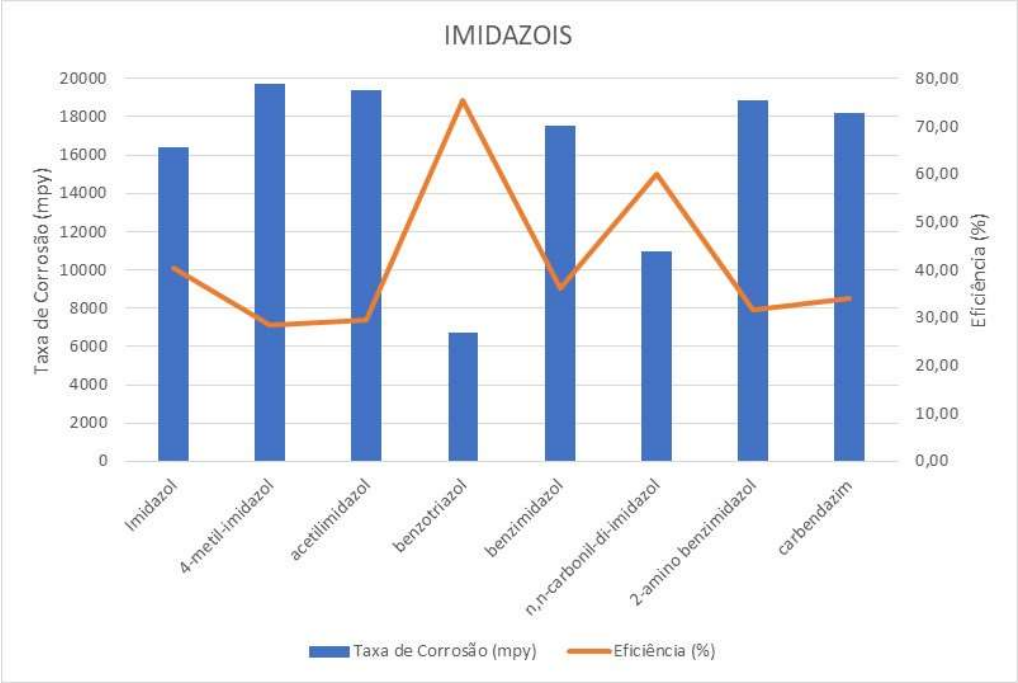

Figura 7.7: Taxas de corrosão e eficiências dos imidazois (T=80ºC, t=5h, aço P110).

Os compostos orgânicos contendo oxigênio como heteroátomo são diversos, entretanto, foram agrupados aqui os compostos onde este é o principal heteroátomo para avaliação da eficiência por perda de massa (Figura 7.8). Alguns trabalhos com compostos fenólicos como inibidores de corrosão relatam a atuação destes compostos em meios ácidos, como o catecol, por exemplo. Abdallah *et al* (2012) utilizaram quatro compostos fenólicos todos substituídos na posição orto, dentre eles o catecol. Os ensaios de perda de massa foram conduzidos em pequenos tempos (minutos de imersão) e baixa temperatura (30ºC) em meio de HCl 1M, onde foi observado que as eficiências aumentam com a concentração deste composto, de 38,2% ($1x10^{-4}$M) até 60,2% ($11x10^{-4}$M). Interessante observar que o inibidor mais eficiente foi o o-aminofenol, seguido de catecol. A substituição do grupo amino

na posição orto é mais eficiente em proteger a superfície metálica que o grupo hidroxila. A adição de intensificadores como KI, KSCN, e KBr possibilitou um aumento significativo na eficiência atingindo até 80,2%. A ordem de eficiência de acordo com os substituintes no anel fenólico seguiu a ordem decrescente $-NH_2$>-OH>-CHO>-COOH. Nesta tese o naftol (Figura 7.9), composto similar ao naftaleno mas substituído com uma hidroxila, apresentou o mesmo comportamento relatado por Abdallah *et al*. (2012), a presença do grupo amino aumenta a eficiência do inibidor de 33,47% (1-naftol) para 79,68% (4-amino-1-naftol).

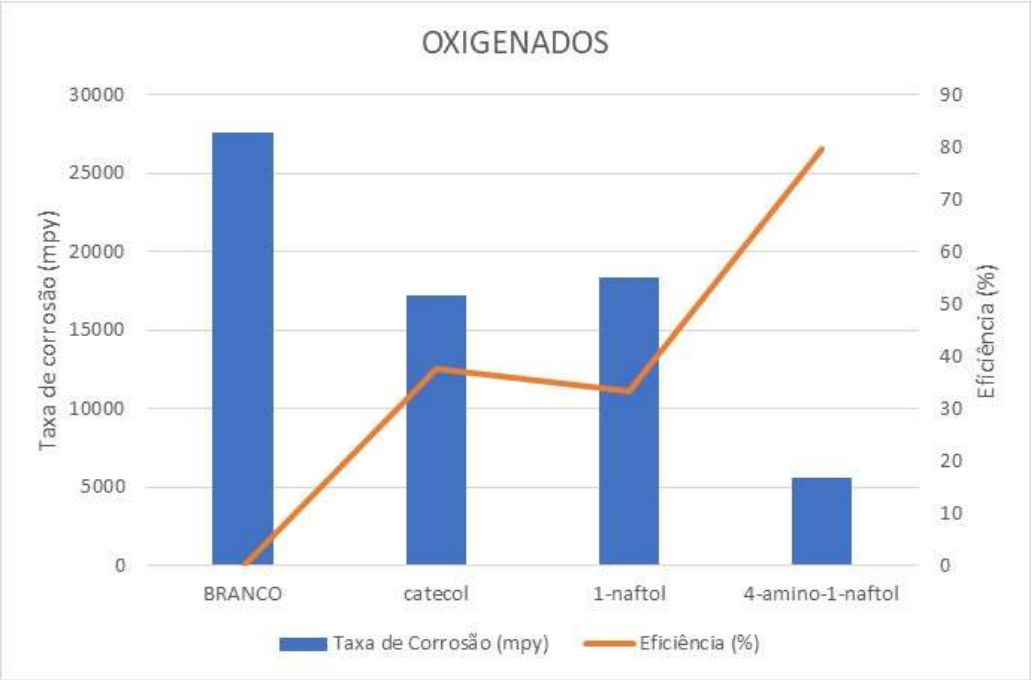

Figura 7.8: Taxas de corrosão e eficiências dos compostos de oxigênio (T=80ºC, t=5h, aço P110).

Ao se comparar em termos de grupos substituintes contendo oxigênio em heterocíclicos, no caso das piridinas, as moléculas com grupo hidroxila (8-hidroxiquinolina em relação a quinolina) tem sua eficiência mais elevada e as moléculas com grupo nitro (NO_2) tem sua eficiência reduzida. Este efeito pode ser percebido na comparação das moléculas: Quinolina – eficiência 39,65%; 8-hidroxiquinolina – eficiência 84,57%; 8-nitroquinolina – eficiência 13,52%; 8-hidroxi-5-nitroquinolina – eficiência 46,17%. A hidroxila tende a aumentar a eficiência enquanto que o grupo nitro tende a reduzi-la. Portanto, é possível concluir que a presença de hidroxila em compostos cíclicos, sejam eles aromáticos (Figura 7.9) ou não, tende a aumentar a eficiência do inibidor. Adicionalmente o grupo amino,

em compostos heterocíclicos hidroxilados, tende a melhorar a eficiência dos inibidores mostrando um sinergismo entre esses grupos substituintes.

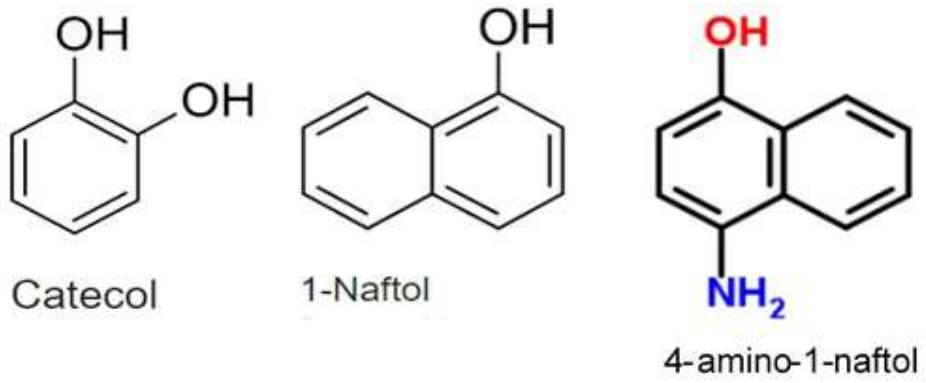

Figura 7.9: Estrutura dos compostos de oxigênio testados.

Segundo Verma *et al*. (2018) os grupos doadores de elétrons como -OH, $-NH_2$, $-CH_3$ e $-OCH_3$, tendem a aumentar a eficiência de inibidores enquanto que os grupos receptores como $-NO_2$, -CN, -COOH, $-COOC_2H_5$, tendem a reduzir a eficiência. Os substituintes doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica no centro ativo de adsorção do inibidor, aumentando as interações entre a molécula orgânica e a superfície metálica. Este efeito pode ser melhor compreendido comparando-se a constante de Hammett (σ) para os diferentes substituintes apresentados na figura 7.10. A molécula de quinolina não apresenta substituintes e as demais possuem substituintes tais como, -OH e $-NO_2$.

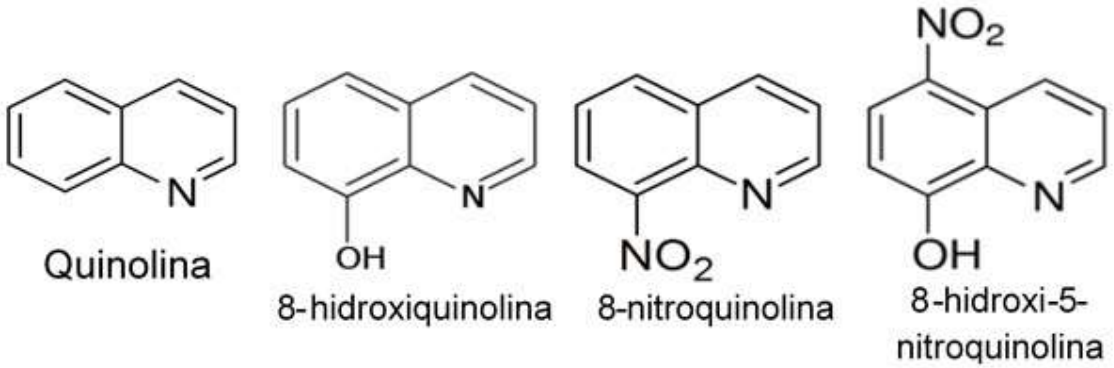

Figura 7.10: Estrutura dos compostos heterocíclicos (quinolinas substituídas) contendo oxigênio.

Os valores tabelados para as constantes de Hammett para os substituintes em heterocíclicos consta na Tabela 7.2. Estes valores são obtidos pela equação de Hammettt

(7.1) e se correlacionam com a taxa de corrosão ou eficiência dos compostos orgânicos conforme na equação 7.2.

$$\log \frac{K_R}{K_H} = \rho\sigma \tag{7.1}$$

$$\log \frac{\eta\%_R}{\eta\%_H} = \log \frac{C_{rH}}{C_{rR}} = \rho\sigma - \log \frac{\theta_R}{\theta_H} \tag{7.2}$$

Onde, K_R e K_H são as constantes de equilíbrio para os compostos orgânicos com e sem substituintes, respectivamente, ρ é o parâmetro de reação cujo valor numérico depende da natureza da reação, e σ é a constante de Hammett que reflete o efeito eletrônico total no centro de reação ou adsorção. As eficiências obtidas com inibidor são $\eta\%$, sendo o índice $_R$ correspondente a molécula com substituinte, e $_H$ sem substituintes. Cr são as taxas de corrosão, e θ o grau de recobrimento da superfície.

Tabela 7.2: Constantes de Hammett (σ) para os diferentes substituintes em heterocíclicos ou aromáticos (VERMA *et al.*, 2018).

Substituintes	σ_m	σ_p
$-CH_3$	-0,07	-0,17
$-C(CH_3)_3$	-0,10	-0,20
-CN	+0,56	+0,66
-COOH	+0,36	+0,43
$-CONH_2$	+0,28	+0,36
$-NH_2$	-0,16	-0,66
$-NO_2$	+0,71	+0,78
-OH	+0,12	-0,37
$-OCH_3$	+0,12	-0,22
-H	0,00	0,00

σ_m: substituídos na posição meta; σ_p: substituídos na posição para.

Os compostos de enxofre foram os mais eficientes entre as famílias e seus resultados de perda de massa são apresentados na Figura 7.11. Os compostos sulfurados são, geralmente, mais eficientes em meios com ácido sulfúrico, enquanto que os nitrogenados tem melhor desempenho em meios de ácido clorídrico (VERMA *et al*., 2018). Quanto aos meios contendo ácidos orgânicos ainda não há um consenso na literatura científica. Compostos derivados do tiofeno substituído, por exemplo, mostraram excelente proteção para ligas de ferro (BOUKLAH *et al*., 2005) e de cobre (FOUDA; WAHED, 2016) imerso em meio de ácido nitrico, mas a presença dos substituintes reduzem a eficiência do tiofeno em aço carbono (TAN *et al*., 2006) imerso em H_2SO_4. Ozcan, Dehri, Erbil (2004) avaliaram tioureias como inibidores para aço carbono em meio H_2SO_4 0,1M empregando métodos eletroquímicos, encontrando eficiências na faixa de 51,9% a 92,9%, nas concentrações de 10^{-4}mM, e 10^{-2}mM respectivamente. O meio, portanto, exerce uma grande influência na adsorção das moléculas de enxofre na superfície.

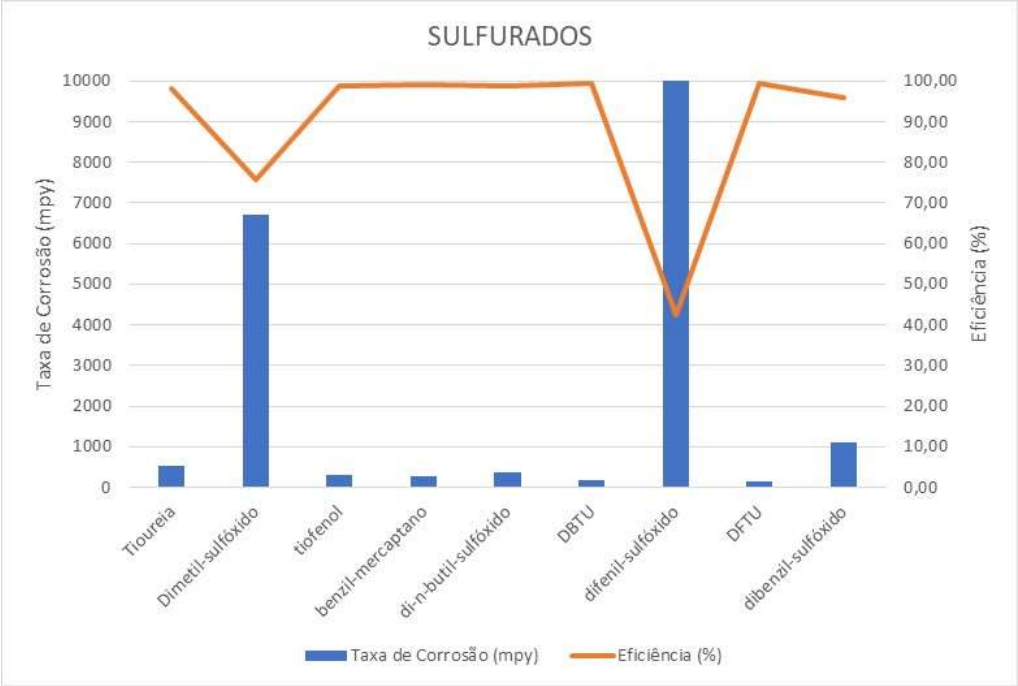

Figura 7.11: Taxas de corrosão e eficiências dos compostos de enxofre (T=80ºC, t=5h, aço P110).

O ferro (Fe) no estado de oxidação zero é um ácido mole, e o composto contendo enxofre uma base mole. Desta forma, a interação eletrostática entre Fe e S é mais favorável que a interação entre Fe e Nitrogênio (base dura). Sendo o oxigênio uma base dura, também possui interação com o Fe menos favorecida, explicando a menor eficiência observada nos

compostos contendo oxigênio, em comparação com os compostos contendo enxofre. No processo de adsorção, o inibidor introduz carga negativa no metal que, segundo o principio da eletroneutralidade, tenderá a manter seu estado de oxidação próximo de zero, através de dois processos: retrodoação de elétrons para o átomo de enxofre, ou redistribuição da carga para outras regiões do metal, como por exemplo, as regiões catódicas. No caso do enxofre, a retrodoação é favorecida visto que este elemento possui orbitais d compatíveis com os orbitais d do metal, formando uma ligação dp-dp, reduzindo a carga residual positiva no enxofre e a carga residual negativa no ferro. Já no caso de compostos contendo oxigênio e nitrogênio, estes elementos não possuem orbitais d compatíveis com os do metal, impedindo a retrodoação e a formação da ligação p. A redistribuição da carga residual negativa só será possível através de sua concentração nas regiões catódicas, aumentando a velocidade de redução do hidrogênio e consequentemente a taxa de corrosão. Assim, nos compostos contendo enxofre, além de ligações mais fortes entre inibidor/metal existe carga residual negativa menor no catodo, diminuindo a velocidade de redução do hidrogênio e a taxa de corrosão (DONNELY *et al*., 1974).

Após a avaliação das moléculas orgânicas em relação a corrosão uniforme (supondo-se até então que esta é a morfologia predominante e, portanto a mais crítica) em 5h de imersão, algumas moléculas foram selecionadas para testes em maior tempo de imersão (24h), obtenção da taxa de penetração e avaliação se há presença de pites nas superfícies. As tabelas 7.3 e 7.4 apresentam um exemplo dos dados obtidos para corrosão uniforme, e corrosão localizada respectivamente.

Tabela 7.3: Dados para cálculo das taxas de corrosão uniforme do aço P110 obtidas em 24h de imersão em meio ácido orgânico a 80ºC com inibidor Quinolina.

CP	Área (cm^2)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔM (g)	ΔM/área (g/cm^2)	TCU (mm/ano)	TCU média (mm/ano)	TCU (mpy)	TCU média (mpy)
1	6,909	7,5189	6,6971	0,8218	0,1189	55,24		2174,6	
2	6,882	7,5807	6,7202	0,8605	0,1250	58,06	57,27±1,36	2286,0	2254,98
3	6,655	7,0802	6,2432	0,8388	0,1260	58,53		2304,3	

Tabela 7.4: Dados para cálculo da taxa de penetração e identificação de corrosão localizada em 24h de imersão em meio ácido orgânico com inibidor Quinolina.

Material	CP	Profundidade (μm)	Taxa de Penetração	
			(mm/ano)	(mpy)
P110	1	206,0	75,2	2960

Os dados de taxa de penetração foram utilizados para avaliação da corrosão localizada e são apresentados na Tabela 7.5 e plotados no gráfico da Figura 7.12. Nesta avaliação foram incluídos alguns inibidores comerciais para estabelecer uma referência para as formulações desenvolvidas. De acordo com os valores obtidos para corrosão uniforme apenas um dos inibidores tem suas taxas abaixo de 200mpy para os dois tempos de imersão.

Tabela 7.5: Taxas de corrosão obtidas em 5h e 24h de imersão em meio ácido orgânico para corrosão uniforme (TCU) e corrosão localizada (TCL).

Composto	**TCU (mpy) Imersão 5h**	**TCU (mpy) Imersão 24h**	**TCL (mpy)**
BRANCO	27566,0	6227,9	*
Anilina	22673,0	2447,3	2041
dietilamina	22779,0	2817,1	1868
ODA	287,0	6911,0	*
Piridina	17343,0	3238,5	1768
Quinolina	16635,0	2255,0	2960
Imidazol	16419,0	7305,6	10059
4-metil-imidazol	19710,0	9068,5	10059
nCDI	10991,0	4546,5	4311
benzotriazol	6744,0	2606,0	438
DBTU	189,0	70,0	431
Inibidor Comercial1	106,0	138,0	*
Inibidor Comercial2	723,0	852,0	*
Inibidor Comercial3	3615,0	2967,0	*

TCL=Taxa de corrosão localizada ou Taxa de penetração
*Taxas de penetração não obtidas

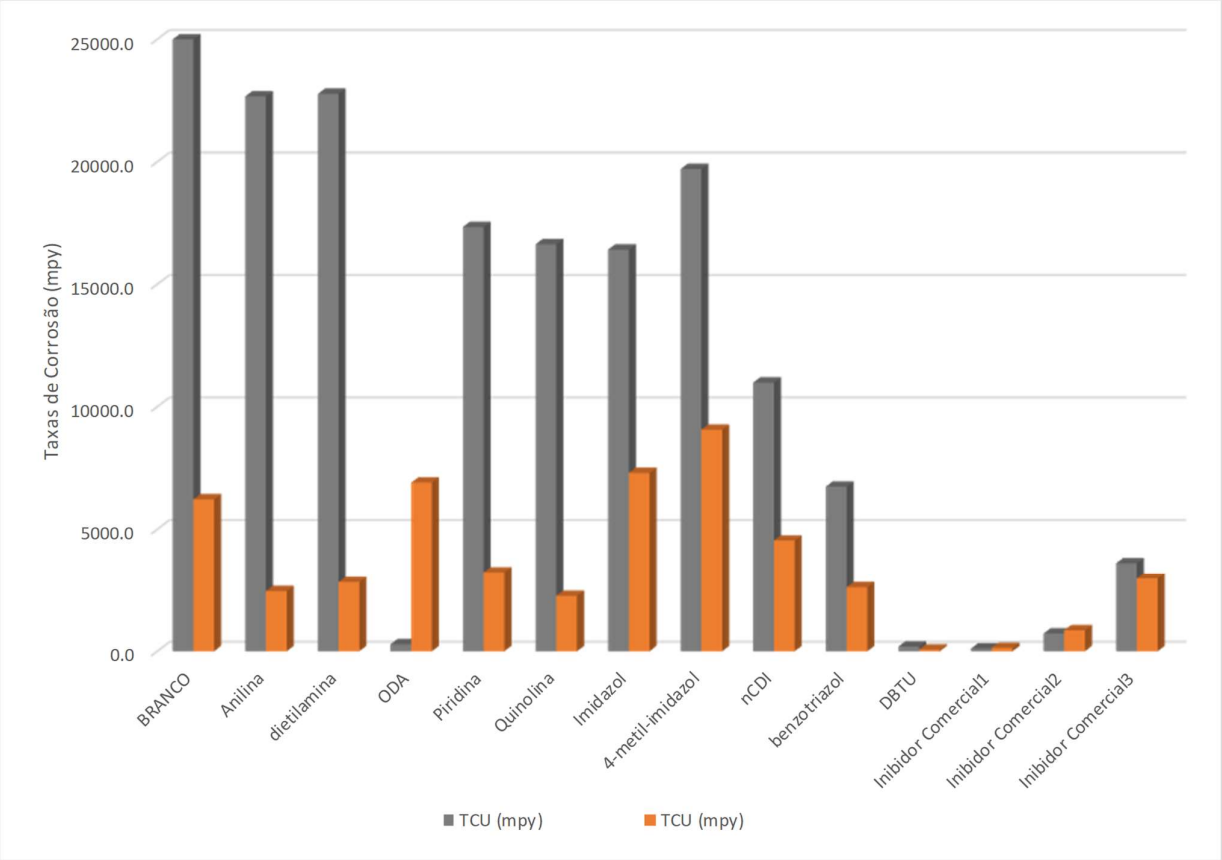

Figura 7.12: Resultados de perda de massa em diferentes tempos de imersão do aço P110 a 80ºC em meio ácido orgânico (acético+fórmico 12%).

Levando-se em consideração que a taxa de corrosão é diretamente proporcional a perda de massa, e inversamente proporcional ao tempo de imersão, considera-se que a perda de massa deve ser maior com maior tempo de exposição do material ao fluido ácido e que não necessariamente isso mantém uma relação linear com o tempo. O ensaio sem adição de inibidor (BRANCO) teve sua taxa de corrosão reduzida para quase 25%, com o aumento do tempo de ensaio. A massa final medida nos ensaios sem inibidor com menos horas (5h) foi na mesma ordem de grandeza que a massa final após 24h. Isto pode ocorrer devido as limitações de transferência de massa na superfície após as espécies estarem adsorvidas e reduzirem as taxas de reação pelo efeito de concentração dos íons na interface metal/solução. Foi observado por diversos autores que as taxas obtidas nas primeiras horas de ensaio são muito superiores aquelas obtidas em tempos mais longos (SINGH; GUPTA, 1996; GOPAL *et al*., 2015; MAINIER; SILVA, 2015). O mesmo não ocorre nos ensaios com inibidor. A maior parte dos inibidores teve suas taxas reduzidas na mesma proporção do

ensaio em branco, mas a octadecilamina mostrou o comportamento inverso. Suas taxas aumentaram com o aumento do tempo de imersão. Ocorre que por ser uma amina graxa sua solubilidade no meio é reduzida o que dificulta sua dispersão no fluido aquoso, problema este não detectado nas aminas de cadeia curta onde a solução teste é mais homogênea (Figura 7.13). Esta substância foi selecionada para um estudo mais aprofundado de solubilidade e composição de formulação inibidora adicionando-se tensoativos e um solvente mútuo, o butilglicol. Os inibidores comerciais foram mais eficientes e exibiram taxas muito reduzidas em relação a todos os princípios ativos, com exceção da 1,3-dibutiltioureia (DBTU). Sendo este composto também selecionado para compor uma formulação inibidora.

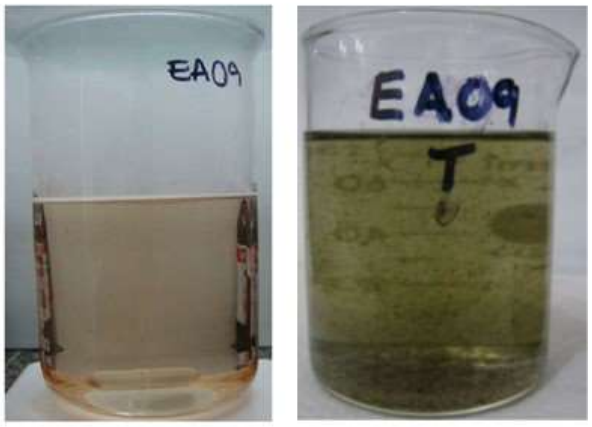

Figura 7.13: Aspecto das soluções de acidificação, antes do ensaio (à esquerda) e após o ensaio (à direita).

Os princípios ativos utilizados para uma varredura das principais famílias de compostos sugerida na literatura de patentes tiveram desempenho inferior aos inibidores comerciais e verificou-se a presença de duas principais morfologias de corrosão, a uniforme e localizada. Apenas os compostos benzotriazol e 1,3-dibutiltioureia apresentaram taxas de corrosão localizada dentro dos limites aceitáveis.

7.2 FORMULAÇÃO DOS INIBIDORES

O desenvolvimento de um inibidor de corrosão exige uma etapa preliminar de seleção de princípios ativos que, em conjunto com diversos aditivos, irá compor a formulação inibidora. Frequentemente é descrito em patentes que pode haver um efeito sinérgico entre vários princípios ativos. Portanto, buscou-se na tese realizar uma seleção prévia de

princípios ativos. Após obtidos os resultados em temperatura de 80ºC foi selecionado um número menor de substâncias para desenvolvimento de formulações.

Foram utilizados, no planejamento prévio, princípios ativos de diferentes famílias de compostos orgânicos como amina, tiol, tioureias, imidazol e aldeído para determinar quais teriam eficiência no processo de inibição de corrosão. Os princípios ativos foram utilizados isoladamente e em combinações binárias, de modo a possibilitar a análise dos efeitos sinérgicos e antagônicos. Após os resultados preliminares algumas formulações foram excluídas e os ativos com alto desempenho, acima de 90% de eficiência, foram utilizados para combinações ternárias.

Dentre os compostos orgânicos empregados como princípio ativo, as tioureias de alta massa molecular e aminas graxas constituíram o maior desafio em relação a etapa de formulação. A baixa solubilidade e alta instabilidade em diversos solventes dificultou o preparo da formulação inibidora de corrosão. A literatura técnica existente sugere um número reduzido de solventes. Tais solventes possuem pouca afinidade com o soluto limitando o percentual mássico deste princípio ativo na formulação inibidora.

7.2.1. TESTES DE SOLUBILIDADE EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Os princípios ativos sólidos selecionados para desenvolvimento de misturas homogêneas e estáveis mesmo após a adição em solução ácida orgânica, foram toiureias e aminas graxas.

A dibutiltioureia é sólida em temperatura ambiente (pó cristalino amarelo), insolúvel em água a 20ºC, não tóxico, não inflamável, não volátil a 80ºC, com temperatura de ebulição 250-270ºC e temperatura de fusão de 62º-65ºC. Aminas graxas, como a octadecilamina, são sólidas em temperatura ambiente com alto ponto de ebulição (sólido de cor branca, ponto de ebulição >300ºC, ponto de fulgor >150ºC) são insolúveis em água e apresentam alguma solubilidade em álcoois e cetonas.

Dentre os solventes testados para a dibutiltioureia os mais eficientes são n-metil pirrolidona e dimetil formamida, quando comparada às demais substâncias utilizadas nestes

ensaios: dimetil sulfóxido, álcool propargílico, butil glicol e etileno glicol, apresentadas em ordem decrescente de solubilidade.

A difeniltioureia não foi solubilizada em nenhum dos solventes puros, portanto foi reavaliada após obtenção de blendas (misturas) destes solventes. Para solubilização da octadecilamina foram testadas as seguintes substâncias: Ciclohexanona, Álcool isopropílico, Acetonitrila, Metil isobutil cetona, Metil etil cetona, n-metil pirrolidona, dimetil formamida e dimetil sulfoxido. Existindo dificuldade de dissolução da amostra em quase todos os solventes testados.

Todos os inibidores que ficaram solúveis e estáveis em temperatura ambiente, quando adicionados na solução ácida aquosa formaram pequenos cristais ou grânulos, surgindo um sistema bifásico (sólido-líquido) e/ou trifásico (dois líquidos imiscíveis e partículas em suspensão), o que leva a concluir que a dibutiltioureia e a octadecilamina nas concentrações do experimento é solúvel em solventes orgânicos, mas a presença de água na formulação ácida leva a sua precipitação.

Para solucionar este problema foram testados alguns tensoativos na formulação. Inicialmente observou-se uma pequena formação de espuma e ligeira turvação da solução. Entretanto após alguns minutos (aproximadamente 30 min), houve completa dissolução do precipitado, formando uma solução homogênea, límpida estável, para a formulação contendo dibutiltioureia. Embora a dibutiltioureia seja muito solúvel em n-metil pirrolidona e dimetil formamida, na formulação ácida final ocorre sua precipitação, mesmo na presença dos agentes surfactantes testados.

A formação dos cristais e de sistemas bifásicos motivou o desenvolvimento de metodologia qualitativa para avaliação dos solventes e dos tensoativos. Os solventes utilizados foram classificados de acordo com seus parâmetros de solubilidade (Figura 7.14).

O parâmetro de solubilidade de Hansen (δ_T) consiste na soma de três fatores: O coeficiente de dispersão (δ_d), polaridade (δ_P) e ligações hidrogênio (δ_H). A teoria da solvência de Hildebrand/Hansen tem como premissa que a raiz quadrada da densidade de energia de coesão entre as moléculas expressa um valor numérico que indica a capacidade de solvência de um solvente específico. Compostos com δ_T próximos tendem a formar melhores misturas, solventes que apresentam um δ_T próximo ao δ_T de um analito teoricamente

resultam em boa eficiência de interação (VILLA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2011). Quando não é possível encontrar parâmetros de solubilidade do solvente e analito próximos, de maneira que se forme uma mistura homogênea, uma alternativa bastante explorada na extração de componentes de petróleo é a obtenção de blendas de solventes (SILVA *et al.*, 2013). Uma solução contendo mais de um solvente possui parâmetros de solubilidade de Hansen diferentes dos parâmetros para os componentes puros.

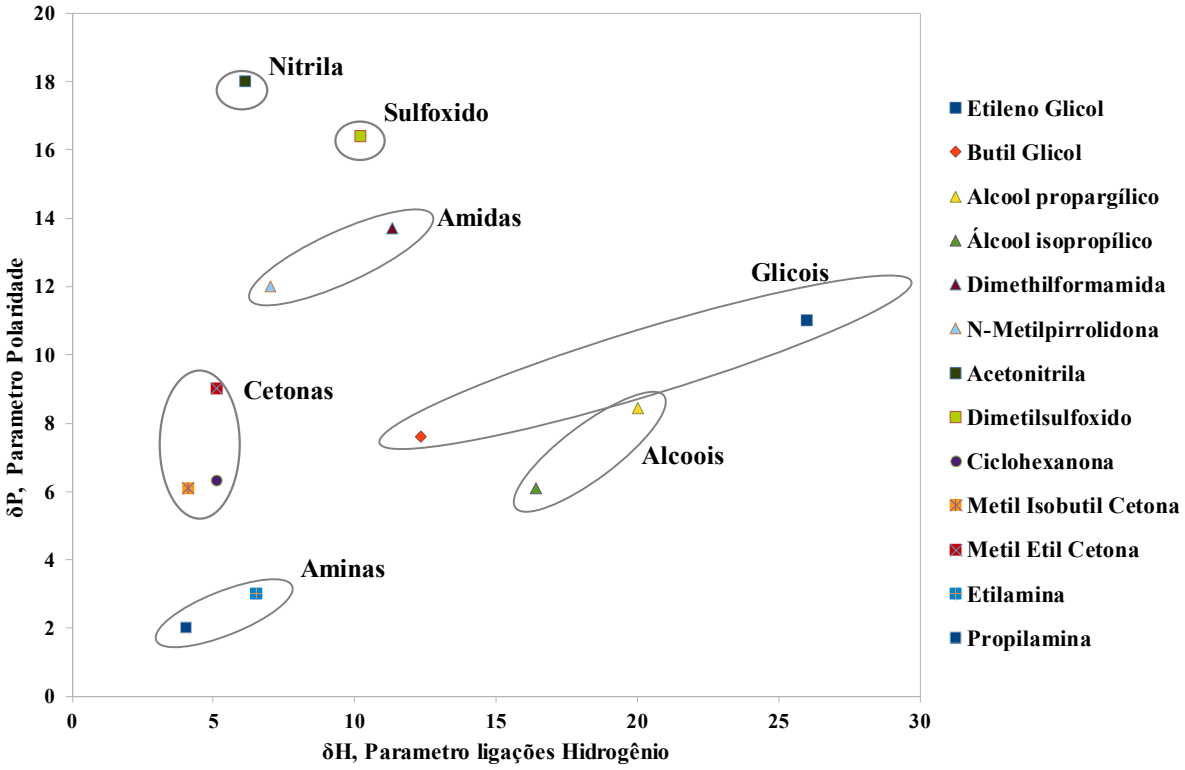

Figura 7.14: Parâmetros de solubilidade dos solventes orgânicos empregados na solubilização de princípios ativos.

Os solventes testados para amina graxa foram álcoois, nitrila, amida e sulfóxido onde a solubilidade foi bastante reduzida. No caso das cetonas foi observada uma melhor solubilidade que pode ser atribuída a proximidade dos parâmetros de solubilidade destas funções orgânicas, como mostrado na Figura 7.14.

Os solventes utilizados na solubilização da dibutiltioureia (DBTU) mostraram uma solubilidade decrescente na ordem, amida, sulfóxido, álcool acetilênico e glicol. Os solventes mais compatíveis com a DBTU tem um valor alto de δ_P e baixo de δ_H quando comparados aos solventes incompatíveis. Isto nos leva a concluir que este composto tem um parâmetro próximo das regiões de amida e dimetil sulfóxido. Embora não tenha apresentado a melhor

eficiência na solubilização da DBTU, o álcool propargílico quando misturado ao butilglicol melhora a interação entre a fase sólida e líquida. Este composto, além de ser um solvente para este composto, é citado na maior parte das patentes de inibidores de corrosão como uma substância que apresenta efeitos sinérgicos quando misturado com outros ativos.

A difeniltioureia (DFTU) apresentou a menor solubilidade dentre todos os compostos empregados como princípios ativos. Foram realizados ensaios de solubilidade em alguns solventes orgânicos puros e em combinações (blendas) em temperatura ambiente até que se obtivesse uma blenda estável. Os solventes foram selecionados com base em similaridade estrutural, e polaridade. A Tabela 7.6 apresenta um resumo dos resultados obtidos, onde a solubilidade cresceu de fracamente solúvel (+), até muito solúvel (++++).

Tabela 7.6: Classificação dos solventes de acordo com observação visual.

Solvente	Solubilização	Precipitado após repouso
Acetofenona	+	não modificou
Ciclohexanona	+++	pequenos grânulos
Etanol	+	não modificou
DMSO	++	muitos cristais
Ciclohexanona+DMSO	+++	poucos cristais
Ciclohexanona+Etanol	+++	pequenos grânulos
Ciclohexanona+Etanol+DMSO	++++	nenhum precipitado

A difeniltioureia possui uma característica estrutural diferente da dibutiltioureia, apesar de possuírem o mesmo grupo funcional, a presença de anéis aromáticos modifica os parâmetros deste composto conforme observado experimentalmente. O sulfóxido foi mais eficiente para a tioureia com grupo alquila (DBTU) do que para a arila (DFTU). Foi buscado então um parâmetro de solubilidade intermediário, visto que a cetona mostrou um desempenho melhor do que esperado.

A. Etanol:

A solubilidade de algumas alquiltioureias em etanol é descrita como “muito solúvel” (HAYNES *et al*., 2012). Contudo, nos testes experimentais com este solvente, foi observado que a solubilidade é limitada, e a adição de etanol puro não teve efeito visível sobre a solubilidade (Figura 7.15(a)). O álcool acetilênico não proporcionou uma boa solubilização sendo portanto descartado para a obtenção de blendas.

B. Ciclohexanona:

A substituição do etanol por ciclohexanona melhorou a solubilidade da DFTU. A solubilidade aumenta com o aquecimento, mas após o resfriamento da solução e repouso ocorre uma lenta precipitação do soluto (Figura 7.15(b)) iniciada logo que é atingida a temperatura ambiente permanecendo inalterada após 24 h em repouso.

C. Dimetil Sulfóxido (DMSO):

O solvente dimetil sulfóxido teve um desempenho superior ao etanol, mas inferior a ciclohexanona na solubilização, e principalmente, na estabilização da DFTU. A formação do precipitado, neste caso, ocorre rapidamente (Figura 7.15(c)) e após algumas horas em repouso há uma grande quantidade de soluto precipitado no fundo do recipiente.

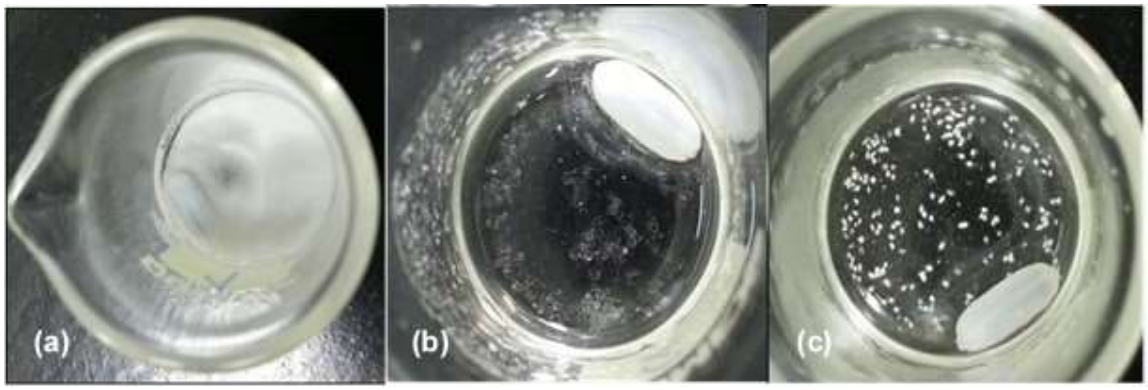

Figura 7.15: Solubilização da difeniltioureia em: (a) etanol anidro; (b) ciclohexanona; (c) DMSO.

7.2.2. TESTES DE SOLUBILIDADE COM BLENDAS DE SOLVENTES

Após os testes com solventes puros e levando-se em consideração que a ciclohexanona foi o melhor solvente entre os utilizados, foram testadas então misturas de solventes contendo ciclohexanona.

A. Ciclohexanona e DMSO:

A mistura de solventes se mostrou eficiente na solubilização, contudo a estabilização do soluto ficou comprometida quando foi utilizado o DMSO. Houve formação de precipitado sob a forma cristais (Figura 7.16(a)). A adição de Ciclohexanona em DMSO aumentou o tempo de estabilidade da mistura já que a formação de cristais foi mais lenta do que em DMSO puro.

B. Ciclohexanona e Etanol:

Esta mistura de solventes apresentou um comportamento similar a ciclohexanona pura. Houve formação de precipitado após 20 minutos em repouso (Figura 7.16(b)) indicando que o etanol não interferiu negativamente no processo de solubilização da DFTU.

C. Ciclohexanona, DMSO e Etanol:

Esta mistura ternária teve a melhor eficiência de solubilização dentre as blendas, contendo ciclohexanona testadas, mantendo-se estável mesmo após uma semana em repouso em temperatura ambiente(Figura 7.16(c)). Após a definição da melhor blenda a formulação foi otimizada para definir a quantidade ideal de cada componente elevando a concentração de princípio ativo no seu limite de solubilidade.

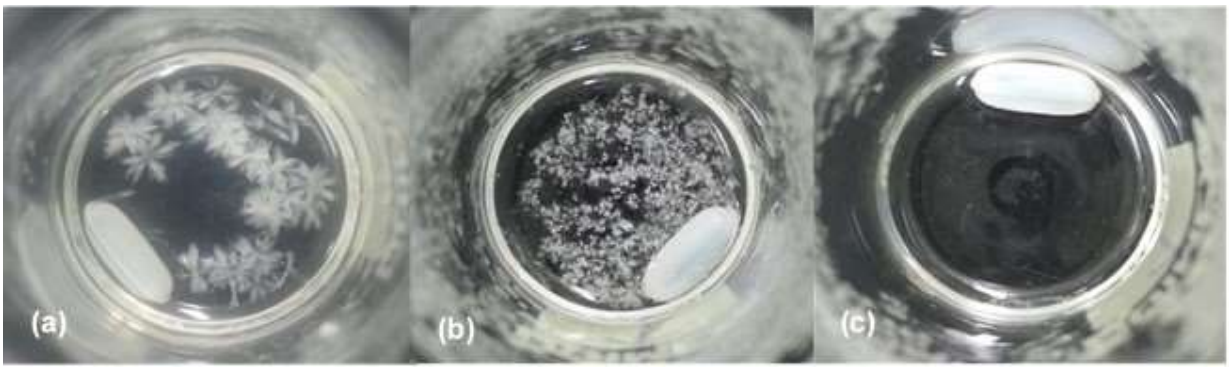

Figura 7.16: Solubilização da difeniltioureia em: (a) ciclohexanona+DMSO; (b) ciclohexanona+etanol; (c) ciclohexanona+etanol+DMSO.

7.3 OTIMIZAÇÃO DA FORMULAÇÃO CONTENDO DFTU

Após a solubilização da difeniltioureia em mistura de solventes orgânicos contendo outros coadjuvantes, foi elaborada uma formulação inibidora, **IC1**, cujo principal princípio ativo é a DFTU. No momento da adição do inibidor ao fluido aquoso foi observada a formação

instantânea de cristais. Os testes realizados para otimizar esta formulação inibidora (**IC1**) tiveram como objetivo aumentar a quantidade da DFTU até seu limite máximo de solubilidade em fluido aquoso.

A composição das variações do inibidor **IC1**, iniciou com a concentração máxima de DFTU de aproximadamente 2%, até atingir uma concentração de aproximadamente 5%. Após o preparo das formulações inibidoras, ocorreu o escurecimento gradual destas (Figura 7.17). Também nota-se que ficaram ligeiramente turvas durante o preparo e após uma semana em repouso tornaram-se límpidas, mantendo-se estáveis após este período.

Figura 7.17: Formulações de inibidor contendo difeniltioureia, logo após o preparo à esquerda, e após mantida em repouso (1 semana) à direita.

7.4. TESTES COM TENSOATIVOS PARA ESTABILIZAÇÃO EM FLUIDO AQUOSO

A segunda fase de otimização da formulação **IC1** foi realizada com a formulação contendo maior concentração de DFTU (5%), substituindo-se os tensoativos de modo a permitir uma compatibilização com fluido aquoso. A formulação **IC1**, com concentração de 5% do princípio ativo na mistura de solventes etanol, DMSO e ciclohexanona, foi utilizada adicionando-se aproximadamente 8% dos diferentes tensoativos. A adição do tensoativo aumentou ligeiramente a solubilidade da **DFTU,** pois o aspecto inicialmente turvo ficou límpido.

O escurecimento após o preparo de formulações inibidoras de corrosão ocorre sempre que são adicionados compostos com grupos polares contendo pares de elétrons

passíveis de oxidação. O álcool acetilênico é um destes compostos e os nitrogenados como aminas, entre outros, sofrem o mesmo processo. Entretanto o aparecimento de coloração escura não afeta a eficiência do inibidor final, o que foi comprovado por meio de testes de envelhecimento, mostrados no item 7.6 deste trabalho. Os inibidores comerciais apresentam esta mesma característica de escurecimento do inibidor.

Os tensoativos nonil fenol etoxilados estão entre os mais empregados, pois apresentam boas propriedades melhorando a estabilidade das formulações sem afetar sua eficiência. Os HLB, já apresentados na Tabela 6.2, mostram que dentre estes tensoativos o que possui maior afinidade com a água da linha de nonil fenol etoxilados é o **TR15**, onde foi observado a menor altura do menisco formado na fase superior do balão volumétrico (Figura 7.18). Entretanto, após permanecer em repouso a altura dos meniscos nos diferentes tensoativos da linha **TR** fica muito próxima não podendo mais ser diferenciada após 24h em repouso. A formulação inibidora fica na fase superior por possuir menor densidade em relação ao fluido aquoso com ácido. O aspecto da solução aquosa fica mais límpido com o tempo de repouso devido a migração da fase orgânica (inibidor).

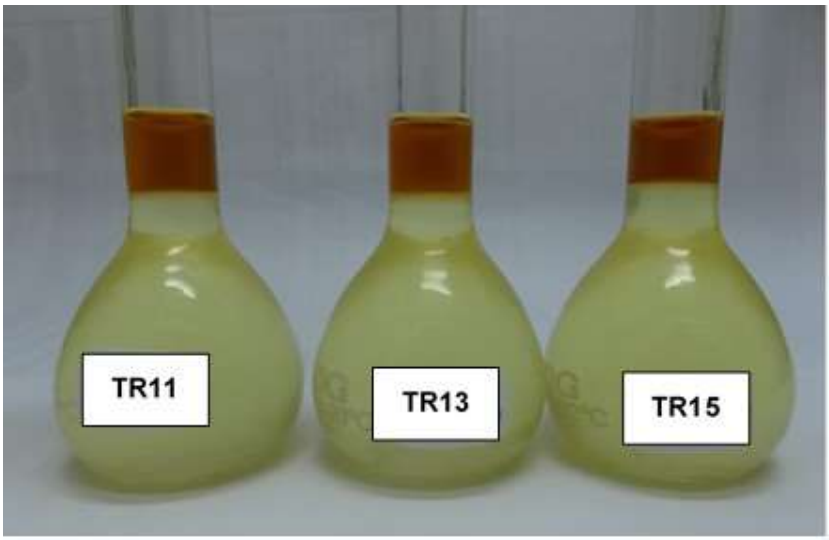

Figura 7.18: Balões com formulação inibidora em fluido ácido orgânico com os tensoativos de nonil fenol etoxilados com HLB 11 – TR11, HLB 13 – TR13, e HLB 15 – TR15.

Os tensoativos **TG**, **TU60** e **TU90** possuem HLB com valores intermediários aos da linha dos nonil fenol etoxilados. Sendo o **TG** com maior afinidade com a fase aquosa, por possuir maior HLB. Após seu preparo foi possível observar que o **TG** teve um desempenho pior em relação ao **TU** (Figura 7.19). Os tensoativos **TU** são derivados do álcool graxo laurílico sendo seu grau de etoxilação maior no **TU90**. Este radical etoxila confere um aumento da hidrofilicidade a molécula, portanto quanto maior o grau de etoxilação para uma mesma linha de tensoativos maior seu HLB e maior sua afinidade com a fase aquosa. Os dois tensoativos da linha **TU** apresentaram resultados superiores até mesmo da linha **TR** já utilizada. Foi observado uma altura dos meniscos da fase orgânica menor dentre todos os tensoativos utilizados.

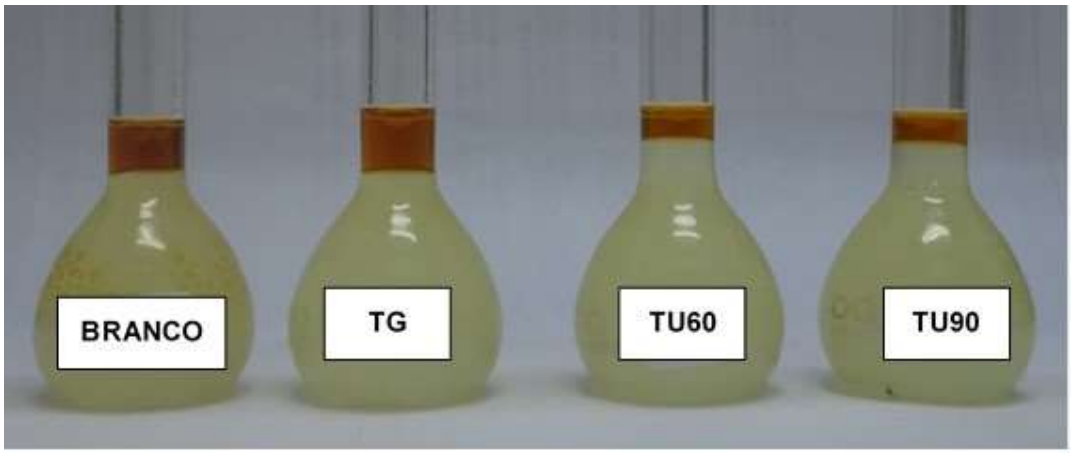

Figura 7.19: Balões com formulação inibidora em fluido ácido orgânico com os tensoativos de álcool graxo etoxilado (TU) e copolímero (TG) com HLB 14,0 – TG; HLB 11,5 – TU60; HLB 13,4 – TU90.

Comparando o **BRANCO** com **TU90** foi possível perceber que após 24h em repouso a solução permanece límpida e estável. O menisco mantém a mesma altura indicando que este tensoativo é o mais eficiente entre todos os testados mesmo após um período mais longo em repouso. É importante ressaltar que durante os ensaios de corrosão as células de acidificação permanecem em repouso e quanto maior a estabilidade ao longo do tempo, maior interação dos ativos dispersos no fluido aquoso com a superfície dos aços possibilitando assim uma proteção mais eficiente contra corrosão.

O tensoativo **TG** é constituído por copolímero em bloco de óxido de etileno e propileno. É provável que devido as suas características físico químicas ocorra preferencialmente um inchamento e não uma solubilização total deste composto em meio

aquoso. Após 24h em repouso o comportamento do fluido contendo **TG** permanece inalterado. A altura do menisco medida no balão volumétrico, contendo **TG**, foi maior até em relação ao balão sem tensoativo (branco), mostrando que há um aumento do volume hidrodinâmico. Conclui-se que este seria o tensoativo menos indicado dentre todos os testados.

7.5. DESEMPENHO DAS FORMULAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA

A matriz de planejamento das formulações utilizadas em meio aquoso contendo ácidos orgânicos com os resultados dos sete princípios ativos testados individualmente, e combinações entre eles é apresentada na Tabela 7.7. Nas formulações com os ativos isolados, os compostos de enxofre (AT2=alquiltioureia; AS= aromático sulfurado; AT1= alquil tioureia) apresentaram melhor desempenho em relação aos demais compostos. Vale ressaltar que nas composições binárias apenas as formulações contendo estes compostos apresentaram bons resultados, as demais composições apresentaram taxas de corrosão uniforme muito altas. O material mais protegido foi o aço carbono (P110) devido ao maior número de resultados com taxas próximas, ou abaixo de 200mpy. Apenas o inibidor **IC1**, e sua variação **IC1_k**, foi aprovado nesta etapa de acordo com os critérios estabelecidos (item 6.2.7.2). Este resultado aponta uma interação favorável das duas tioureias (AT1 e AT2) mostrando o sinergismo destes compostos sulfurados.

As formulações com melhor desempenho foram enviadas ao INT para confirmação dos resultados e avaliação de corrosão localizada. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 7.8. Alguns inibidores, como o **IC12**, foram aprovados na corrosão uniforme, mas reprovados na corrosão localizada. Apenas o **IC1** foi aprovado em todos os critérios para os dois materiais. Este inibidor apresentou, inicialmente, muitos problemas de estabilidade e de compatibilidade com o fluido aquoso que foram contornados com o rebalanceamento de componentes e uso de misturas de solventes para estabilizar o ativo **AT1**. Uma nova formulação mais estável foi obtida a IC1_k, onde a letra K se refere a décima primeira composição (11ª variação do IC1) testada.

Tabela 7.7: Matriz com as formulações inibidoras utilizadas no ensaio de acidificação a 100ºC com as taxas de corrosão (mpy) para os aços P110 e Super13.

C	AG	AT2	AS	TRI	IM	AL	AT1	Inibidor	P110 (mpy)	S13 (mpy)
1	**1**	0	0	0	0	0	0	**IC4**	7262	10833
2	0	**1**	0	0	0	0	0	**IC3**	63	306.9
3	0	0	**1**	0	0	0	0	**IC18**	132	614
4	0	0	0	**1**	0	0	0	**IC6**	8667	1523
5	0	0	0	0	**1**	0	0	**IC7**	834	3112
6	0	0	0	0	0	**1**	0	**IC8**	5841	2430
7	0	0	0	0	0	0	**1**	**IC2**	308.6	544.2
8	**1**	**1**	0	0	0	0	0	**IC9**	44	865
9	**1**	0	**1**	0	0	0	0	**IC10**	42	1003
10	**1**	0	0	0	**1**	0	0	**IC11**	5968	11334
11	**1**	0	0	0	0	0	**1**	**IC12**	68	12547
12	0	**1**	**1**	0	0	0	0	**IC13**	335	328
13	0	**1**	0	**1**	0	0	0	**IC14**	128	6128.5
14	0	**1**	0	0	0	0	**1**	**IC1**	47.5	64.9
15	0	**1**	0	0	0	0	**1**	**IC1_K**	38	15
16	0	**1**	0	0	**1**	0	0	**IC5**	161	12920
17	0	**1**	0	0	**1**	0	0	**IC15**	114.1	1988
18	0	0	**1**	0	**1**	0	0	**IC17**	3528	3088
19	0	0	**1**	0	0	0	**1**	**IC16**	393	4081
20	0	0	0	**1**	0	**1**	0	**IC19**	40.1	322.7

AG = amina graxa; AT2 = alquil tioureia 2; AS = aromático sulfurado; TRI = triazina; IM = imidazol; AL = aldeído; AT1 = alquil tioureia 1.

Tabela 7.8: Taxas de corrosão uniforme e localizada para inibidores com alta eficiência.

INIBIDORES	Material	Taxa de Corrosão Uniforme (mpy)	Taxa de Corrosão Localizada (mpy)
IC3	S13	131.56	2087.8
IC15	P110	108.94	241.78
IC5	P110	167.33	1284.8
IC1	S13	65.86	Pite raso
IC3	P110	69.59	1068.87
IC18	P110	114.11	Pite raso
IC1	P110	93.67	Pite raso
IC10	P110	40.11	Pite raso

7.6 TESTE DE ENVELHECIMENTO

O inibidor aprovado em todas as fases (corrosão uniforme e localizada), a formulação denominada IC1_k, foi avaliada de maneira mais minuciosa devido a homogeneidade dos dados experimentais, e resposta em relação às variáveis do sistema. As taxas de corrosão uniforme, obtidas por perda de massa, foram utilizadas para avaliar se num período de estocagem este inibidor se manteria eficiente. Esta análise foi necessária devido à alta reatividade do princípio ativo (AT1) e possibilidade de aplicação industrial desta formulação. Conforme a Figura 7.20, as taxas de corrosão estão dentro dos limites de aceitação, ou seja, abaixo de 100 mpy. Os desvios das taxas obtidas com o aço inoxidável (S13) estão dentro da margem de erro experimental estabelecido de 10%, mas os resultados com o aço carbono (P110) ficaram dispersos de forma aleatória.

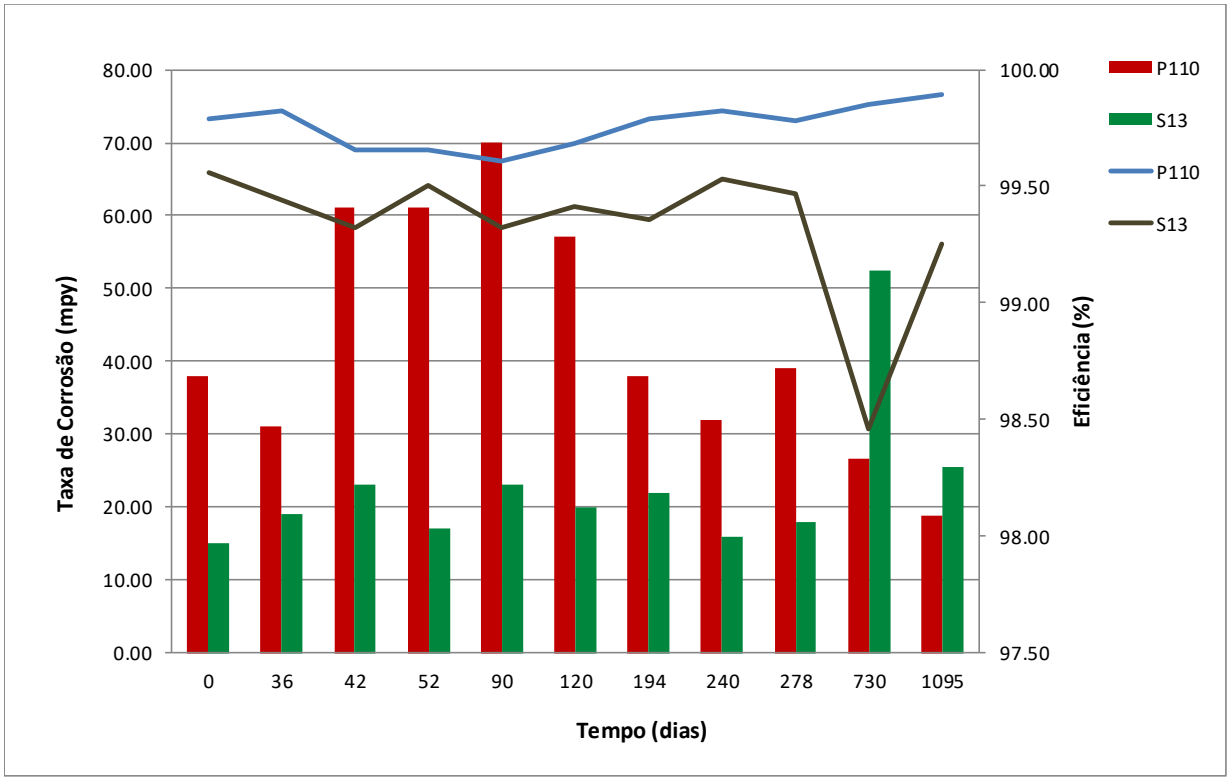

Figura 7.20: Avaliação da eficiência do inibidor IC1_k com o tempo de estocagem, ensaios realizados a 100°C, em pressão atmosférica.

7.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CORROSÃO

A temperatura é uma importante variável do sistema, pois com sua elevação é esperado que o processo corrosivo se intensifique. O efeito desta variável foi avaliado utilizando a relação de Arrhenius com o objetivo de se obter as energias de ativação na faixa de temperatura estudada, de 60º a 120ºC. Foram plotadas as taxas de corrosão obtidas por perda de massa (Figura 7.21 e Figura 7.22) e empregada a equação 7.3 para obtenção dos parâmetros.

$$\log TCU = -\frac{Ea}{2{,}303RT} + logA \qquad (7.3)$$

Onde, TCU é a taxa de corrosão uniforme, E_a é a energia de ativação aparente da dissolução do aço, R é a constante molar dos gases, T é a temperatura absoluta (K), e A é o fator pré-exponencial.

Os valores obtidos para energia de ativação são exibidos nas Tabelas 7.9, e 7.10, onde é possível perceber pelos coeficientes de regressão (R^2) que estão na faixa de 0,85-0,98, que a corrosão dos aços P110 e S13 em meio ácido orgânico pode ser explicada usando o modelo cinético.

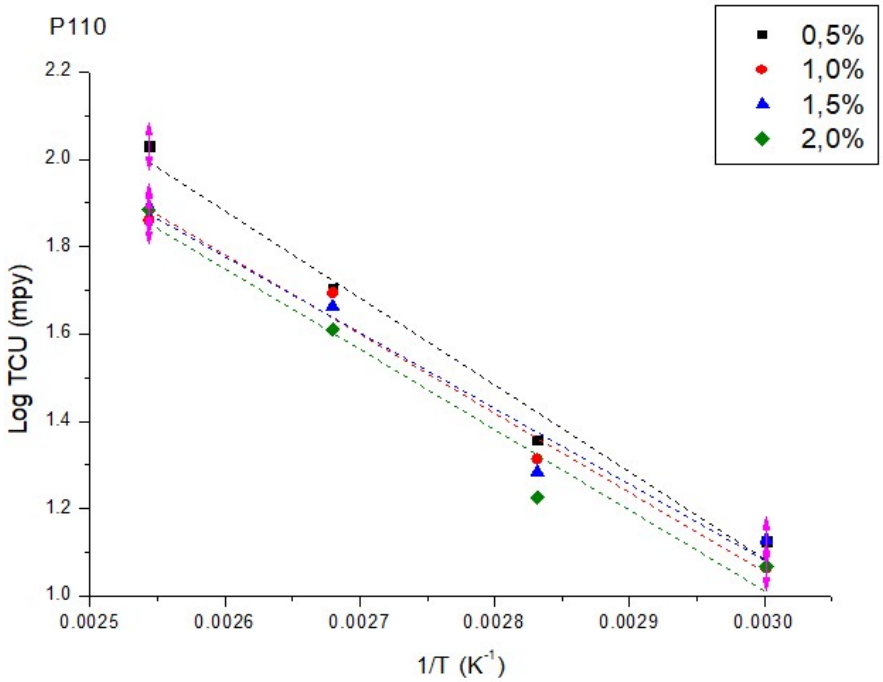

Figura 7.21: Gráfico de Arrhenius para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

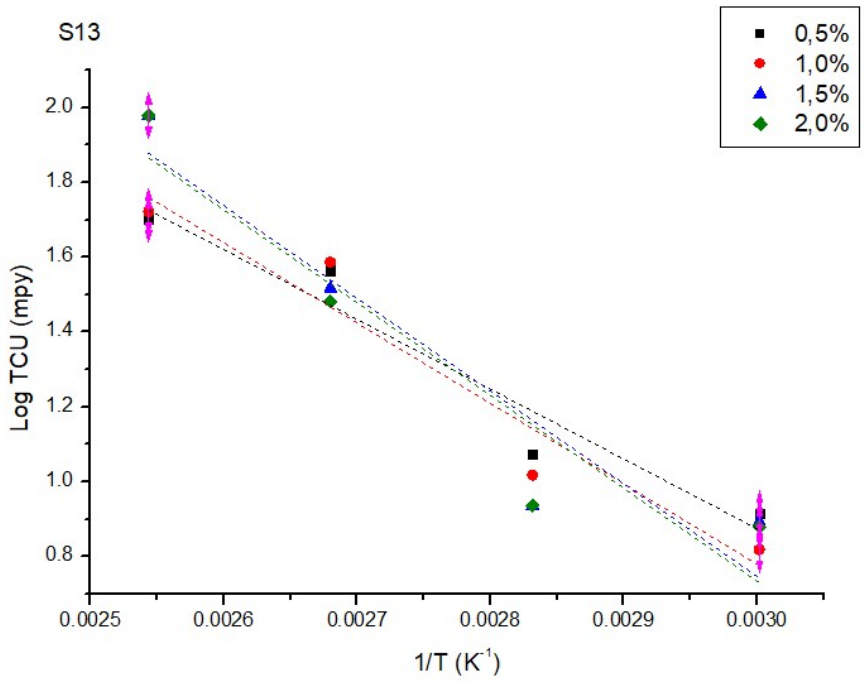

Figura 7.22: Gráfico de Arrhenius para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

Com a finalidade de aprimorar o estudo cinético da dissolução do aço e do mecanismo de inibição foram obtidas a entalpia e entropia do estado de transição empregando a Equação do estado de transição (equação 7.4). Os valores da taxa de corrosão obtidos por perda de massa (TCU) foram plotados no gráfico de log (TCU/T) vs 1/T (Figuras 7.23 e 7.24) onde puderam ser obtidos os coeficientes angular e linear das retas para obtenção de ΔH e ΔS, respectivamente.

$$\log\left(\frac{TCU}{T}\right) = \left(\log\left(\frac{R}{Nh}\right) + \left(-\frac{\Delta S}{2{,}303R}\right)\right) - \left(-\frac{\Delta H}{2{,}303RT}\right) \tag{7.4}$$

Onde TCU é a taxa de corrosão uniforme, h é a constante de Planck, N é o número de Avogadro, ΔS é a entropia, ΔH é a entalpia, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases.

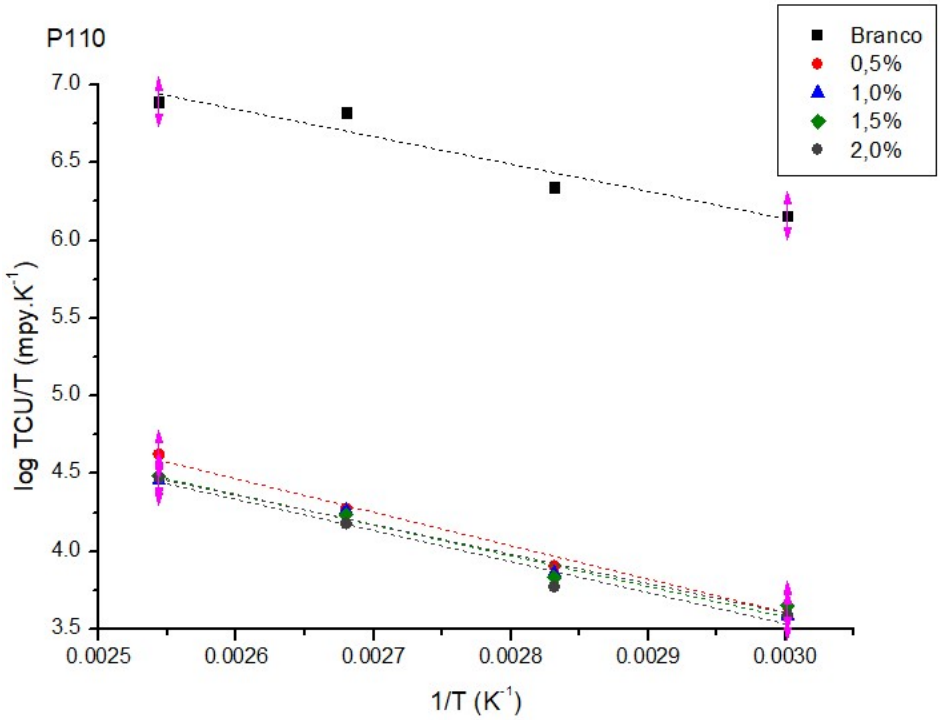

Figura 7.23: Gráfico de estado de transição para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

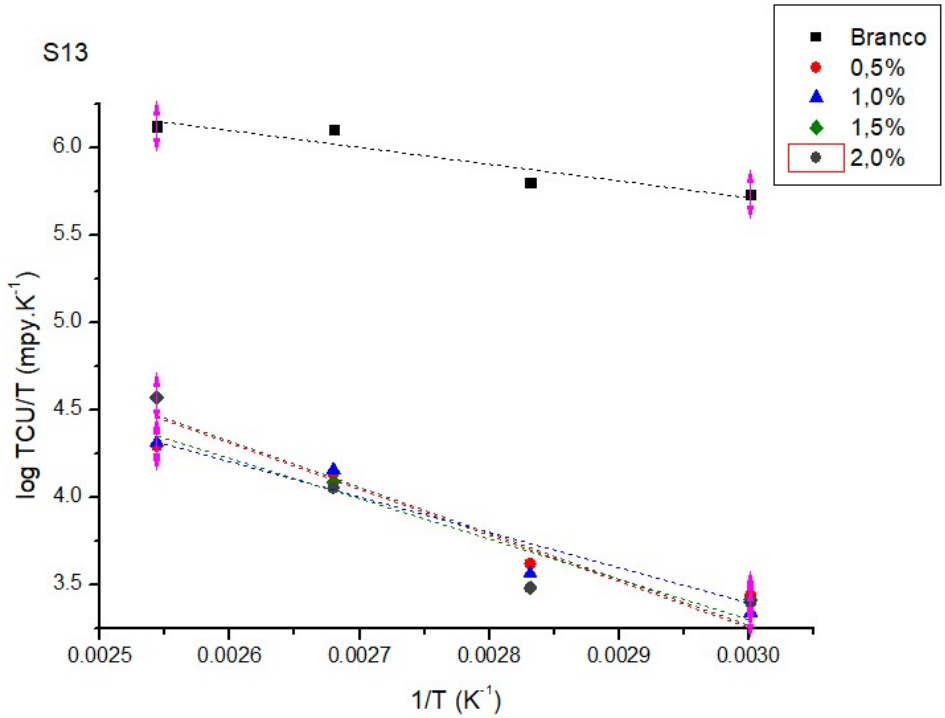

Figura 7.24: Gráfico de estado de transição para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

Tabela 7.9: Energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^*) e entropia (ΔS^*) obtidas para o aço P110 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

Concentração	R^2	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (kJ/mol.K)
BRANCO	0,919	30,673	38,266	15,106
0,5%	0,984	38,124	33,677	-21,002
1,0%	0,976	34,783	41,129	5,129
1,5%	0,968	33,234	37,786	15,730
2,0%	0,967	35,261	36,237	19,854

Tabela 7.10: Energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^*) e entropia (ΔS^*) obtidas para o aço S13 com inibidor IC1_k em diferentes concentrações (0,5%-2,0%) e temperaturas (60º-120ºC).

Concentração	R^2	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (kJ/mol.K)
BRANCO	0,8495	15,432	50,451	-16,133
0,5%	0,9429	35,692	18,404	32,937
1,0%	0,9424	41,094	38,696	16,454
1,5%	0,8930	47,403	44,098	2,054
2,0%	0,8960	47,447	50,406	-16,236

Os resultados das Tabelas 7.9, e 7.10, indicam um aumento no valor da energia de ativação aparente para a faixa estudada em relação ao ensaio em branco. Este aumento é mais expressivo ainda para o aço S13. Tal alteração no valor de E_a na presença de aditivos se deve à modificação do mecanismo de corrosão na presença de moléculas de inibidor adsorvidas. Em geral, valores mais elevados de E_a na presença de aditivos são explicados pelo mecanismo de adsorção física, o que leva à formação de filmes de adsorção de caráter eletrostático, enquanto valores mais baixos de E_a para sistemas inibidos em comparação com o branco é indicativo do mecanismo de quimisorção. O inibidor que provoca um aumento nos valores de E_a em comparação com o branco retarda a corrosão em

temperaturas normais, mas a inibição é diminuída em temperaturas elevadas (MOBIN, 2016).

Os valores de energia de ativação obtidos para os sistemas não inibidos (BRANCO) foram de aproximadamente 30kJ/mol e 15 kJ/mol para os aços P110 e S13, respectivamente. O valor obtido para aço carbono está próximo dos valores encontrados na literatura para aço carbono em meio 20% de ácido acético (QURAISHI, 2005; RAFIQUEE, 2007). No trabalho de Quraishi *et al* (2005) foram obtidos 26,45kJ/mol e 50,37kJ/mol para energia de ativação de aço carbono em ácido acético e ácido fórmico, respectivamente. Isto parece ser o oposto do que ocorre em ácidos inorgânicos. Conforme observado por Yaro, Wael, Khadom (2010) o aumento da concentração de ácido (H_3PO_4) implica no aumento de espécies H^+, reduzindo a barreira energética da reação de corrosão do aço. Concluindo que quanto maior a força do ácido, menor a barreira energética para as reações de corrosão (menor E_a). Em meio ácido orgânico, comparando-se os resultados obtidos por Quraishi *et al* (2005), o ácido fórmico que é um ácido mais forte, e mais dissociado, apresenta uma barreira energética maior do que ácido acético. No trabalho de Rafiquee *et al* (2007) foram obtidos valores muito próximos de energia de ativação em 20% de ácido fórmico (E_a = 31,91kJ/mol) e em 20% de ácido acético (E_a = 30,84 kJ/mol).

Os valores positivos de ΔH são indicativos da natureza endotérmica do processo de dissolução do aço no ensaio sem adição de inibidor. O valor de ΔH decresce, geralmente, com o aumento da concentração de ácidos inorgânicos (H_3PO_4 e HCl). Isto pode ser evidenciado pelos valores de ΔH do estado de transição. Isto significa que há um decréscimo da barreira energética da reação de corrosão conforme aumenta a concentração das espécies H^+ e o complexo ativado ou complexo do estado de transição pode ser formado mais rapidamente com aumento da força ácida do meio (YARO; WAEL; KHADOM, 2010). Nos sistemas inibidos quando ΔH é negativo o processo de adsorção do inibidor na superfície do aço é exotérmico, e portanto um aumento na temperatura pode dessorver a molécula da superfície (CHAUDHARI *et al*, 2016). Foram obtidos apenas valores positivos de entalpia, nesta tese, indicando que a elevação da temperatura não favorece a dessorção das moléculas de inibidor. Além disso, o aumento em módulo do valor de ΔH na presença de inibidores pode ser indicativo de um processo de adsorção física (MOBIN, 2014), enquanto que uma redução do valor da entalpia indica pode ser indício de adsorção química.

Nos resultados obtidos para os aços P110 e S13 os valores de ΔH são reduzidos em relação ao ensaio em branco, com exceção de 1,0% de inibidor com o P110, que tem um ligeiro aumento no valor de ΔH, e 2,0% de inibidor com o aço S13 que mantém praticamente o mesmo valor do sistema não inibido.

Os valores de entropia para o estado de transição tiveram valores positivos e negativos. Os valores negativos demonstram que o processo favorecido é a dissolução do metal (YARO; WAEL; KHADOM, 2010) ou corrosão em sistemas não inibidos. Nos sistemas inibidos, segundo Chaudhari *et al* (2016), geralmente a adsorção é um processo exotérmico acompanhado de um decréscimo na entropia. A justificativa é que o processo de adsorção do inibidor é acompanhado pela dessorção de moléculas de água da superfície metálica e os parâmetros termodinâmicos são resultado da soma algébrica da adsorção de moléculas de inibidor e dessorção de moléculas de água. No aço S13 o ensaio sem adição de inibidor e com adição de 2,0% tiveram valores negativos, indicando uma tendência nesses ensaios para a formação do complexo ativado do estado de transição. Nas demais concentrações foi observado o oposto. O aço carbono P110 teve apenas na adição de 0,5% de inibidor valores negativos para ΔS. Importante ressaltar que nesta concentração para os dois materiais o valor de ΔS foi o maior, em módulo, obtido.

7.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As informações básicas do modo de adsorção das moléculas orgânicas na superfície metálica podem ser obtidas pelas isotermas de adsorção. As principais isotermas utilizadas para este fim são apresentadas nas equações 7.4 a 7.6 (VINUTHA, 2016):

Langmuir: $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C$ (7.4)

Ou, $\frac{\theta}{1-\theta} = Kads.C$

Temkin: $\theta = \frac{1}{f} \ln Kads\,.\,C$ (7.5)

Frumkin: $\ln \frac{\theta}{(1-\theta)C} = \ln Kads + 2a\theta$ (7.6)

Onde, C é a concentração de inibidor em mol/L, θ o grau de recobrimento, K_{ads} é a constante de equilíbrio, f é o fator de não homogeneidade, e o parâmetro 'a' é o número de moléculas de água substituídas por moléculas de inibidor na superfície (VINUTHA, 2016).

O grau de recobrimento (θ) foi calculado pela equação 7.7, sendo v_o e v as taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o ensaio sem inibidor (C = 0%) e com inibidor (C= 0,5 a 2,0%) respectivamente.

$$\theta = \frac{vo - v}{vo} \tag{7.7}$$

A adsorção da formulação inibidora foi avaliada empregando as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin, com base nos dados de perda de massa. O grau de recobrimento foi calculado para as diferentes concentrações e temperaturas onde foi observado uma variação muito pequena nos valores de θ conforme as Tabelas 7.11 e 7.12. O aço S13 teve uma pequena redução no grau de recobrimento a partir de 100ºC.

Tabela 7.11: Grau de recobrimento calculado a partir da perda de massa para o aço P110 em diferentes temperaturas.

C (% m/v)	C (mol/L)	θ			
		60ºC	80ºC	100ºC	120ºC
0,5	0,005769	0,99691	0,99634	0,99717	0,99460
1,0	0,011539	0,99732	0,99669	0,99723	0,99633
1,5	0,017308	0,99689	0,99691	0,99742	0,99608
2,0	0,023077	0,99730	0,99730	0,99772	0,99614

Tabela 7.12: Grau de recobrimento calculado a partir da perda de massa para o aço S13 em diferentes temperaturas.

C (% m/v)	C (mol/L)	θ			
		60ºC	80ºC	100ºC	120ºC
0,5	0,005769	0,99497	0,99339	0,98921	0,98516
1,0	0,011539	0,99598	0,99418	0,98865	0,98448
1,5	0,017308	0,99522	0,99519	0,99034	0,97200
2,0	0,023077	0,99538	0,99518	0,99108	0,97201

As isotermas foram plotadas e o valor do coeficiente de determinação (R^2) das equações de reta obtidas das diferentes isotermas é apresentado na Tabela 7.13. Pode-se observar que o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido na tempetarura de 80ºC para todas as isotermas, onde o valor de R^2 foi aproximadamente 0,9 para os dois materiais. Já na temperatura de 60ºC foi observado o pior ajuste para todas as isotermas indicando que nesta temperatura a adsorção das moléculas de inibidor não se comporta como uma monocamada de moléculas na superfície. Para o aço P110 o melhor ajuste foi obtido na isoterma de Frumkin para todas as temperaturas. No caso do aço S13 a isoterma de Langmuir proporcionou um melhor ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Langmuir representa um dos modelos mais simples de adsorção. Embora este modelo seja derivado da adsorção de gás em carvão ativado, ele tem sido eficientemente aplicado no estudo de adsorção de inibidores de corrosão em superfícies metálicas. Entre os requisitos básicos deste modelo estão: a adsorção é um processo reversível, a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção, a adsorção é limitada a monocamada, e todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si. No modelo de Frumkin é considerado que há interação entre as espécies adsorvidas.

Tabela 7.13: Valores obtidos de R^2 do ajuste das equações de reta utilizando dados de perda de massa para as diferentes isotermas.

Isoterma de Langmuir				
Temperatura	60ºC	80ºC	100ºC	120ºC
Aço P110	0,1606	0,9757	0,8979	0,4477
Aço S13	0,0057	0,8926	0,7746	0,8354
Isoterma de Temkin				
Aço P110	0,1818	0,9504	0,7897	0,6741
Aço S13	0,0753	0,945	0,5813	0,7747
Isoterma de Frumkin				
Aço P110	0,2794	0,969	0,8426	0,7972
Aço S13	0,1713	0,9665	0,6796	0,2547

As isotermas de Frumkin para o aço P110 e de Langmuir para o aço S13 são apresentadas nas Figuras 7.25 e 7.26. Os coeficientes angular e linear obtidos pelo ajuste das curvas consta na Tabela 7.14.

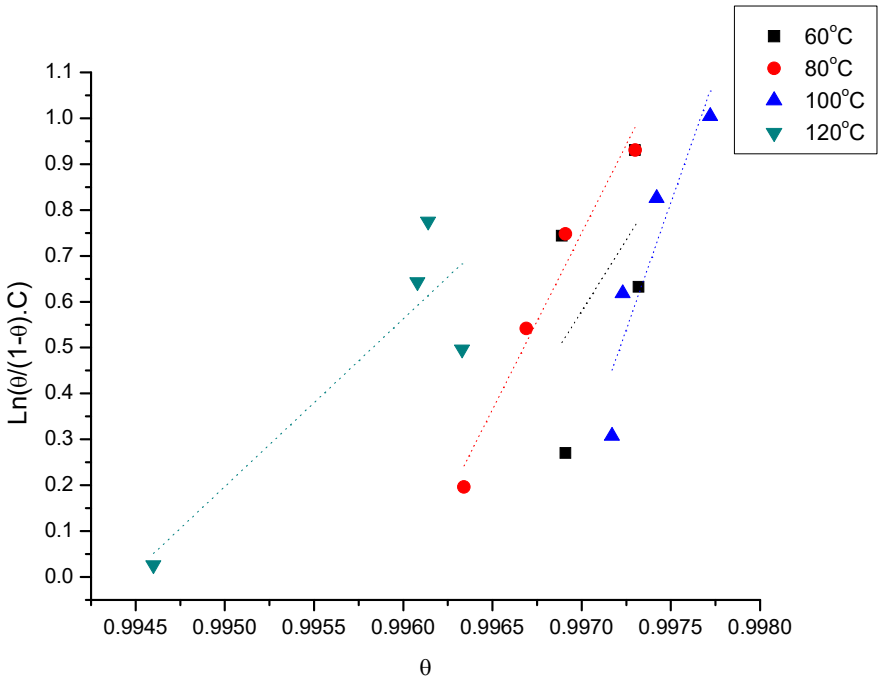

Figura 7.25: Isotermas de Frumkin para o aço P110.

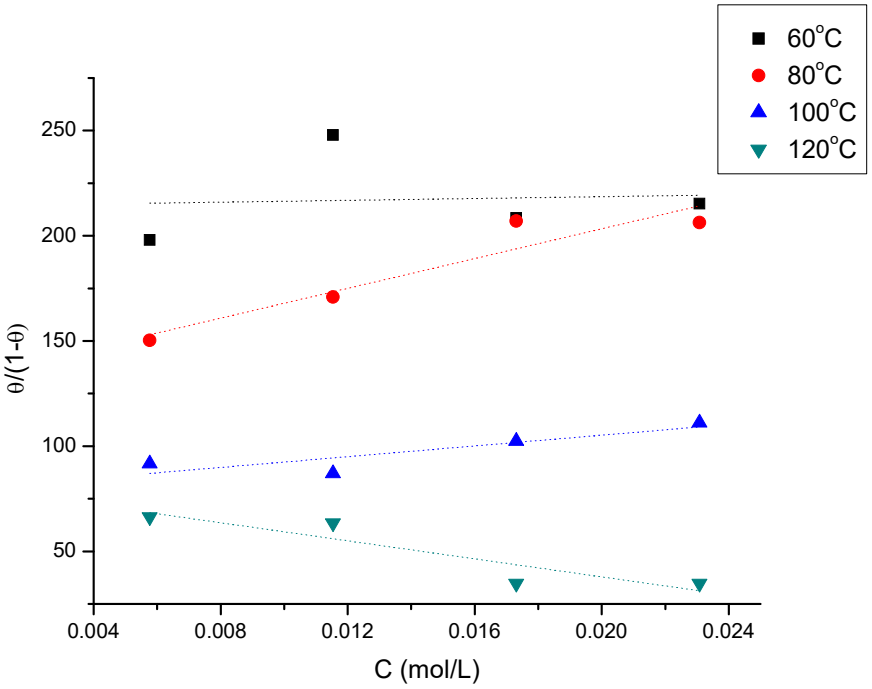

Figura 7.26: Isotermas de Langmuir para o aço S13.

A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) obtida pelos coeficientes angular (Isoterma de Langmuir) e linear (Isoterma de Frumkin) se relaciona com a energia livre de adsorção conforme a equação 7.8:

$$\Delta G^{o}_{ads} = - RT \ln(55{,}5K_{ads}) \quad (7.8)$$

Onde, R é a constante dos gases (8,314472 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (333,15K-393,15K), e 55,5 é a concentração da água na solução em mol/L.

Tabela 7.14: Valores obtidos para coeficientes linear (A) e angular (B) para as isotermas.

Temperatura	60ºC		80ºC		100ºC		120ºC	
Isoterma de Langmuir								
	A	B	A	B	A	B	A	B
Aço S13	214,24	217,97	132,55	3539,2	79,68	1277,3	80,73	2143,5
Isoterma de Frumkin								
	A	B	A	B	A	B	A	B
Aço P110	0,2787	83,531	0,0035	96,147	0,2637	91,722	-0,2606	95,497

O valor negativo de ΔG^{o}_{ads} indica que o processo de adsorção é espontâneo (Tabela 7.15) mostrando que há uma formação de um filme sobre a superfície metálica. Os valores considerados para avaliar a adsorção em módulo $|\Delta G^{o}_{ads}|$ foram, abaixo de 20kJ/mol (ou 10kcal/mol), correspondem a uma fisissorção, entre 20 e 40kJ/mol adsorção física e química, e acima de 40kJ/mol (ou 20kcal/mol) correspondente a quimissorção (HU *et al*., 2015).

Tabela 7.15: Valores de ΔG^{o}_{ads} em kJ/mol para o aço P110, obtido pelo coeficiente A, e aço S13, obtido pelo coeficiente B.

Temperatura	60ºC	80ºC	100ºC	120ºC
Aço P110	-11,897	-11,803	-13,279	-12,277
Aço S13	-26,040	-35,787	-34,652	-38,201

Os valores obtidos para ΔG^{o}_{ads} para o aço P110 são indicativos que há adsorção física e química, sendo o maior valor em módulo obtido para temperatura de 100ºC. Os resultados obtidos para o aço inoxidável S13 mostram que há quimissorção e exibem uma tendência com a temperatura. Quanto maior a temperatura maior a adsorção, com exceção de 100ºC que foi ligeiramente menor que 80ºC.

7.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

7.9.1 POLARIZAÇÃO

As medidas eletroquímicas para os materiais em meio ácido orgânico foram obtidas após a estabilização do potencial a circuito aberto, ou OCP. Este potencial corresponde ao potencial do eletrodo de trabalho (aço) em relação ao eletrodo de referência (Ag/AgCl) quando nenhum potencial ou corrente é aplicado. Em geral este potencial é um parâmetro termodinâmico que mostra a tendência termodinâmica do material metálico (aço) a participar de reações eletroquímicas com o meio no qual se encontra. Neste potencial as taxas de reação anódica e catódica se encontram em equilíbrio. Os materiais cujo potencial tem valores mais nobres (maiores) são termodinâmicamente mais estáveis do que os que apresentam menores valores (valores menos nobres). Todos os valores de OCP obtidos foram negativos, mostrando a tendência do material a ser oxidado no meio onde se encontra. Estes potenciais, após estabilização do OCP, são apresentados na Tabela 7.16 como potencial de corrosão, E_{corr}, para os diferentes materiais e concentrações de inibidor IC1_k. Após aplicação de um potencial externo, o eletrodo de trabalho (aço) foi polarizado obtendo-se as curvas de polarização apresentadas nas Figuras 7.27 e 7.28.

A técnica de polarização potenciodinâmica permite a obtenção das curvas anódica e catódica do metal imerso na solução eletrolítica efetuando-se uma varredura a partir do potencial de corrosão E_{corr}. A região onde os potenciais são maiores que E_{corr} é denominada anódica e os potenciais menores que E_{corr} catódica. As curvas de polarização para o aço P110 sem adição de inibidor e com adição de inibidor IC1_k na faixa de 0,5-2,0% são apresentadas na Figura 7.27. Pode-se observar preliminarmente que todas as curvas obtidas com adição de inibidor apresentam um deslocamento do potencial para valores mais nobres, ou menos negativos, em relação ao ensaio sem adição de inibidor (BRANCO) indicando que há nestes uma maior proteção contra corrosão da superfície metálica para o aço P110. No aço inoxidável S13 não é possível perceber esta diferença, com exceção do ensaio com adição de 2,0% de inibidor IC1_k (Figura 7.28).

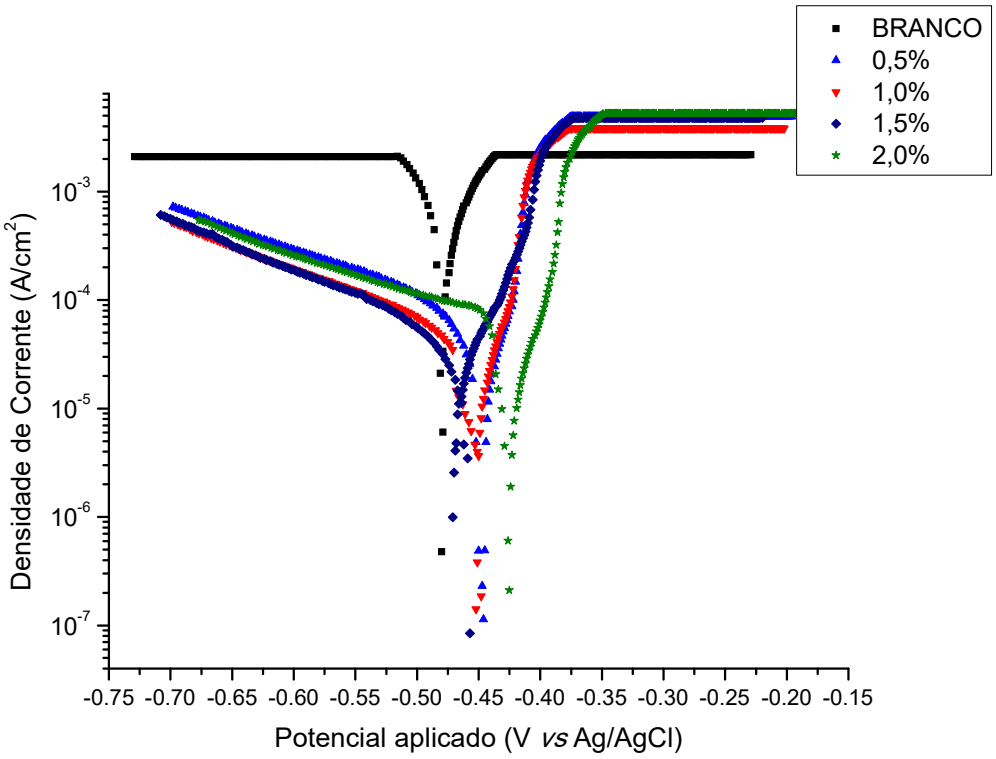

Figura 7.27: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço P110 em meio ácido orgânico acético+fórmico, com e sem adição de inibidor IC1_k**.**

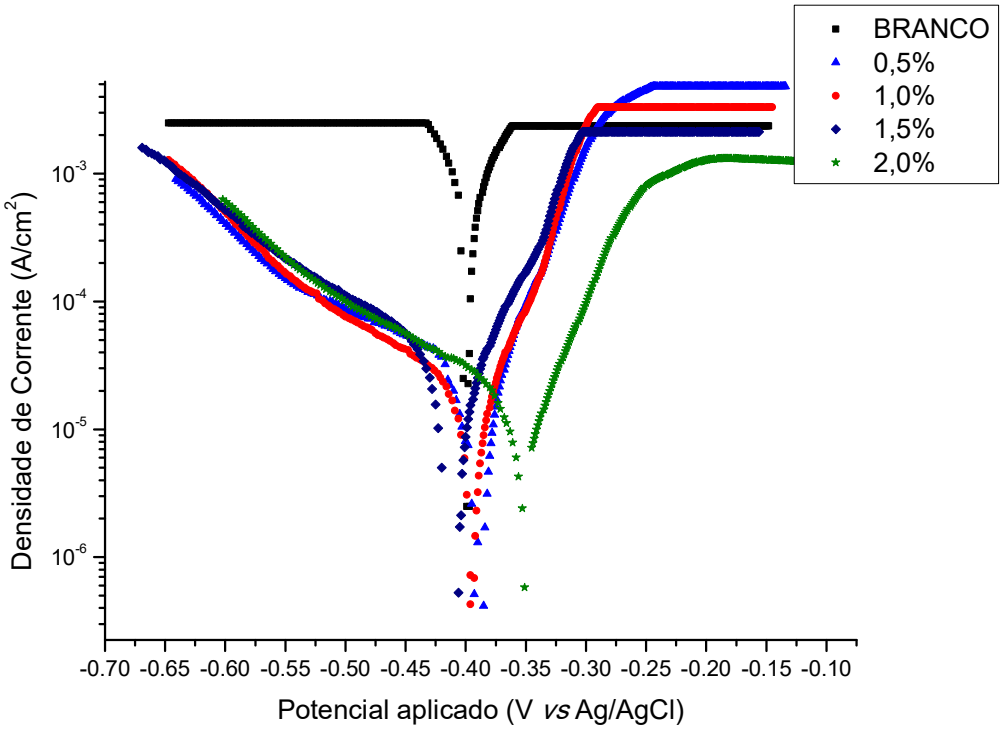

Figura 7.28: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço S13 em meio ácido orgânico acético+fórmico, com e sem adição de inibidor IC1_k**.**

No trabalho de Singh, Gupta (1996) foi utilizado um aço carbono como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência calomelano saturado, a adição de ácido fórmico na faixa de 5-80% altera os valores de OCP para valores mais negativos (Figura 7.29) e estabiliza após 5-10 minutos de imersão. O mesmo comportamento foi observado para o aço P110 (Branco), mas o aço S13 estabilizou em tempo bem mais longo. Foi observado também que o aumento de concentração do ácido fórmico de 5 para 20% (SINGH, 1996) os valores de OCP tendem a ter valores menos nobres (mais negativos) e de 20 a 80% para valores mais nobre (mais positivos). Onde foi concluído que a tendência do aço carbono ser corroído em meio de ácido fórmico aumenta até adição de 20% de ácido e descresce em concentrações maiores, dado este corroborado com ensaios de perda de massa. Outro trabalho (QURAISHI, 2002) com adição de 20% de ácido fórmico, empregando um eletrodo de trabalho de aço carbono e referência de calomelano saturado, encontrou potenciais de corrosão de -416mV, bem próximos aos de Singh, Gupta (1996). A adição de tioureias elevou este potencial para valores mais nobres, na faixa de 4 a 30mV.

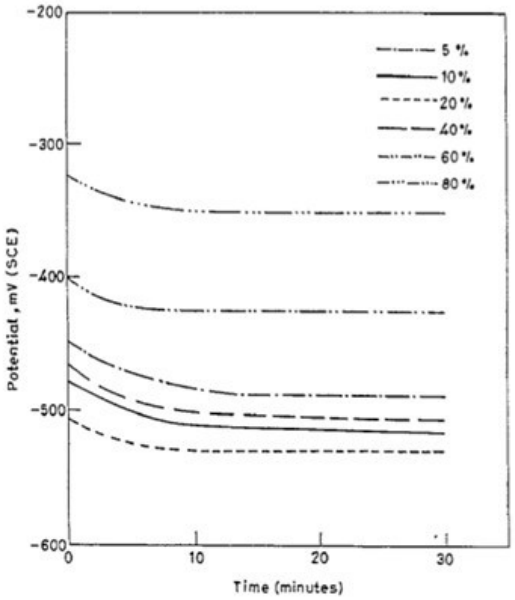

Figura 7.29: Variação de OCP (potencial a circuito aberto) de aço carbono em diferentes concentrações de ácido fórmico (SINGH; GUPTA, 1996).

No trabalho de Mobin, Masroor (2014) foram encontrados potenciais menos nobres para os inibidores, embora nos resultados de perda de massa tenham se mostrado eficientes. O eletrodo de trabalho foi um aço carbono e de referência Ag/AgCl, onde os potencias de corrosão, E_{corr} foram +135mV em meio de ácido fórmico 20%, e -20mV a -56mV para as concentrações de inibidor de 100 e 500mM, respectivamente.

As curvas de polarização anódica e catódica foram plotadas separadamente (Figuras 7.30 e 7.31) para uma melhor análise do seu conteúdo. As curvas catódicas, de maneira geral, apresentaram uma região linear onde foi possível obter o parâmetro βc, que corresponde a inclinação de Tafel da curva catódica na região linear. Nas curvas anódicas, entretanto, não foi possível obter βa devido a não linearidade das curvas.

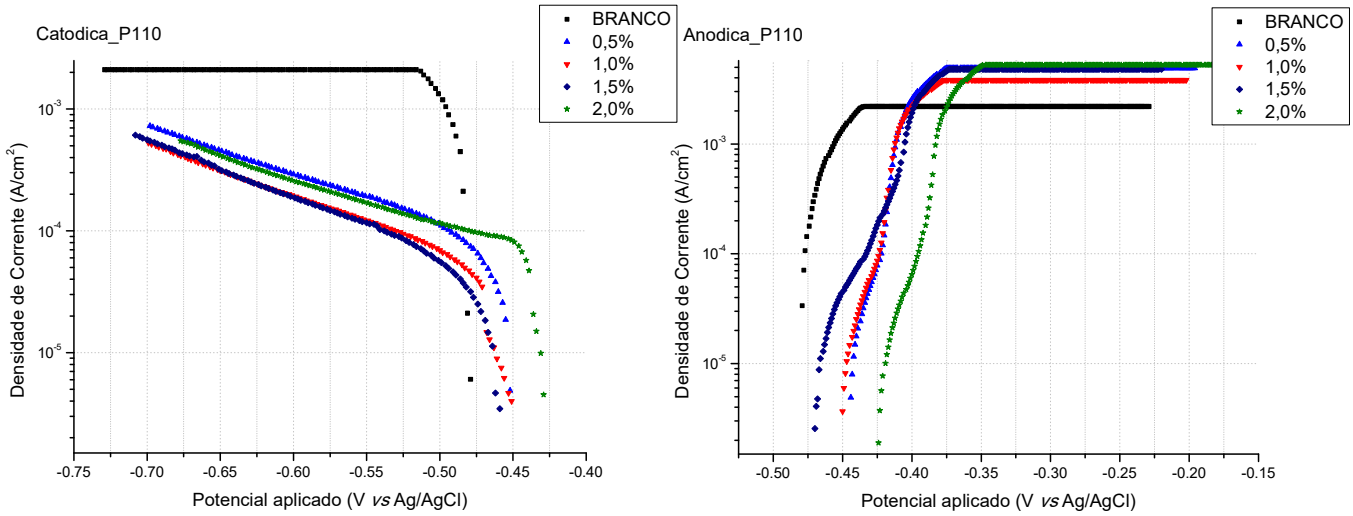

Figura 7.30: Curvas de Polarização para aço carbono P110, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de várias concentrações do inibidor IC1_k.

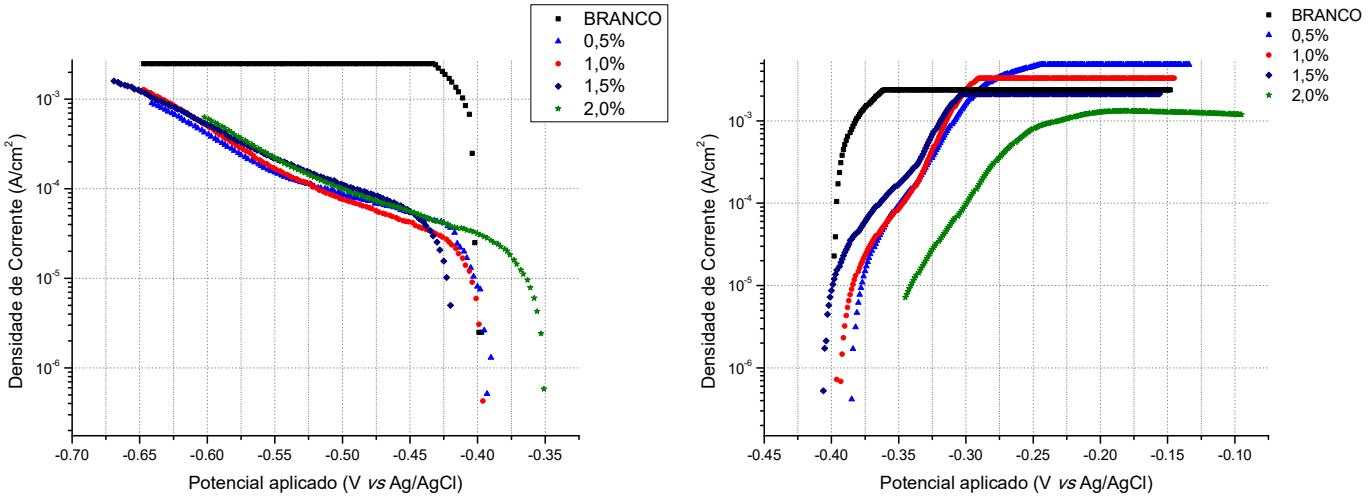

Figura 7.31: Curvas de Polarização para aço inoxidável S13, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de várias concentrações do inibidor IC1_k.

Os parâmetros eletroquímicos como potencial de corrosão (E_{corr}), inclinação de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), grau de recobrimento da superfície (θ) e eficiência do inibidor ($\eta_{Pol\%}$) são apresentados na Tabela 7.16. Os valores foram calculados de acordo com as equações 7.10 e 7.11. As densidades de corrente foram obtidas pela extrapolação das curvas de Tafel anódica e catódica.

$$\theta = \frac{i_{corr}^{o} - i_{corr}^{i}}{i_{corr}^{o}} \qquad (7.10)$$

$$\eta_{Pol}\,\% = \frac{i_{corr}^{o} - i_{corr}^{i}}{i_{corr}^{o}} \times 100 \qquad (7.11)$$

Onde i_{corr}^{o}, e i_{corr}^{i} correspondem a densidade de corrente na ausência (0) e presença do inibidor (i), respectivamente.

Tabela 7.16: Parâmetros eletroquímicos obtidos para os aços P110 e S13 na ausência e presença de 0,5 a 2,0% de inibidor IC1_k a 60ºC.

	Ensaio	E_{corr} (mV vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	βc (V/dec)	θ	$\eta_{Pol\%}$
P110	BRANCO	-480	588,8	-0,048	0	0
	0,5%	-447	89,1	-0,261	0,85	84,86
	1,0%	-450	52,5	-0,228	0,91	91,09
	1,5%	-464	54,9	-0,217	0,91	90,67
	2,0%	-426	77,6	-0,288	0,87	86,82
S13	BRANCO	-398	631,0	-0,049	0	0
	0,5%	-385	23,4	-0,167	0,96	96,28
	1,0%	-396	15,5	-0,135	0,97	97,54
	1,5%	-399	38,0	-0,150	0,94	93,97
	2,0%	-348	16,2	-0,159	0,97	97,43

Ao observar as curvas catódicas (Figuras 7.30 e 7.31) para os aços P110, e S13, é possível perceber que todas as curvas obtidas com adição de inibidor para um dado potencial fixo (traçando retas paralelas ao eixo y), tem suas densidades de corrente reduzidas em relação ao ensaio sem inibidor (branco). Isto demonstra que há uma inibição das reações catódicas nos dois materiais. Os valores obtidos para densidade de corrente são cerca de 100 vezes menores que o branco na faixa de -0,525V a -0,575V vs Ag/AgCl para o P110, e -0,45V a -0,5V vs Ag/AgCl para o aço S13 e 10 vezes menores na faixa de -

0,6V a -0,675V vs Ag/AgCl no P110, e -0,55V a -0,6V vs Ag/AgCl para o aço S13. Em relação as concentrações de inibidor, foram obtidas respostas muito similares para o aço P110, sendo as maiores densidades obtidas para as concentrações 0,5% e 2,0% e menores para as concentrações 1,0% e 1,5%. No aço S13 as concentrações 0,5% , 1,0% e 1,5% tiveram densidades de corrente com um perfil similar e valores muito próximos e a adição de 2,0% de inibidor mostrou um maior deslocamento do potencial E_{corr} para valores maiores (mais nobres) embora a densidade de corrente tenha se mantido próxima aos valores das demais concentrações. As menores densidades de corrente i_{corr} foram obtidas nas concentrações de inibidor 1,0%, para ambos os materiais de acordo com a Tabela 7.18.

A adição de cromo modifica o comportamento das ligas de Fe-Cr. Na análise de superfícies contendo filmes de óxidos de cromo e/ou ferro (WASEDA; SUZUKI, 2006) o aumento do teor de cromo na superfície modifica, na área catódica, os valores de potencial para valores mais negativos, e na área anódica para valores mais positivos, conforme ilustrado na Figura 7.32. A análise de superfície exibe os teores de cromo variando de 0-100%, onde 0 corresponde a película de Fe_2O_3 apenas e 100% corresponde a Cr_2O_3 apenas. A superfície com filme de Fe_2O_3 sem adição de cromo (0.00 Fe_2O_3) apresenta potencial maior que a curva de polarização catódica de 100% Cr (1.00 Cr_2O_3). Na região catódica (abaixo de 0.5 V (vs Ag/AgCl, 3.33 M KCl)) os filmes com valores de Cr na faixa de 0.00–0.50 mostram uma redução da densidade de corrente nos potenciais de −0.2 V a 0.5 V. O aumento das correntes catódicas até −0.2 V foi associado a geração de H_2.

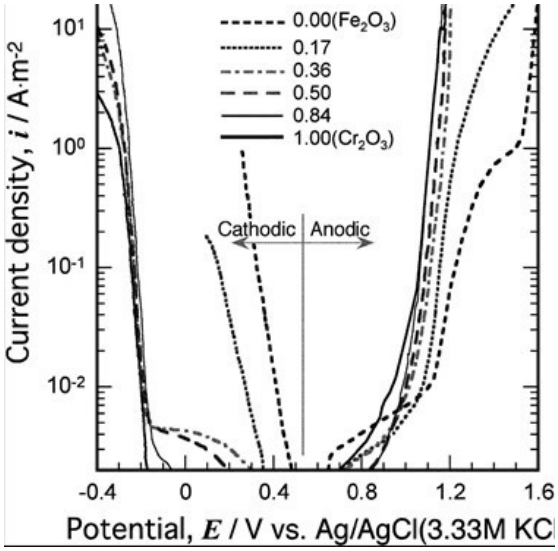

Figura 7.32: Curvas de polarização (potencial *versus* densidade de corrente) para ligas de Ferro-Cromo (WASEDA; SUZUKI, 2006).

As curvas anódicas obtidas na polarização dos aços P110, e S13, apresentam um comportamento muito similar entre si. Há uma região onde predomina a polarização por ativação (onde se aplicaria a Lei de Tafel) seguida de uma região característica de polarização por concentração, que ocorre acima de -0,4V vs Ag/AgCl para o P110 e acima de -0,3V vs Ag/AgCl para o aço S13. Nas curvas de polarização do ensaio sem adição de inibidor esta característica é ainda mais perceptível. Segundo Gentil (2007), quanto maior for o valor da corrente elétrica maior será a taxa de dissolução do metal (Fe). À medida que o metal (Fe) se dissolve, o eletrólito nas vizinhanças do anodo (área anódica neste caso) vai ficando mais concentrado em íons M^+ (Fe^{2+}).

O afastamento do estado de repouso gera uma corrente que, por sua vez, exige maior transporte de massa na interface metal-solução (Fe^{2+} deixando a superfície, no caso da polarização anódica, ou H^+ chegando na superfície, no caso catódico). Esse processo de transporte é limitado, e rapidamente chega-se a condição onde não é mais possível aumentar a chegada ou saída de íons na interface metal-solução. Nesse caso, o potencial continuará aumentando sem haver, entretanto, acréscimo na corrente sendo esta corrente denominada corrente limite difusional. Desta maneira o que pode-se dizer que acima destes valores de potencial aplicado (acima de -0,4V vs Ag/AgCl para o P110 e acima de -0,3V vs Ag/AgCl para o aço S13) o efeito do transporte de massa limita se sobrepõe aos demais efeitos na interface.

Nas curvas anódicas foi observado que apenas na adição de 2,0% de inibidor há uma redução da densidade de corrente e do potencial. Em relação ao ensaio sem adição de inibidor todas as curvas obtidas com adição de inibidor para um dado potencial fixo tem suas densidades de corrente reduzidas em relação ao BRANCO. Isto demonstra que há uma inibição das reações anódicas nos dois materiais. Os valores obtidos para densidade de corrente são cerca de 100 vezes menores que o branco acima do potencial -0,45V vs Ag/AgCl nas concentrações de 0,5%-1,5% para o P110 e o potencial é deslocado para valores mais nobres na adição de 2,0% de inibidor (-0,4V vs Ag/AgCl). Nos ensaios com S13 foi observado a mesma tendência em relação as concentrações de inibidor utilizadas, sendo os valores de densidade de corrente reduzidos cerca de 100 vezes no potencial acima de -0,35V vs Ag/AgCl para todas as concentrações, exceto para a adição de 2,0%, que tem seu potencial deslocado para -0,325V vs Ag/AgCl.

Os inibidores catódicos reduzem a corrente catódica e o potencial de corrosão, os inibidores anódicos reduzem as correntes anódicas e aumentam o potencial de corrosão, e os inibidores mistos reduzem as correntes catódicas e anódicas, mas não alteram significativamente o potencial de corrosão, pela análise das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas o provável mecanismo de atuação deste inibidor é misto.

O inibidor IC9, contendo amina graxa e tioureia, foi utilizado em ensaios eletroquímicos, com o aço P110, obtendo-se OCP, curvas de polarização catódica e anódica para diversas concentrações de inibidor. Os valores de OCP com adição de inibidor se deslocam para valores mais nobres mostrando que o material é protegido pela formulação inibidora (Figura 7.33).

O OCP dos ensaios com os inibidores IC1_k e IC9 tiveram praticamente a mesma variação, comparando-se os sistemas não inibidos com inibidos, que foi de 54mV para IC1_k e 51mV para IC9. O deslocamento do E_{corr} pode ser percebido tanto na Figura 7.33 onde o OCP do Branco tem um perfil muito diferente dos sistemas inibidos, quanto nas curvas de polarização apresentadas na Figura 7.34.

Em relação as curvas anódicas e catódicas, apresentadas na Figura 7.35, pode-se observar o mesmo comportamento apresentado com inibidor IC1_k. Há presença de mais de uma reação anódica impossibilitando a identificação de região linear onde seria possível aplicar as premissas de Tafel. A extrapolação de Tafel foi realizada apenas nas curvas catódicas e os parâmetros obtidos constam na Tabela 7.17. Em relação à densidade de corrente foi observado um decréscimo desta, mesmo em baixas concentrações de inibidor. O perfil das curvas de polarização é modificado com a adição de inibidor demonstrando a alteração do mecanismo de dissolução do aço nos sistemas inibidos.

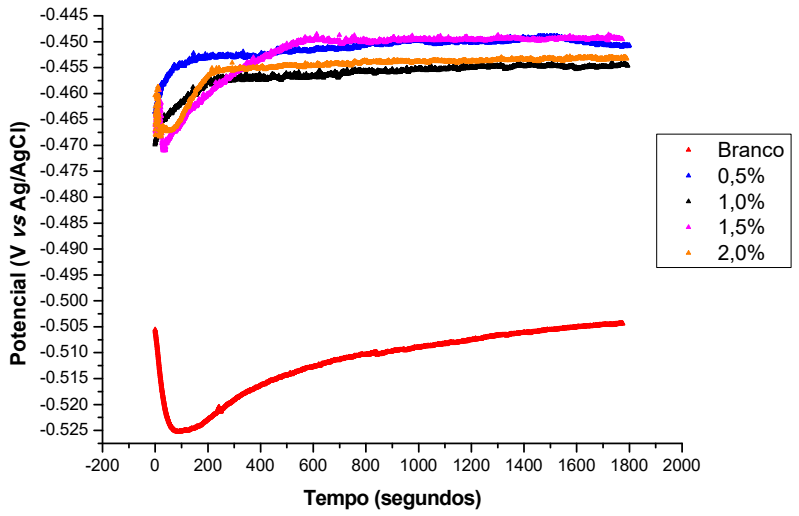

Figura 7.33: Curvas de Potencial a circuito aberto (OCP) para aço carbono P110, em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de 0,5%-2,0% (m/v) do inibidor IC9.

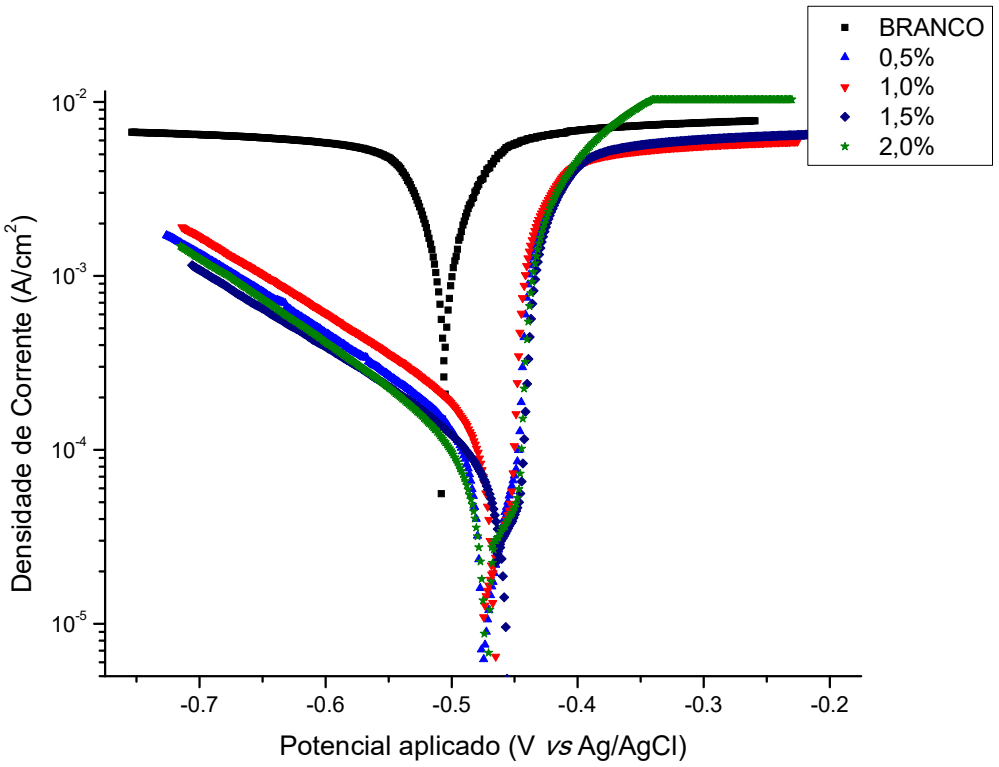

Figura 7.34: Curvas de polarização obtidas a 60ºC, para o aço P110 em meio ácido orgânico acético+fórmico(12%), com e sem adição de inibidor IC9 (0,5% a 2,0% m/v).

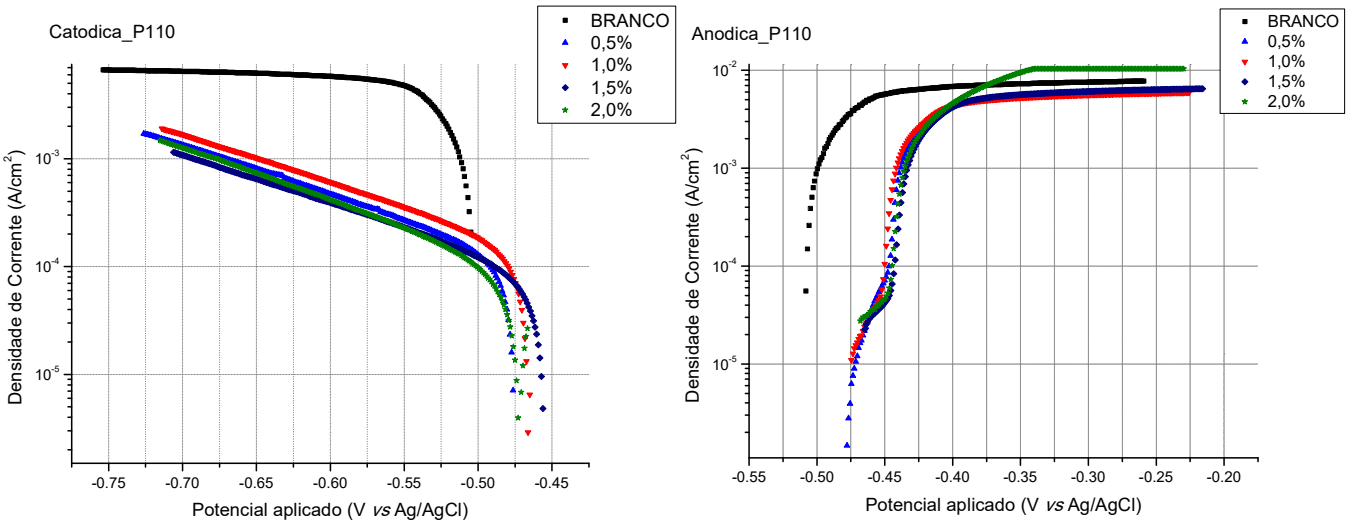

Figura 7.35: Curvas de Polarização para aço carbono P110, catódica (à esquerda) e anódica (à direita) em meio de ácido acético e fórmico (12%) na ausência e presença de 0,5% a 2,0% do inibidor IC9.

Tabela 7.17: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço P110 na ausência e presença de 0,5 a 2,0% de inibidor IC9.

Ensaio	E_{corr} (mV *vs* Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	βc (V/dec)	θ	$\eta_{Pol\%}$
BRANCO	-504	274,82	-0,042	0	0
0,5%	-478	4,53	-0,221	0,98	98,35
1,0%	-470	6,21	-0,228	0,97	97,74
1,5%	-465	4,77	-0,215	0,98	98,26
2,0%	-480	4,22	-0,288	0,98	98,46

Os inibidores de corrosão podem apresentar nos ensaios eletroquímicos diferentes respostas:

- Modificando o comportamento de polarização anódica ou catódica;

- Reduzindo a difusão de íons na superfície metálica;

- Aumentando a resistência elétrica da superfície.

Nos resultados eletroquímicos foi possível verificar a atuação dos inibidores IC1_k e IC9, principalmente na inibição das reações anódicas e catódicas, pela redução das densidades de corrente obtidas na polarização potenciodinâmica.

Os resultados eletroquímicos também revelaram a presença dos fenômenos associados à interface solução/metal como polarização por concentração nas curvas anódicas, e por ativação obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmica.

Em relação ao mecanismo das reações anódicas e catódicas foi proposto por Mikhailov (2009) que em soluções aquosas diluídas de ácido acético o mecanismo é predominantemente químico de acordo com as reações 7.1 e 7.2.

$$Fe + H_2O \longrightarrow Fe(OH)H \tag{7.1}$$

$$Fe(OH)H + H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + OH^- \tag{7.2}$$

A primeira reação corresponde à interação de um átomo de ferro com uma molécula de água adsorvida na superfície metálica. A segunda corresponde a transição de íons (Fe^{2+}) para a solução aquosa.

Singh, Gupta (1996) propuseram que as reações anódicas dependem da adsorção e difusão de íons como formiato ($HCOO^-$) ocorrendo em três etapas consecutivas conforme as reações 7.3 a 7.5.

$$Fe + HCOO^- \longrightarrow [Fe(HCOO)]_{ads} + e^- \tag{7.3}$$

$$[Fe(HCOO)]_{ads} \longrightarrow [Fe(HCOO)]^+ + e^- \tag{7.4}$$

$$[Fe(HCOO)]^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + HCOOH \tag{7.5}$$

Ocorre primeiro a adsorção do íon formiato na superfície metálica (reação 7.3), sendo as taxas das reações controladas pela adsorção e dessorção (reação 7.4) deste íon. Segundo os autores (SINGH; GUPTA, 1996) a dissolução do aço em meio ácido orgânico é controlada pela adsorção/dessorção do íon formiato.

Quanto as reações catódicas o ácido não dissociado pode gerar H^+ quando em contato com o metal (M) conforme as reações 7.6 e 7.7.

$$M + HCOOH + e^- \longrightarrow MH_{ads} + HCOO^- \tag{7.6}$$

$$MH_{ads} + MH_{ads} \longrightarrow H_2 + M \tag{7.7}$$

As reações catódicas em meio de ácido acético diluído (1,66mM a 41,50mM) avaliadas por Kahyarian *et al.* (2017) foram a redução de hidrogênio (reação 7.8) e a redução direta do ácido acético (reação 7.9).

$$2\ H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2(g)} \tag{7.8}$$

$$2\ HAc_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2\ Ac^{-}_{(aq)} + H_{2(g)} \tag{7.9}$$

A redução direta do ácido acético, proposta por Volmer-Heyrovsky (TRAN *et al.*, 2013), segue duas etapas (reação 7.10 e reação 7.11) ocasionando um efeito tampão devido ao equilíbrio estabelecido pelo acetato (CH_3COO^-).

$$HAc_{ads} \rightleftharpoons H^{+} + Ac^{-} \rightleftharpoons H_{ads} + Ac^{-} \tag{7.10}$$

$$H_{ads} + H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons H_2 \tag{7.11}$$

Embora muitos autores considerem que há uma competição entre estas duas reações catódicas (redução de hidrogênio e redução direta de ácido acético), Kahyarian *et al*. observaram que em soluções diluídas e temperaturas próximas a temperatura ambiente a redução de hidrogênio predomina. Esta conclusão foi estabelecida de acordo com as densidades de corrente catódica em diversas temperaturas e concentrações de acetato. Outra observação deste autor é o efeito inibidor que íons acetato podem promover. Este efeito é controlado pela adsorção deste íon na superfície metálica que foi descrita pela isoterma de Temkin. Nesta isoterma é considerado que há interação lateral entre moléculas adsorvidas na superfície (DADA *et al*., 2012).

Nesta tese foi observada a presença de mais de uma reação anódica pelas curvas de polarização potenciodinâmica. O mecanismo de dissolução do ferro, em meios orgânicos, possui maior complexidade. De acordo com as reações apresentadas, envolve a sorção de íons formiato e acetato, e tanto a adsorção quanto a difusão destes íons é menor devido ao tamanho destes quando comparados a H^+, por exemplo. Por se tratar de um meio com alta concentração destas espécies e maior temperatura, em relação aos trabalhos da literatura, todas as reações propostas são possíveis. A adição dos inibidores IC1_k e IC9, mesmo em baixas concentrações, promove uma barreira a adsorção destes íons reduzindo tanto a dissolução do ferro (reação anódica), quanto a redução direta de íons acetato (reação catódica). Portanto, estes inibidores além de modificarem o comportamento da polarização anódica e catódica, reduzem a difusão de íons na superfície.

7.10 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR MICROSCOPIA

As análises das superfícies metálicas foram realizadas por diferentes técnicas. Antes da exposição dos materiais ao meio corrosivo nos ensaios de perda de massa foram avaliadas a presença de pites em microscópio óptico e registradas as imagens dos corpos de prova antes e após imersão com aumento de 10x. Este procedimento foi adotado para garantir que todos os materiais se encontravam nas mesmas condições iniciais. As imagens revelam dados adicionais, embora muitas vezes apenas qualitativo. Conforme mostra a Figura 7.36 (b) alguns inibidores formam depósitos na superfície que não foram analisados devido a ineficiência do inibidor segundo os resultados gravimétricos. Pela inspeção visual das superfícies foi percebido que na maioria dos resultados a morfologia predominante de corrosão era uniforme ou generalizada (Figura 7.36(d)).

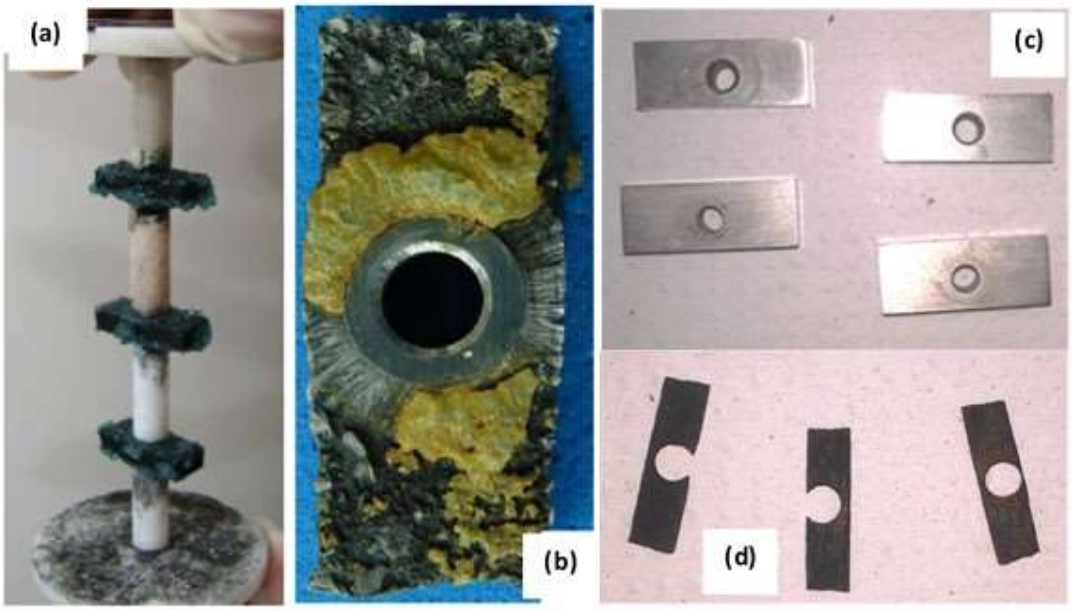

Figura 7.36: Imagens dos CPs após ensaios de perda de massa. (a) aço P110 logo após remoção das autoclaves com inibidor; (b) após procedimento de limpeza; (c) aços S13 após ensaio com inibidor IC1_k; (d) aços S13 após ensaio sem adição de inibidor.

As imagens geradas para análise de pites estão na Figura 7.37 onde foi localizado o pite mais profundo para cálculo da taxa de penetração. Como observado visualmente há uma grande diferença entre a profundidade, local de ocorrência do pite e densidade de pites. A maior parte dos pites, onde a densidade de pites é baixa, ocorre próximo ao furo central do corpo de prova (Figura 7.37(a) e (g)). Os inibidores benzotriazol e dibutiltioureia (DBTU)

apresentam pites com pouca profundidade, mas no benzotriazol há alta densidade de pites. O inibidor mais eficiente (DBTU) foi também o que proporcionou menor taxa de corrosão localizada (431mpy).

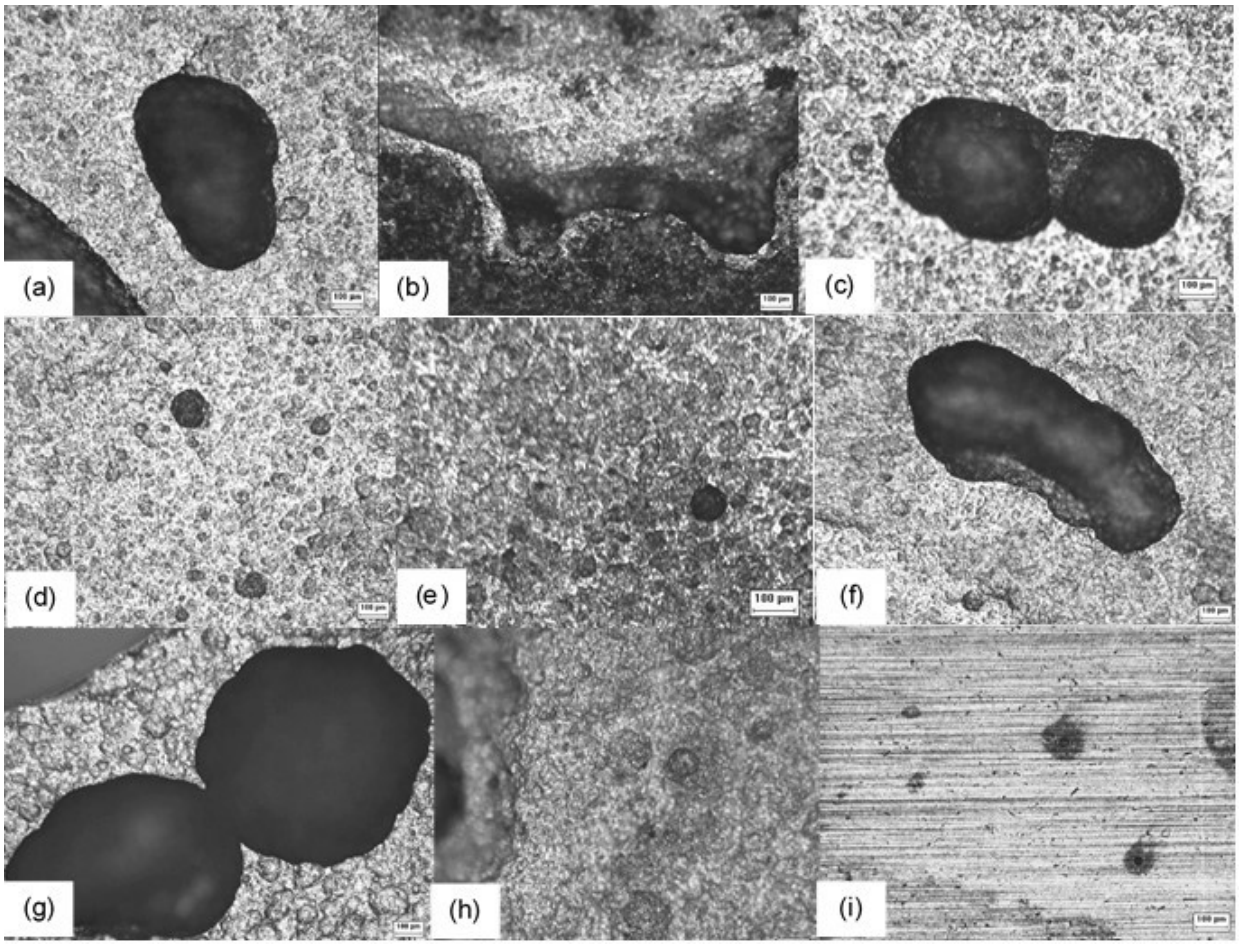

Figura 7.37: Micrografias dos CPs de aço P110 após ensaios de perda de massa com o pite mais profundo utilizado para obtenção da taxa de penetração. (a) anilina; (b) dietilamina; (c) piridina; (d) quinolina; (e) imidazol; (f) 4-metilimidazol; (g) carbonildiimidazol; (h) benzotriazol; (i) dibutiltioureia. Escala 100μm.

As análises das superfícies metálicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em conjunto com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O material lixado antes da exposição ao meio ácido orgânico (acético+fórmico-12%) tem uma superfície uniforme e sem a presença de pites ou falhas (Figura 7.38). Apenas as ranhuras ocasionadas provavelmente pelo lixamento foram detectadas.

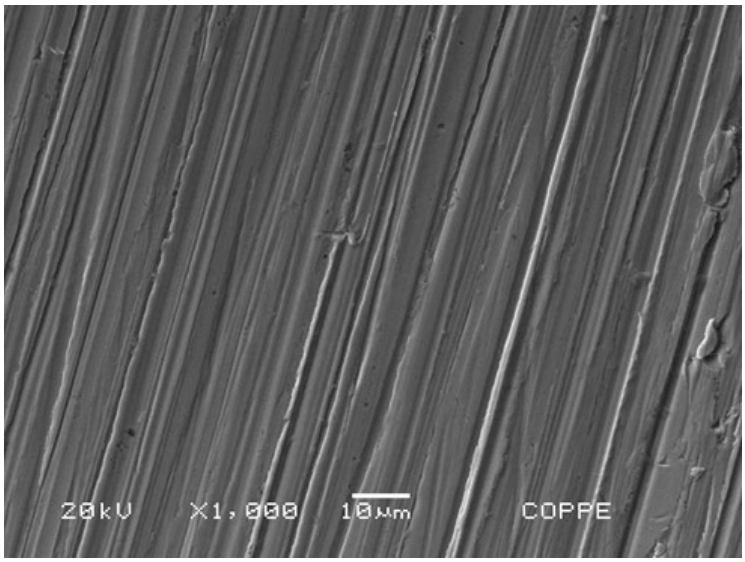

Figura 7.38: Micrografia do aço P110 (MEV) antes dos ensaios de acidificação.

Após ensaio com ácido acético e fórmico a 80ºC a superfície foi analisada onde se observou uma grande deterioração e heterogeneidade da superfície (Figura 7.39). Algumas regiões apresentam pequênos grânulos também observados no trabalho de Mobin, Masroor (2014) na superfície e há uma rugosidade aparente muito elevada. Fajardo *et al*. (2008) utilizou aço carbono em meio de ácido acético a 80ºC e observou a presença de ferro, oxigênio e carbono na proporção 1:1:3 após analisar a composição das partículas aderidas à superfície por EDX.

Os ensaios com inibidor IC9 (AG+AT2) proporcionaram uma proteção eficiente para o aço P110 com uma baixa taxa de corrosão a 100ºC de 44mpy. As micrografias foram obtidas logo após a realização do ensaio de perda de massa sem a limpeza química da superfície com sapólio para avaliação da presença do filme de inibidor (Figura 7.41). Outra análise foi realizada após a limpeza química para remoção do filme de inibidor da superfície (Figura 7.40).

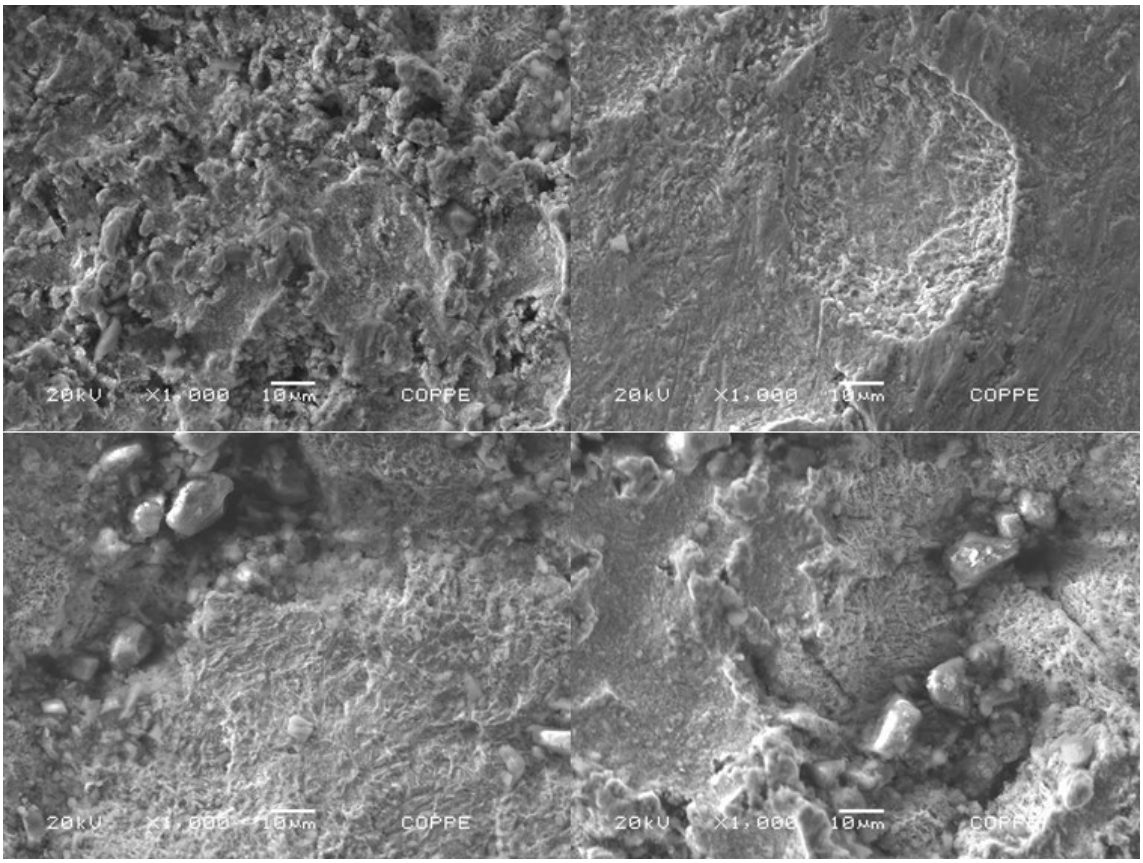

Figura 7.39: Micrografias (MEV) do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) por 24h a 80ºC em diferentes regiões da superfície das duas réplicas (CP1 e CP2).

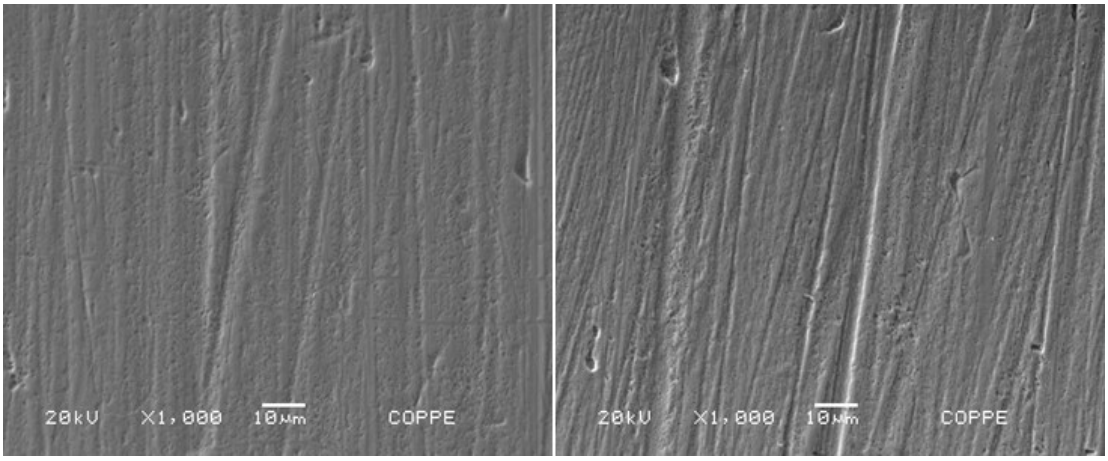

Figura 7.40: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia) por 24h a 80ºC, após limpeza química da superfície.

As superfícies do aço P110 com adição de inibidor (Figura 7.40) tem um aspecto mais homogêneo sem a deterioração observada nos ensaios sem adição de inibidor (Figura 7.39). As micrografias são similares as obtidas com material antes da imersão em meio ácido (Figura 7.38), mas com menos ranhuras mostrando uma proteção eficiente da superfície contra o ataque do meio ácido.

As micrografias obtidas para os materiais onde não foi removido o inibidor (Figura 7.41), mostram uma camada aderida na superfície indicando que há uma forte interação entre inibidor e substrato (metal) que é indicativo de quimissorção. O mecanismo de inibição, como veremos mais adiante nos resultados de modelagem molecular, é de quimissorção para o composto alquiltioureia, e barreira hidrofóbica para a amina graxa.

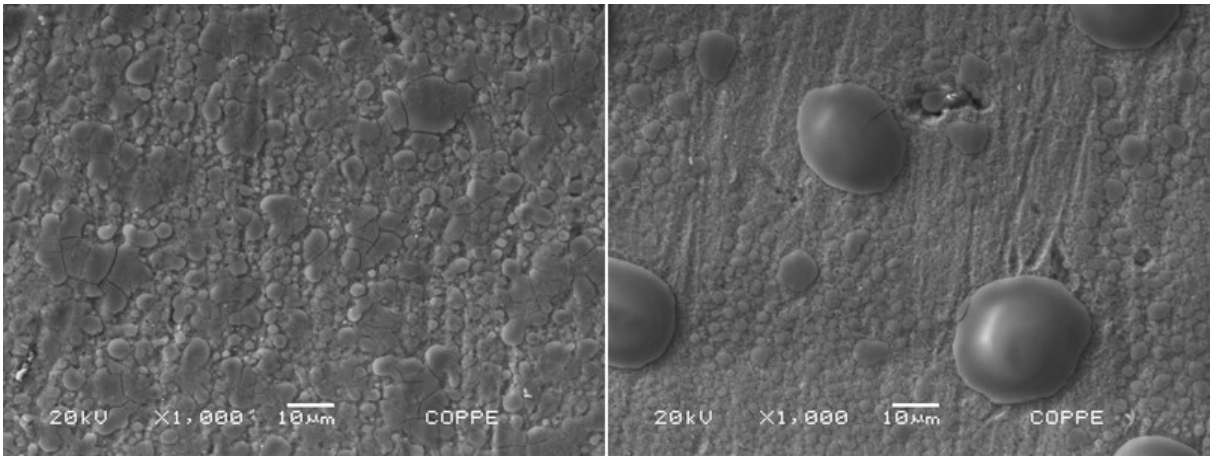

Figura 7.41: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia) por 24h a 80ºC, sem limpeza química da superfície.

Os resultados para a composição das superfícies por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicaram o aumento do teor de carbono nas superfícies após expostas ao meio ácido orgânico (Figura 7.42). Na amostra onde não foi removido o filme de inibidor (Figura 7.42(d)) este aumento foi o mais expressivo.

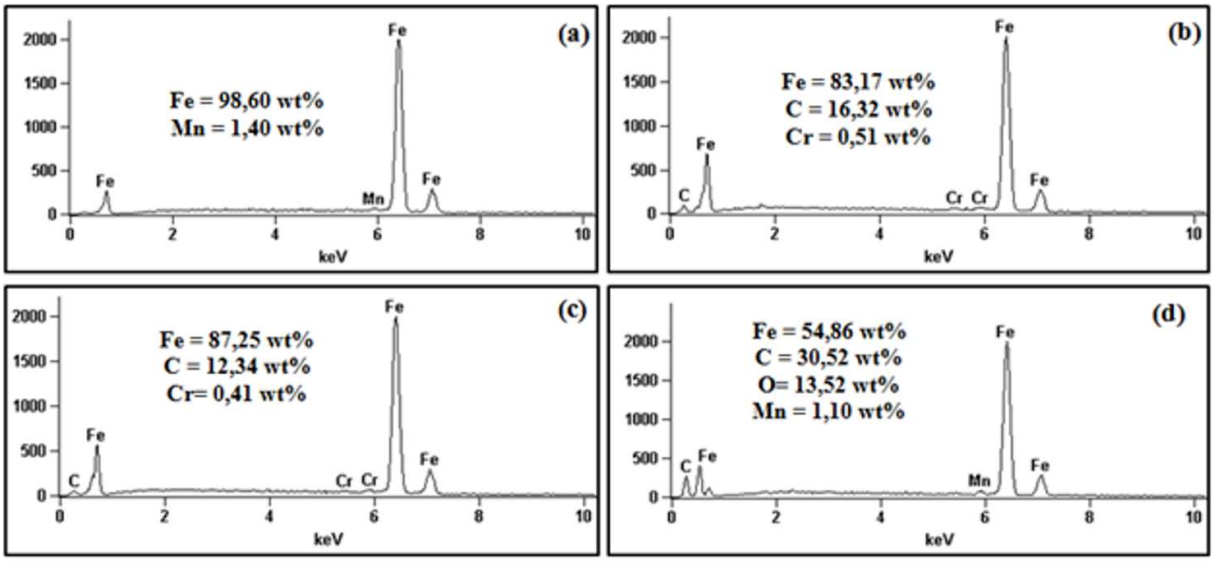

Figura 7.42: EDS do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com e sem adição do inibidor IC9 (AG+AT2 = amina graxa+alquiltioureia). (a) antes do ensaio; (b) após ensaio sem inibidor (BRANCO); (c) após ensaio com inibidor IC9 (1%) com limpeza química da superfície (sem filme); (d) após ensaio com inibidor IC9 (1%) sem limpeza química da superfície.

Os resultados de EDS foram comparados com alguns valores da literatura (Tabela 7.18). Foi estabelecida uma relação entre o teor de ferro, oxigênio e carbono para avaliação mais minuciosa da superfície. Em relação ao aumento do teor de oxigênio na superfície, os resultados para ensaio sem inibidor em ácido fórmico 20% (MOBIN; MASROOR, 2014), está relacionado a presença de óxidos formados após exposição do metal ao meio ácido. Após adição de inibidor, neste caso, o teor de oxigênio é reduzido e conforme há uma elevação da temperatura (de 30º para 60ºC) há uma redução para valores abaixo do limite de detecção por este método.

Nos ensaios com ácido acético 100ppm foram analisadas duas regiões distintas da superfície (FAJARDO *et al*., 2008). A primeira se limita às partículas aderidas na superfície, onde foram encontrados altos teores de oxigênio, e a outra região analisada compreende as regiões amorfas ou desorganizadas, onde os teores de oxigênio são baixos, sem a presença de partículas aderidas, ambas localizadas na mesma superfície. Este resultado é um indicativo que as partículas aderidas correspondem aos óxidos metálicos. Estas estruturas também foram identificadas nos ensaios com aço P110, sem inibidor, nesta tese, embora o teor de oxigênio não tenha sido detectado devido a remoção pela limpeza química (solução de decapagem). Comparando as imagens de MEV dos trabalhos de Mobin, Masroor (2014)

e Fajardo *et al*. (2008) verifica-se que a presença de região com partículas aderidas é maior para o meio com ácido acético do que no meio de ácido fórmico.

Tabela 7.18: Composição das superfícies de aço carbono em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS (Figura 7.42).

Ensaio	Fe	O	C	C/Fe	O/Fe
20% ácido fórmico a 30ºC(1)	70,37	23,48	6,15	8,74	33,37
20% ác fórmico+inibidor a 30ºC(1)	87,87	7,05	5,08	5,78	8,02
20% ác fórmico+inibidor a 60ºC(1)	93,37	-	6,67	7,14	0
100ppm ác acético a 80ºC partículas aderidas(2)	51,29	34,61	14,10	27,49	67,48
Região sem partículas 100ppm ác acético a 80ºC(2)	97,35	1,57	1,08	1,11	1,61
P110 lixado(3)	98,60	-	-	0	0
P110 branco(3) (Sem inibidor)	83,17	-	16,32	19,62	0
P110+IC9 CP limpo(3)	87,25	-	12,34	14,14	0
P110+IC9 CP com filme(3)	54,86	13,52	30,52	55,63	24,64

(1) MOBIN; MASROOR (2014); (2) FAJARDO *et al*. (2008); (3) este trabalho .

Nos teores de carbono e ferro, quando comparados os ensaios sem inibidor e com adição de inibidor, verifica-se que há uma redução do teor de carbono após adição de inibidor. Os teores de carbono reduzem de 8,74% para 5,78% no trabalho de Mobin, Masroor (2014) e de 19,62% para 14,14% nesta tese. O maior teor de carbono foi encontrado para a superfície com filme de inibidor IC9 com amina graxa e alquiltioureia, sendo este o único onde foi detectada também a presença de oxigênio. Como os princípios ativos não contém oxigênio, esta observação pode estar associada à interação dos coadjuvantes da formulação que podem auxiliar estabilidade do filme formado na interface solução/inibidor.

Os ensaios com inibidor IC1 tiveram os melhores resultados dentre todos os inibidores formulados. A análise de MEV das superfícies dos aços P110 e S13 são apresentadas nas Figuras 7.43 e 7.44, respectivamente. As imagens obtidas nos ensaios sem adição de inibidor (Figura 7.43(a)) evidenciam o alto degaste da superfície pela corrosão.

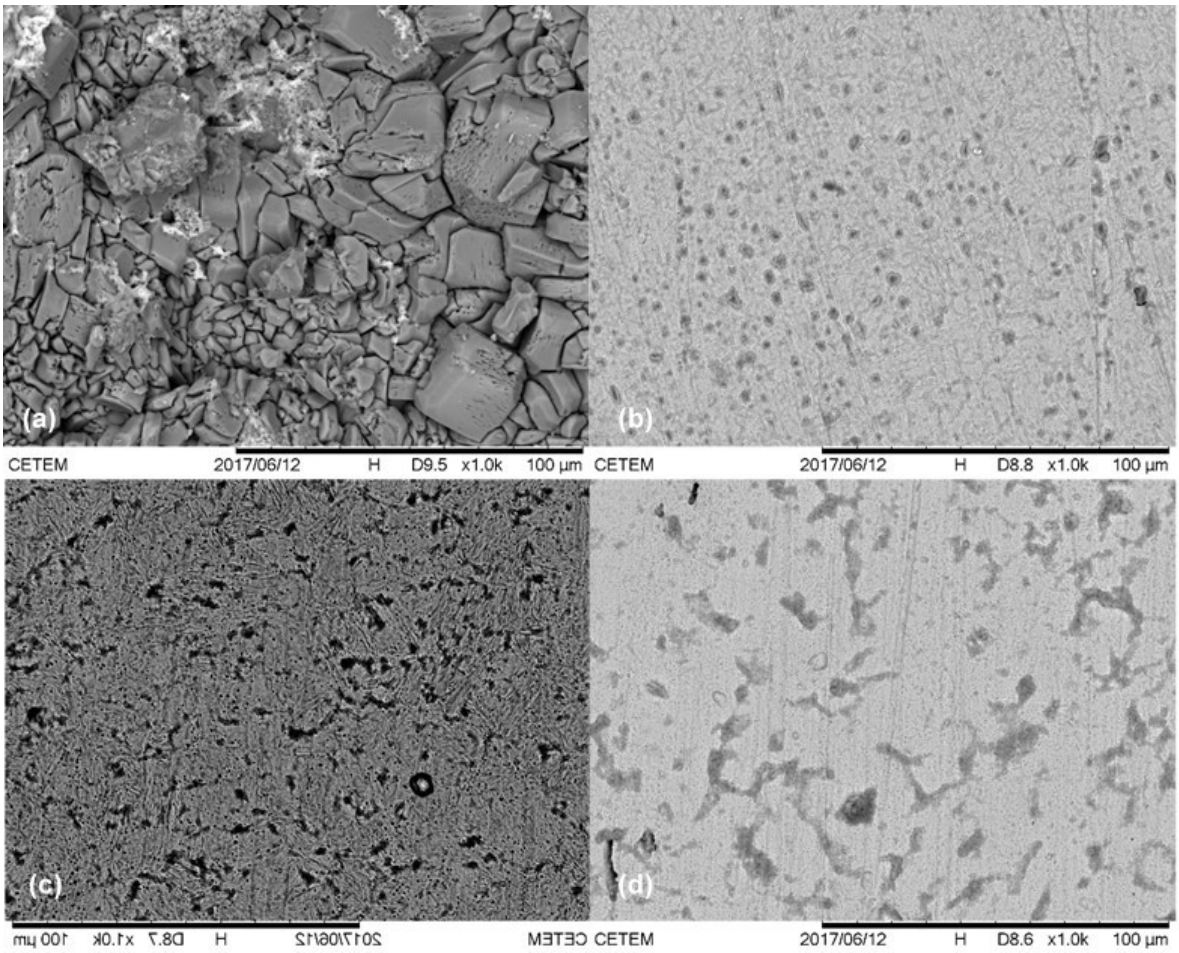

Figura 7.43: Micrografias do aço P110 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) com adição do inibidor IC1 (AT1+AT2 = alquiltioureias) por 24h a 100ºC. (a) Sem inibidor (branco); (b) IC1 recém preparado; (c) IC1 com 2 anos de estocagem; (d) IC1 com 3 anos de estocagem.

Segundo Fajardo *et al*. (2008) há uma região semi-cristalina correlacionada com a presença de sais ou hidróxidos aderidos à superfície. Possivelmente, por se tratar de um meio contendo ácido orgânicos, a presença de hidróxidos é provável, embora não tenha sido confirmada neste trabalho. Singh, Mukherjee (2010) utilizaram aço carbono em soluções 25% de ácido acético e analisaram a superfície após a remoção dos óxidos. A comparação da superfície antes da exposição ao meio e após exposição por 24h, 96h, e 168h mostra a presença de regiões desordenadas apenas. A topografia da superfície fica mais irregular conforme é elevado o tempo de imersão devido a maior corrosão e deterioração da superfície. A ausência de estruturas organizadas ou partículas aderidas é mais um indicativo que esta compreende a formação de óxidos.

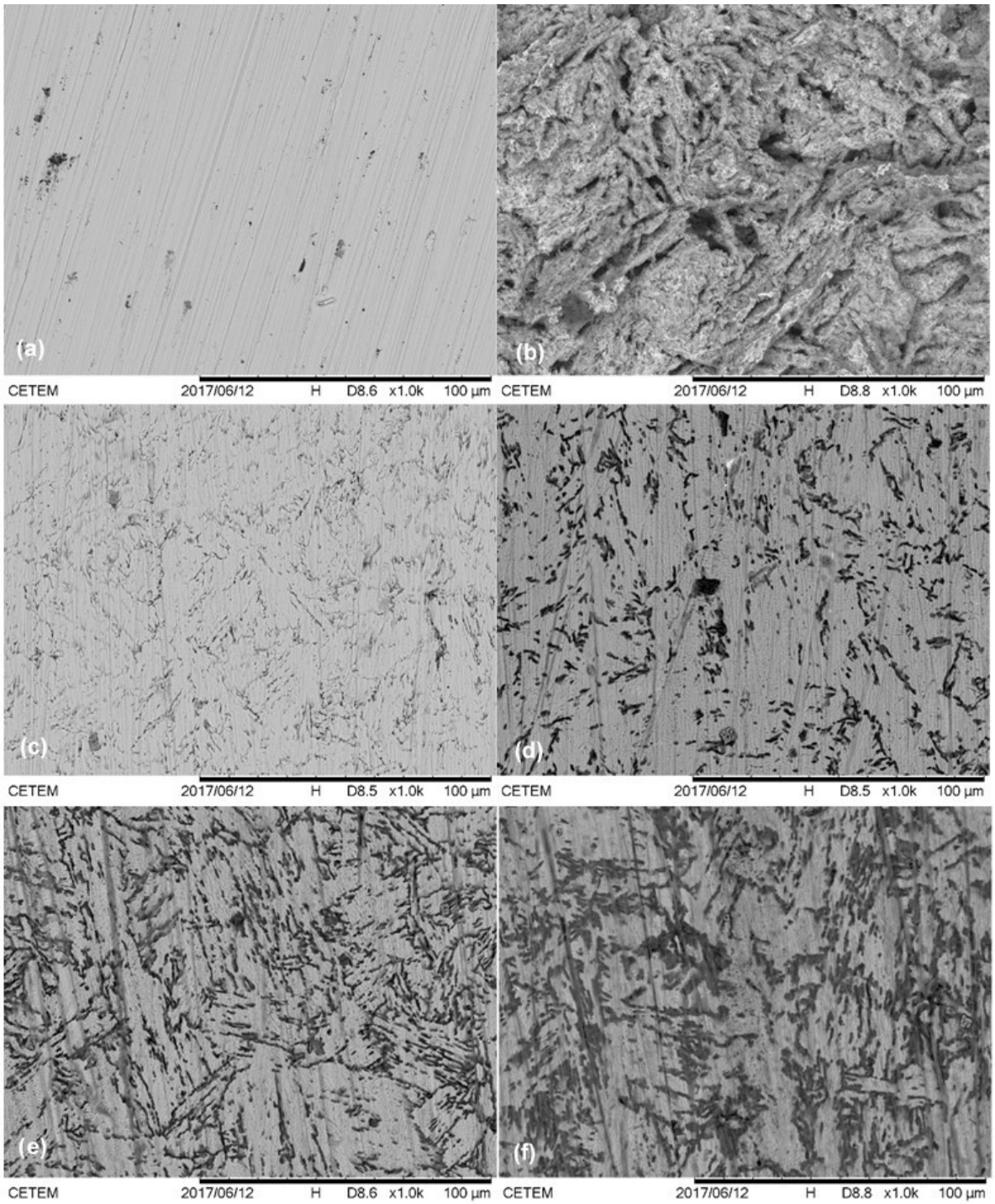

Figura 7.44: Micrografias do aço S13 após exposição ao fluido ácido orgânico (acético+fórmico 12%) sem e com adição de inibidor por 24h a 100ºC. (a) antes da exposição ao fluido ácido; (b) após ensaio sem inibidor (branco); (c) IC9 (AG+AT2) recém preparado; (d) IC1(AT1+AT2 = alquiltioureias) recém preparado; (c) IC1 com 2 anos de estocagem; (d) IC1 com 3 anos de estocagem.

As análises do aço inoxidável S13 se distinguem do aço carbono P110 em diversos aspectos. O material lixado antes da exposição ao meio apresenta algumas falhas como pode ser observado na Figura 7.44(a). Após exposição ao meio ácido a superfície se encontra heterogênea, sem a presença de partículas aderidas, predominando regiões desorganizadas (Figura 7.44(b)). A adição de inibidor, nos dois materiais, reduz a deterioração da superfície, onde é observada maior uniformidade. Tais observações são indicativas da presença de filme inibidor que corroboram os dados obtidos por perda de massa onde foi encontrada alta eficiência para este inibidor nos dois materiais. Adicionalmente, os ensaios eletroquímicos mostram a inibição das reações anódicas e catódicas na interface metal/solução.

A composição determinada por EDS destas análises consta nas Tabelas 7.19 e 7.20. A análise do teor de Fe, O e C para o aço P110 (Tabela 7.19) mostra que há um elevado teor de oxigênio no ensaio sem adição de inibidor. O teor de carbono também é maior no BRANCO, embora seja elevado nos ensaios com adição de inibidor IC9 e IC1. O teor de oxigênio é maior no inibidor IC1 recém preparado em relação aos inibidores estocados por 2 e 3 anos.

Tabela 7.19: Composição das superfícies do aço carbono P110 em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS.

Ensaio	Fe	O	C	C/Fe	O/Fe
P110 lixado	96,27	0	3,73	3,87	0
P110 branco (Sem inibidor)	44,97	42,39	12,64	28,11	94,26
P110+IC9	87,67	2,11	10,21	11,65	2,41
P110+IC1 recém preparado	88,81	3,63	7,56	8,51	4,09
P110+IC1 2 anos de estocagem	91,63	1,78	6,59	7,19	1,94
P110+IC1 3 anos de estocagem	87,09	2,56	10,35	11,88	2,94

A composição determinada por EDS é apresentada na Tabela 7.20 onde os teores de cromo, níquel e molibdênio, para o aço S13 lixado, encontram-se na faixa de especificação dos fabricantes. A análise do teor de Fe, O e C para o aço inoxidável S13 mostra que há um elevado teor de oxigênio no ensaio sem adição de inibidor e no ensaio com IC1 estocado

por 3 anos. O teor de carbono também é elevado no ensaio sem inibidor, mas tem um aumento mais expressivo nos ensaios com inibidor IC1. O inibidor IC1 estocado por 3 anos tem um comportamento que difere dos demais devido a maior modificação da superfície. Há uma elevação nos teores de Ni e Mo e redução do teor de cromo na película adsorvida na superfície.

Tabela 7.20: Composição das superfícies do aço inoxidável S13 em percentual mássico (%) determinada pela análise de EDS.

Ensaio	Fe	O	C	C/Fe	O/Fe	Cr	Ni	Mo
S13 lixado	78,45	0,12	2,69	3,43	0,15	11,19	5,83	1,72
S13 branco (Sem inibidor)	43,47	16,66	6,79	15,62	38,33	7,11	17,41	7,66
S13+IC9	75,87	0,79	4,11	5,42	1,04	11,47	5,14	2,62
S13+IC1 recém preparado	46,68	9,35	10,87	23,29	20,03	7,55	10,54	15,01
S13+IC1 2 anos de estocagem	50,32	7,65	14,58	28,97	15,20	8,00	7,01	12,45
S13+IC1 3 anos de estocagem	33,36	12,94	17,77	53,27	38,79	5,31	12,48	18,13

Os corpos de prova de aço P110 foram analisados por Microscópio Laser Confocal antes da exposição ao meio ácido orgânico, após exposição ao meio ácido e com os inibidores IC9 e IC1, conforme exibido nas Figuras 7.45 a 7.48. No corpo de prova antes da exposição ao meio ácido percebe-se uma superfície bastante regular e homogênea (Figura 7.45). Há uma rugosidade que pode ser percebida pelas medidas de profundidade na superfície que varia cerca de 30μm (de -20μm a 10μm). Esta observação também foi feita nas análises de MEV onde haviam ranhuras na superfície do aço carbono.

A análise da superfície após imersão em meio ácido orgânico de ácidos acético e fórmico por 24h (Figura 7.46) tem a mesma característica observada nas análises de MEV. Há uma deterioração intensa do material com uma topografia bastante heterogênea da superfície.

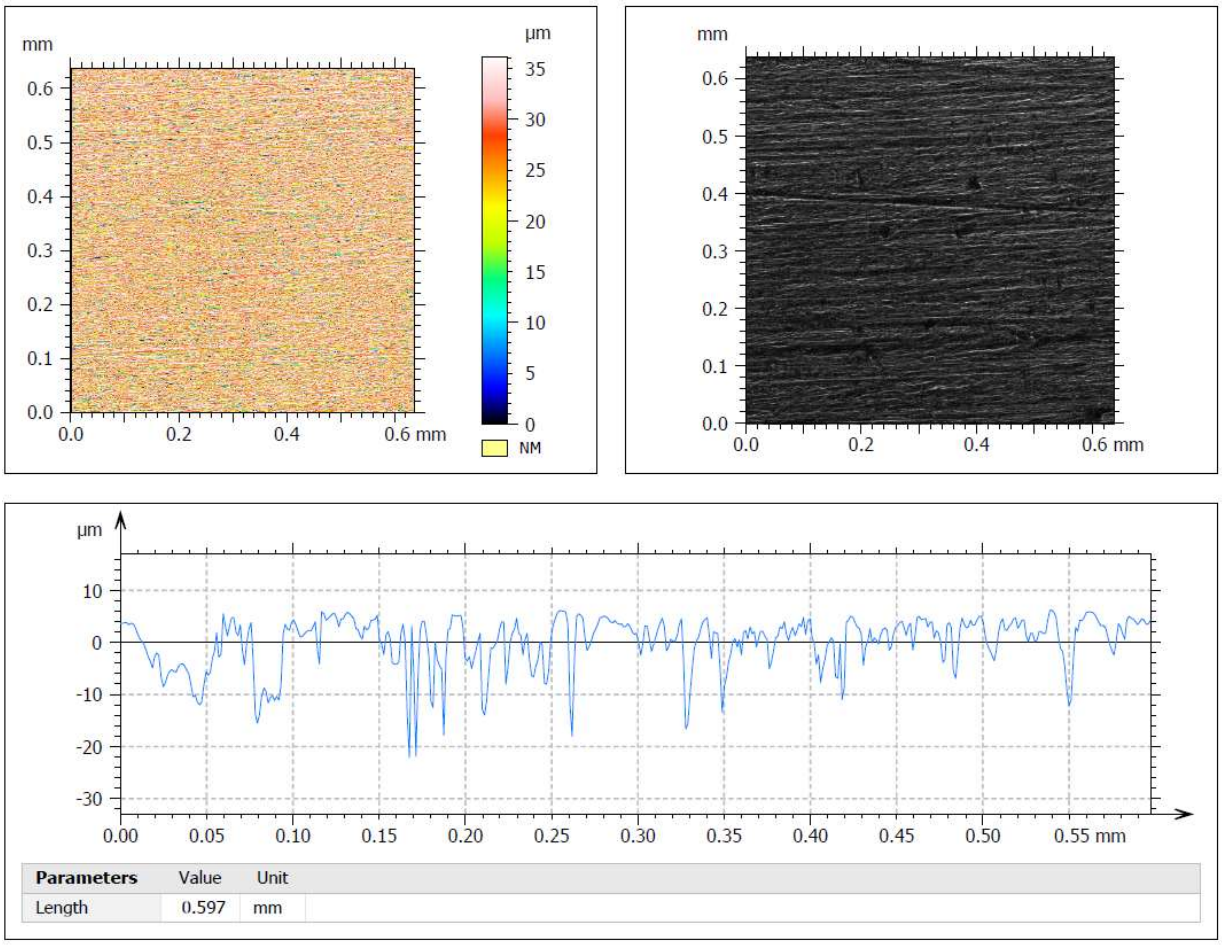

Figura 7.45: Análise CONFOCAL para o aço P110 lixado, antes da exposição ao meio ácido orgânico.

Nas análises do ensaio em branco, sem adição de inibidor (Figura 7.46) a região representada em vermelho na imagem à esquerda representa a região com maior profundidade que pode chegar a 40µm. No trabalho de Hoeppner (2017) estas regiões foram associadas a presença de pites. A variação de profundidades encontradas na superfície foi de 40µm (-20µm a 20µm), variação esta maior que o material antes da exposição ao meio ácido.

Os ensaios com adição de inibidor IC9 com amina graxa e alquiltioureia exibem a superfície mais regular e quase nenhuma deterioração de acordo com as análises de MEV e Confocal (Figura 7.47). A topografia da superfície apresenta-se homogênea e com menor variação nas medidas de profundidade do que o material antes da exposição ao meio ácido. Neste inibidor a variação foi cerca de 15µm enquanto no material não exposto ao meio foi de 30µm. Ao observar a coloração desta superfície amarelada (Figura 7.47 à esquerda) é

possível perceber esta diferença. No material onde foi adicionado o inibidor IC1 a coloração é praticamente azul indicando que a superfície é mais regular e tem menores profundidades, com valores menores que 10μm. A película formada na superfície do aço P110 com adição de ambos inibidores fica evidente nesta análise de microscopia.

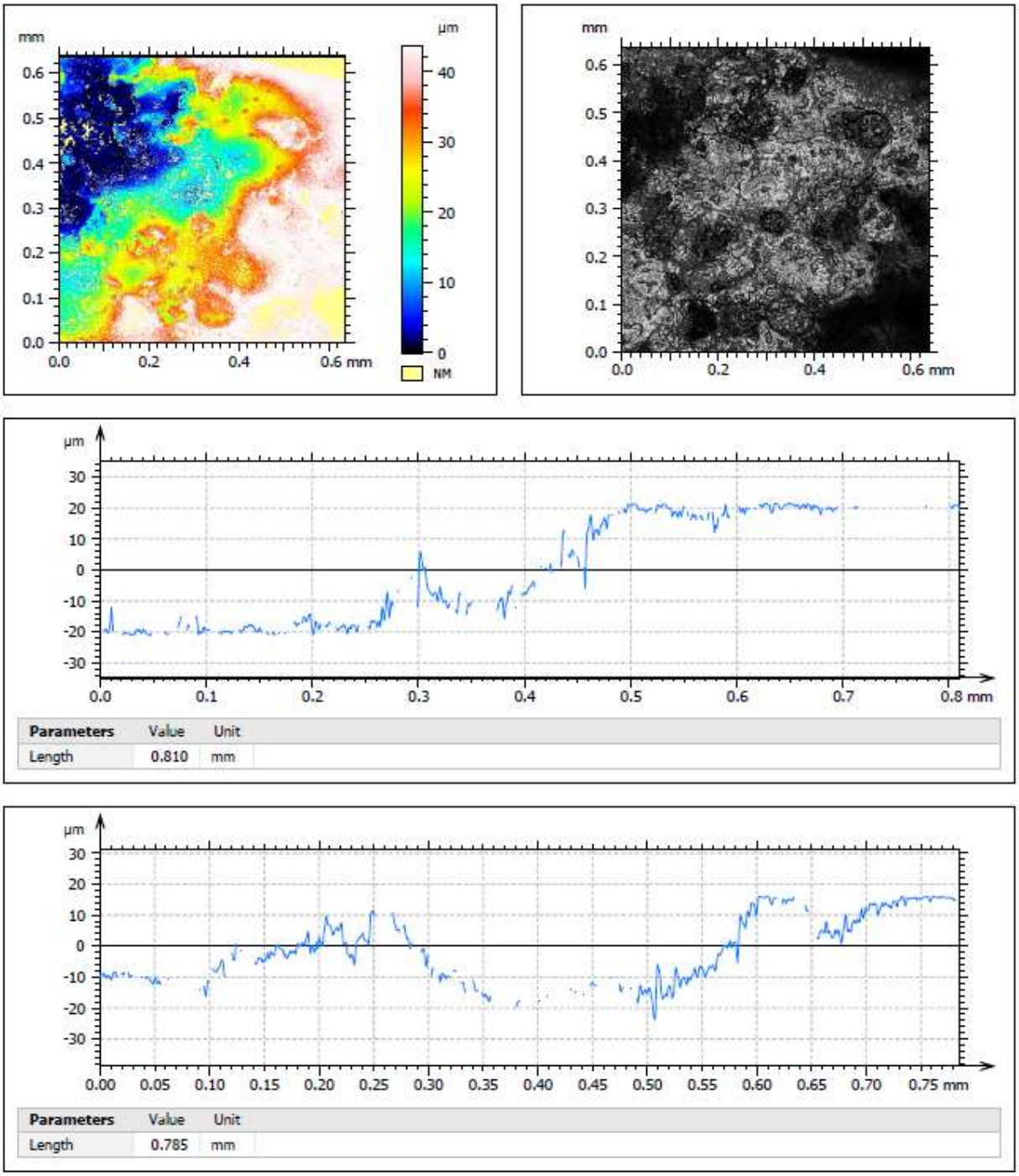

Figura 7.46: Análise CONFOCAL da superfície do aço P110 após exposição ao meio ácido orgânico, ácido acético+fórmico 12%.

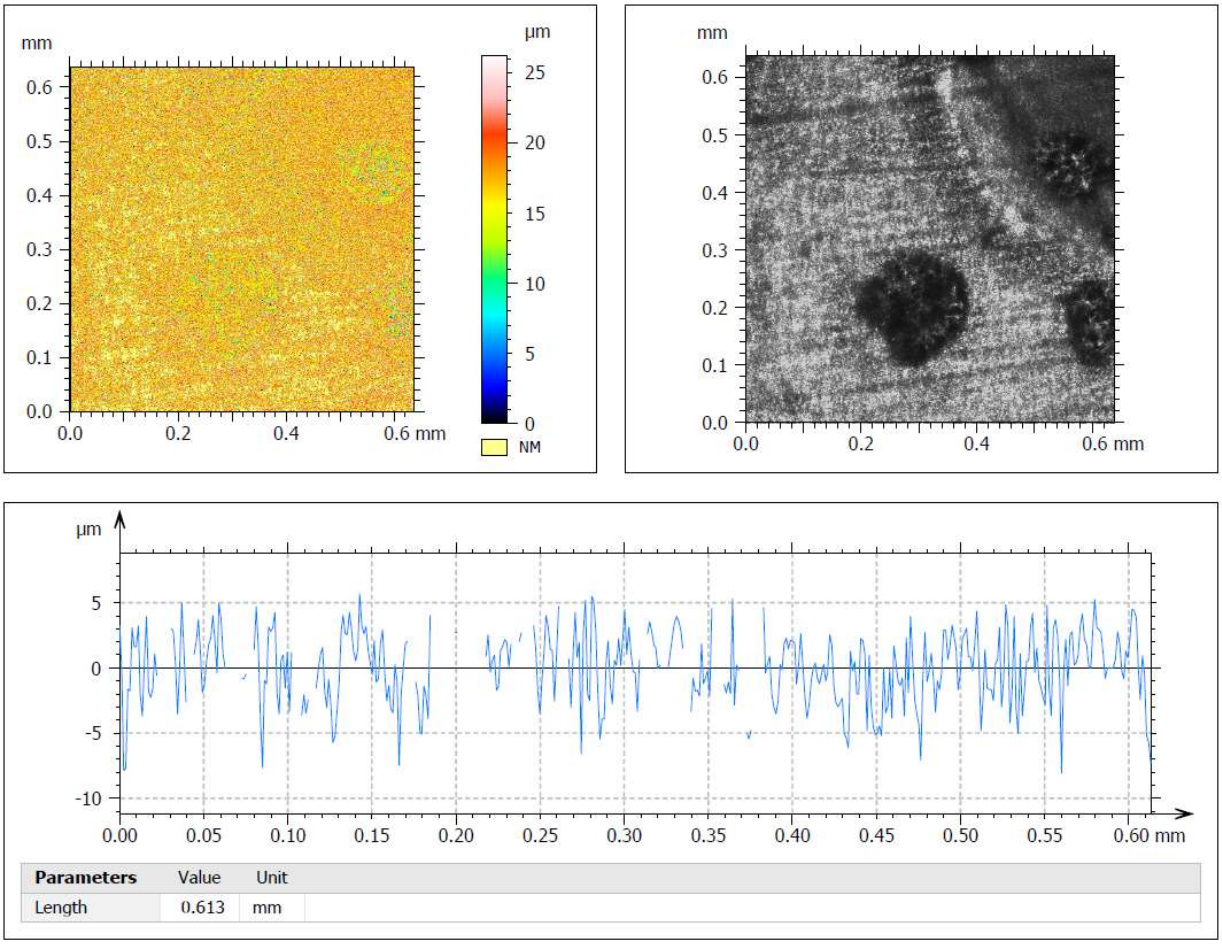

Figura 7.47: Análise CONFOCAL para o aço P110 em meio ácido orgânico com inibidor IC9.

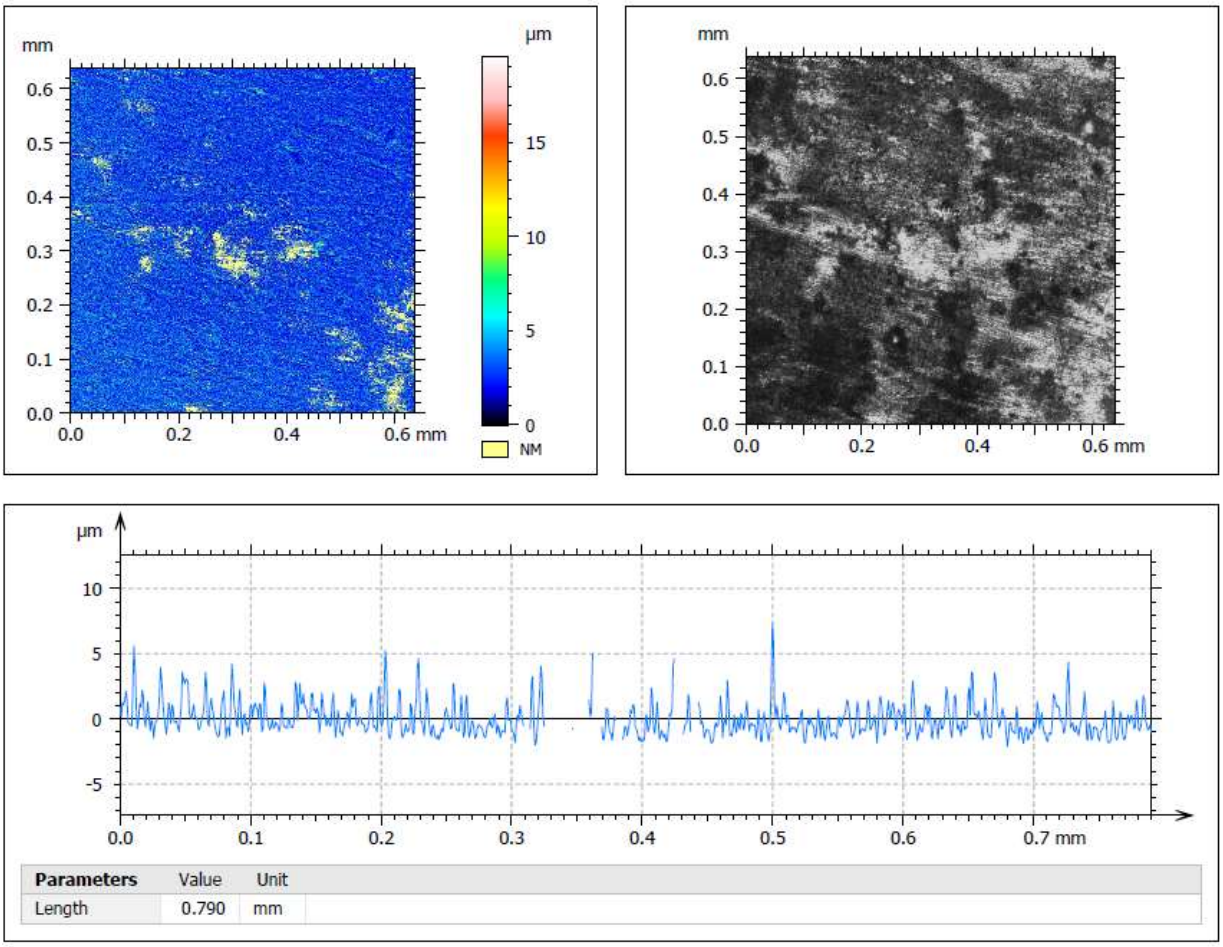

Figura 7.48: Análise CONFOCAL para o aço P110 em meio ácido orgânico com inibidor IC1.

7.11. SIMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ADSORVIDOS EM SUPERFÍCIE METÁLICA

O modelo utilizado neste trabalho para a simulação da adsorção do princípio ativo na superfície do aço se trata de um aglomerado de ferro. Primeiramente, o aglomerado de ferro testado continha quatro átomos com simetria tetraédrica, porém, devido à necessidade de simulação da interação de sistemas moleculares contendo mais de uma dezena de átomos como por exemplo, aminas graxas, foi necessário um aumento do tamanho do aglomerado. Após alguns testes foi definido um tamanho de aglomerado contendo onze átomos de ferro, dispostos em duas camadas, conforme mostra a Figura 7.49. A escolha deste aglomerado, além de ser determinada pelo custo computacional ("peso" do cálculo *versus* capacidade do processador disponível), se deve diretamente a forma puntiforme da corrosão localizada. O modelo visa simular as bordas de um orifício de pequena dimensão assim como ocorre na fase de formação de um pite cujo orifício de área extremamente pequena deve estar inicialmente na escala atômica e ainda não passível de identificação sem auxílio de equipamentos.

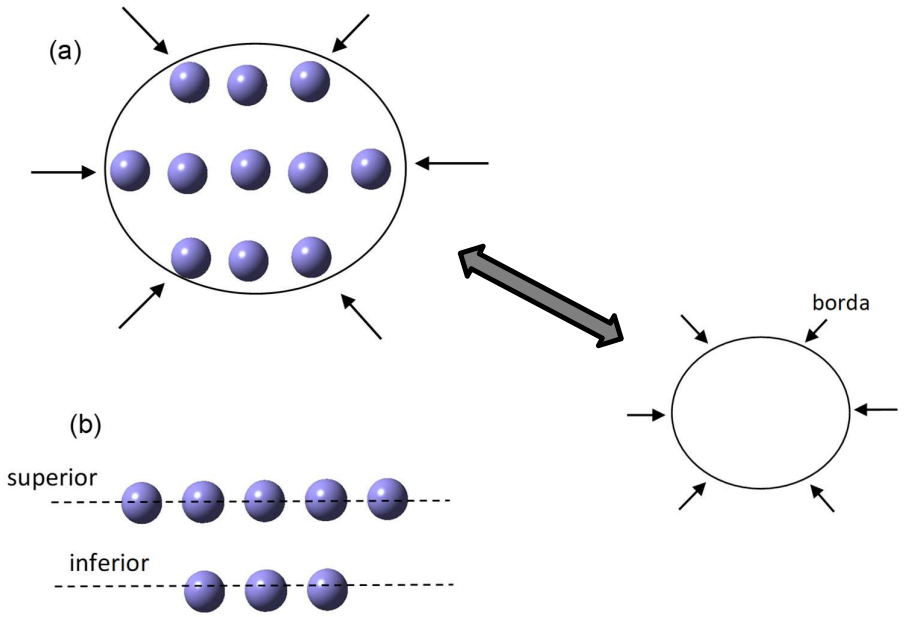

Figura 7.49: Aglomerado de Fe_{11}. (a) Face de adsorção vista superior; (b) Camadas superior e inferior, vista lateral do aglomerado.

O modelo computacional da superfície metálica foi descrito pelo funcional de densidade BP86, escolhido de acordo com funcionais adequados para descrição de sistemas contendo ferro, obtidos na literatura. Uma pequena variação para este modelo foi

a introdução de um átomo de cromo no lugar de um átomo de ferro dentro do aglomerado de Fe_{11}, mudando o aglomerado de ferro para $Fe_{10}Cr$. A substituição de um átomo de ferro por um átomo de cromo foi testada em diferentes posições do aglomerado de ferro. Surgiu, então a partir deste modelo computacional uma importante constatação: a força da interação entre as moléculas testadas e o aglomerado dopado com cromo apresenta relação direta entre a natureza da molécula e a posição do cromo no aglomerado metálico. Esta constatação auxilia no entendimento das diferenças de comportamento entre formulações orgânicas inibidoras de corrosão quando aplicadas em diferentes metalurgias (aços P110 e Super 13).

7.11.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

Aglomerado Fe_{11}

Como uma etapa inicial, vários estados de spin eletrônicos possíveis para o aglomerado de ferro foram calculados usando dois métodos distintos, BP86/LANL2DZ e PW91-PW91/LANL2DZ.

Nesta etapa, as energias absolutas foram obtidas para Fe_{11} (sem otimização de geometria) partindo do estado singleto até o estado com multiplicidade 41. Ambos funcionais usados encontraram como estado de mais baixa energia (Figura 7.50) um estado eletrônico contento 17 elétrons desemparelhados (que corresponde à multiplicidade 35) distribuídos pelo aglomerado de ferro. Entretanto, o funcional BP86 mostrou-se mais adequado para a descrição dos diversos estados eletrônicos calculados. Isto se deve ao fato do funcional PW91-PW91 fornecer energias oscilantes entre mínimos e máximos para algumas multiplicidades conforme mostra a tabela 7.21, representada na forma de gráfico na Figura 7.50. Por outro lado, os resultados do BP86 são coerentes indicando apenas um mínimo sem oscilações nas energias dos outros estados. Segundo os resultados das energias absolutas com o funcional BP86, o estado referente à multiplicidade 35 é 3,5 $kcal.mol^{-1}$ mais estável que o estado de energia mais próxima (μ=33).

Tabela 7.21: Energias absolutas do aglomerado Fe_{11} obtidas com os funcionais PW91 e BP86 até multiplicidade (μ) = 41.

μ	PW91	BP86
27	-1584,997943	-1584,997943
29	-1584,786311	-1585,044835
31	-1585,044835	-1585,080816
33	-1584,759601	-1585,098749
35	**-1585,080816**	**-1585,104393**
37	-1584,800744	-1585,085118
39	-1585,098749	-1585,057575
41	-1584,819973	-1585,011925

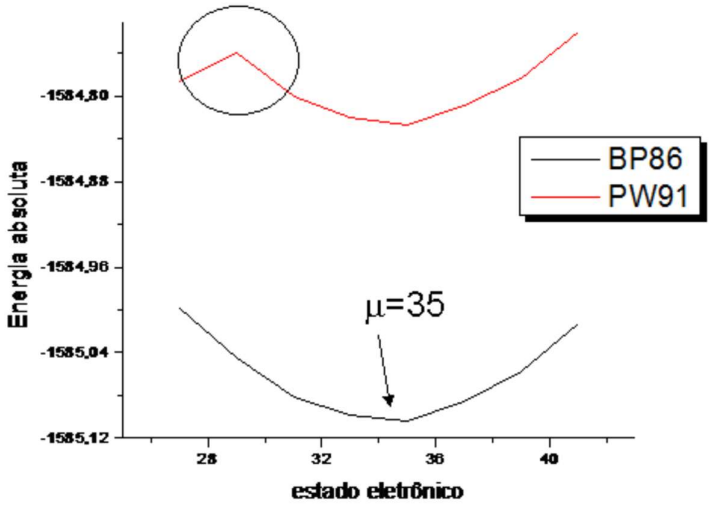

Figura 7.50: Energias calculadas para o aglomerado de Fe_{11} com dois funcionais distintos.

Partindo da escolha do funcional BP86 e da definição do estado de spin eletrônico de mais baixa energia, as moléculas inibidoras escolhidas neste trabalho foram otimizadas sobre a face contendo 7 átomos de Fe_{11} considerando o estado de spin eletrônico 35 para o conjunto inibidor/Fe_{11}.

Molécula orgânica/Aglomerado

Primeiramente, construiu-se vários conjuntos de coordenadas x,y,z representando o sistema inibidor/Fe_{11}. Cada conjunto representa um modo possível de interação entre uma única molécula de inibidor e a face [111] do aglomerado de ferro. As coordenadas dos átomos de ferro dos aglomerados foram fixadas durante os cálculos de otimização das moléculas de imidazol, 4-metilimidazol e 8-hidroxiquinolina nas suas formas neutras e protonadas (Figuras 7.51(a); 7.51(b); 7.51(c); 7.51(d); 7.51(e) e 7.51(f)). Nestes cálculos as várias geometrias de adsorção destas moléculas sobre aglomerados de Fe_4 e Fe_{11} (Figuras 7.51(g) e 7.51(h)) foram consideradas.

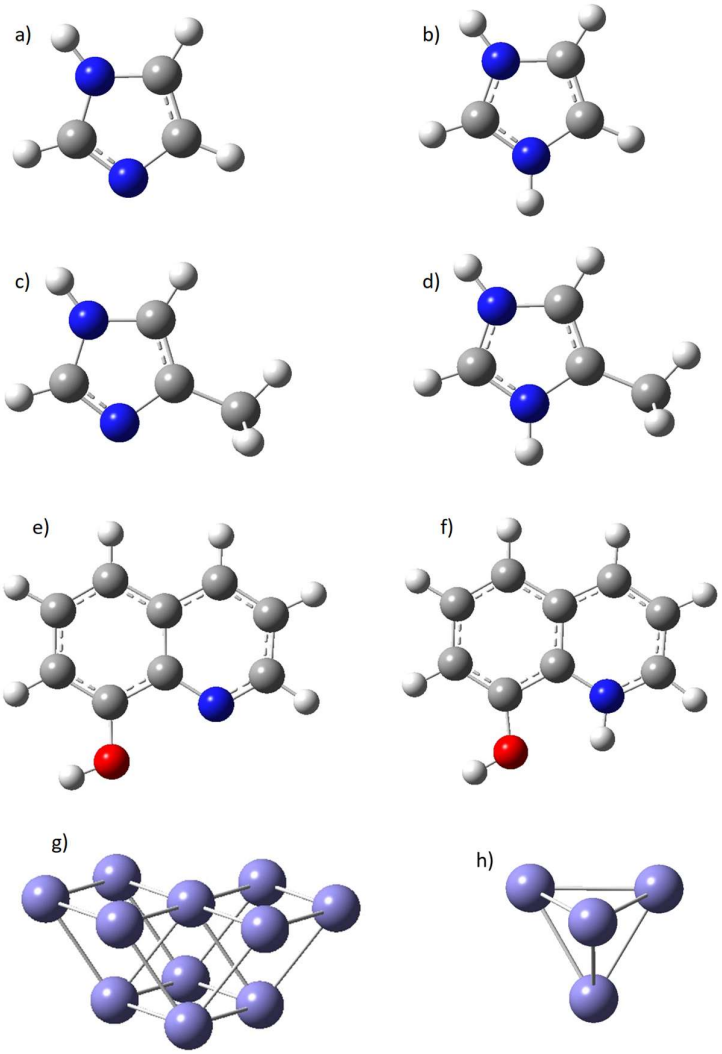

Figura 7.51: Geometrias otimizadas das moléculas orgânicas isoladas. Formas neutras: (a) imidazol; (c) 4-metil-imidazol e (e) 8-hidroxiquinolina; Protonadas: (b) imidazol; (d) 4-metil-imidazol e (f) 8-hidroxiquinolina; Aglomerados metálicos de Fe_{11} (g) e Fe_4 (h).

O aglomerado com 11 átomos de ferro tem uma geometria formada por duas camadas, contudo, neste aglomerado existe uma diferença no número de coordenação dos átomos da borda em relação ao átomo central, ocasionando uma tendência para a adsorção nas bordas do aglomerado metálico ("efeito de borda"). Com intuito de eliminar tal efeito, um segundo aglomerado de ferro com arranjo tetraédrico foi elaborado, que conseqüentemente daria a todos os átomos de ferro o mesmo número de coordenação. Os comprimentos de ligação C-C, C-N, C-O, C-H e O-H usados como dados de partida (*input*) na otimização das moléculas de imidazol e 8-hidroxiquinolina, assim como nos derivados destas moléculas, foram retirados das moléculas otimizadas sem a presença do metal. Após obtenção das energias absolutas dos complexos inibidor/Fe_{11} e dos sistemas isolados, inibidor e aglomerado Fe_{11}, foi possível obter as energias de adsorção para os inibidores sobre o aglomerado metálico, conforme equação 7.12:

$$E_{ads} = E_{(Inibidor/Fe_{11})} - [E_{(Inibidor)} + E_{(Fe_{11})}] \qquad (7.12)$$

Na Figura 7.52 está representada a estrutura de saída (*output*) correspondente ao modo de adsorção de mais baixa energia para o sistema imidazol/Fe_{11}, nas suas formas neutra (a), e protonada (b). O modo de interação de mais baixa energia encontrado indica que a aproximação da molécula de imidazol sobre o conjunto de átomos de ferro ocorre pelo par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio (Figura 7.52(a)). Porém, esta interação ocorre exclusivamente sobre apenas um átomo de ferro, sendo este localizado na borda da face escolhida para interação do aglomerado de Fe_{11}. A molécula de imidazol não recobre a face do aglomerado metálico após adsorvida, inclinando aproximadamente 135° em relação à superfície (Figura 7.52(a)). Contudo, quando o nitrogênio é protonado, ambos os nitrogênios passam a interagir com dois átomos vizinhos de ferro contidos na borda do aglomerado de Fe_{11}, assumindo uma hibridização muito próxima à sp^3 (Figura 7.52(b)). Consequentemente, a molécula de imidazol diminui significantemente sua inclinação em relação ao plano metálico de adsorção, mudando de 135 para 60 graus, demostrando que em meio ácido ocorre melhor adsorção da mesma na superfície em relação ao meio neutro.

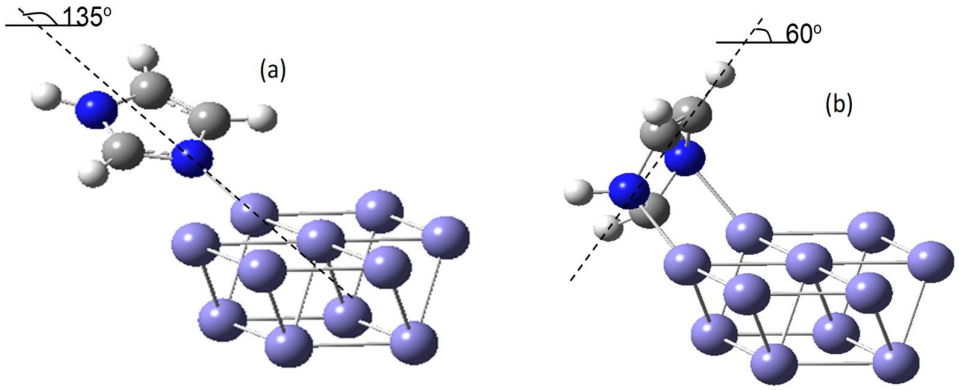

Figura 7.52: Estrutura de mais baixa energia para o complexo imidazol/Fe_{11} no meio neutro (a) e no meio ácido (b).

Na adsorção da molécula de 4-metilimidazol pode-se constatar um efeito similar ao imidazol quando a molécula é protonada. A estrutura neutra apresenta uma angulação não favorável a proteção da superfície (90º) e quando é protonada aproxima-se da superfície. A adsorção ocorre com seu plano molecular inclinado 58º com ângulo aproximadamente igual a da molécula de imidazol (60º) em relação ao plano do aglomerado metálico (Figura 7.53(b). Os cálculos dos orbitais naturais de ligação NBO mostram que as interações N1-Fe; N2-Fe e C-Fe, em média, permanecem com valores próximos (18,86 kcal.mol^{-1}; 15,15 kcal.mol^{-1}; 19,20 kcal.mol^{-1} contra 19,53 kcal.mol^{-1}; 14,15 kcal.mol^{-1}; 22,59 kcal.mol^{-1}, para as moléculas de imidazol e 4-metilimidazol, respectivamente). Entretanto, após metilada na posição 4, os resultados dos cálculos dos orbitais (NBO) mostram que o efeito de retrodoação (doação de densidade eletrônica do metal em direção a molécula orgânica) é bastante intensificado.

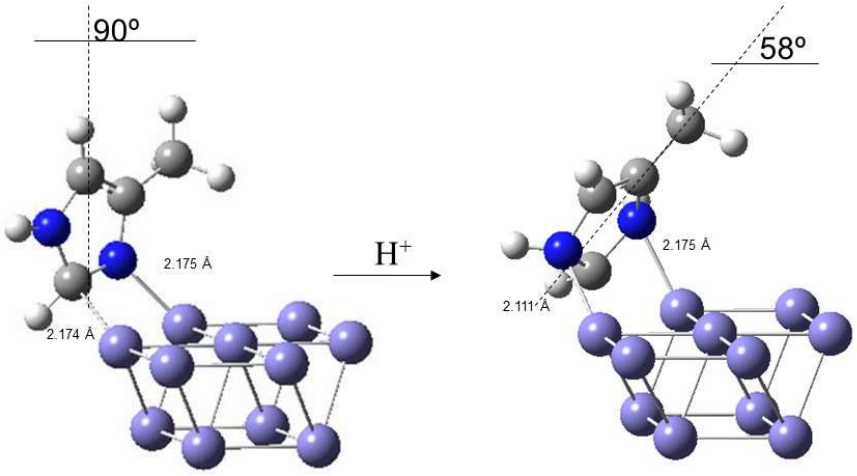

Figura 7.53: Estrutura de mais baixa energia para o complexo 4-metilimidazol/Fe_{11} no meio neutro (a) e no meio ácido (b).

Pode-se observar tal fato pelo aumento da deficiência eletrônica (acidez) sobre o aglomerado de ferro e pela dimuição da energia envolvida no processo de doação, quando são comparados os resultados das estruturas de imidazol e 4-metilimidazol. Pode-se observar também um aumento na diferença no caráter *p* entre seus orbitais responsáveis pelas principais interações N-Fe. As estruturas moleculares avaliadas mostraram alguns pontos importantes:

- O imidazol neutro interage via par livre do nitrogênio independente do arranjo metálico (Fe_4 ou Fe_{11}).
- Quando protonado, o imidazol passa a interagir pelos dois átomos de nitrogênio e pelo átomo de carbono, exceto sobre o aglomerado tetraédrico.
- Não ocorrem estruturas de mínimo de energia onde a interação se dá pela dupla ligação C=C.
- As estruturas, quando protonadas, tem seus planos moleculares mais inclinados em direção ao plano da face de adsorção.
- A 8-hidroxiquinolina, neutra ou protonada, adsorve em ponte sobre dois centros metálicos sobre Fe_{11}, enquanto que, sobre o aglomerado tetraédrico, adsorve em ponte sobre apenas um centro metálico.
- Nas estruturas do imidazol neutro, o efeito de doação eletrônica é preferencial e ocorre principalmente pelos nitrogênios. Na 8-hidroxiquinolina neutra, a densidade eletrônica aumenta tanto no átomo de oxigênio quanto no átomo de nitrogênio independentemente do arranjo metálico.

Os resultados experimentais de perda de massa a 80ºC, com 5h de imersão para estes compostos orgânicos, mostraram uma eficiência de inibição crescente no sentido 4-metilimidazol<imidazol<8-hidroxiquinolina (28,50%<40,44%<84,57%). Entre as aminas cíclicas da família das piridinas a 8-hidroxiquinolina foi o composto com maior eficiência. Nos modelos DFT estudados, entretanto, este composto não apresentou diferenças significativas em termos energéticos e geométricos nas suas formas neutra e protonada. A única diferença entre os aglomerados foi em relação ao número de pontos de ancoragem, sendo 2 pontos para Fe_{11} e apenas um ponto no modelo tetraédrico Fe_4. O modelo tetraédrico mostrou-se inadequado para o estudo de moléculas com um número elevado de átomos devido a limitações da superfície disponível para adsorção. No caso dos imidazois foram observados

os mesmos resultados em termos geométricos devido ao modo de adsorção ocorrer pelos mesmos átomos e com inclinação muito similares. Contudo, foram observados dois pontos que podem explicar a menor eficiência do imidazol metilado.

1. Retrodoação: O composto 4-metilimidazol retira densidade eletrônica do aglomerado quando para protegê-lo deveria doar densidade eletrônica.
2. Caráter “p” dos orbitais: As interações entre o heteroátomo e o aglomerado N-Fe são maiores quanto mais similar são estes orbitais. A sobreposição de orbitais similares é sempre favorecida melhorando a fixação do composto orgânico sobre o metal.

Destes resultados foi possível concluir que os parâmetros geométricos como pontos de adsorção na superfície, inclinação do plano da molécula orgânica em relação ao aglomerado são importantes para escolha de um inibidor eficiente. Em relação aos parâmetros energéticos foi observado que a energia de adsorção indica se há ou não adsorção na superfície, mas não provê informações adicionais quando essas energias são próximas para dois ou mais compostos sendo necessário avaliar outros efeitos como doação de densidade eletrônica e caráter dos orbitais envolvidos na adsorção. Os melhores resultados foram encontrados para o modelo inibidor/Fe_{11} e as adsorções ocorrem preferencialmente pelos heteroátomos como é sugerido na literatura científica.

Após as análises dos resultados preliminares, escolha do melhor modelo de aglomerado e validação dos resultados teóricos com resultados experimentais foram selecionados alguns inibidores para novas simulações. Para avaliar a eficiência dos inibidores através da interação das estruturas moleculares com aglomerado de ferro as seguintes condições devem ser atendidas:

1. Os compostos inibidores (princípios ativos) devem ter uma Energia de adsorção acima de 10 kcal/mol, caracterizando uma quimisorção;
2. Devem possuir uma geometria de adsorção que confere um elevado recobrimento do aglomerado;
3. O composto orgânico deve doar densidade eletrônica para o aglomerado de ferro.

7.11.2 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS

As moléculas empregadas em ensaios de perda de massa foram utilizadas para o estudo teórico de adsorção no aglomerado Fe_{11}. Uma análise preliminar dos resultados, exibidos na tabela 7.22, mostra que apenas a energia de adsorção das moléculas não é suficiente para avaliação dos resultados experimentais. Para refinar esta análise comparativa dos resultados experimentais e teóricos, foi avaliada também a carga total sobre o aglomerado de ferro. Este valor numérico é um bom indicador se o aglomerado está recebendo ou doando densidade eletrônica, preferencialmente. Este parâmetro fornece uma informação adicional e muito útil sobre a tendência das diferentes moléculas orgânicas em proteger a superfície metálica, sendo preferível que estas espécies doem densidade eletrônica para o aglomerado.

Tabela 7.22: Comparação dos dados experimentais de perda de massa e teóricos para os inibidores.

	Dietilamina	Anilina	Quinolina	Imidazol	Metilimidazol	Benzimidazol	nCDI	Tioureia	Tiofenol	DBTU	DFTU
qTotal	-0.367	-0.522	-0.249	0.676	1.127	0.227	-0.347	-0.481	-0.271	-0.610	-0.449
|Eads|	26.075	29.560	30.817	23.709	22.512	27.147	24.682	28.813	13.340	26.289	40.364
Eficiência (%)	17.37	17.75	39.65	40.44	28.5	36.3	60.13	98.11	98.94	99.31	99.42
n^0C	4	6	9	3	4	7	7	1	6	9	13
MM (g/mol)	73.14	93.13	129.18	68.077	82.106	118.14	162.15	76.12	110.19	188.33	228.313

Ao observarmos os resultados obtidos podemos correlacionar as moléculas por suas famílias com Energia de adsorção (E_{ads}), eficiência do inibidor obtida por perda de massa, carga total sobre o aglomerado de Ferro (qTotal), e tamanho das moléculas expresso em número de carbonos (n^oC) e massa molecular (MM). Entre as aminas os resultados de eficiência (%) para dietilamina e anilina são muito similares, mas as energias de adsorção (Figura 7.54) e carga sobre o aglomerado (Figura 7.55) são distintas mostrando que estas moléculas não tem um bom ajuste dos dados teóricos e experimentais. No caso da quinolina, entretanto, é possível observar que a energia de adsorção, a eficiência, e o tamanho da molécula seguem uma mesma tendência o aumento do número de carbonos aumenta a eficiência e esta molécula apresenta uma alta energia de adsorção.

Entre os imidazois não foi possível observar uma tendência em relação a energia de adsorção, mas é importante ressaltar que o carbonildiimidazol (nCDI) foi o único composto que doa densidade eletrônica para o aglomerado (Figura 7.55) e tem a maior eficiência entre esta família de compostos.

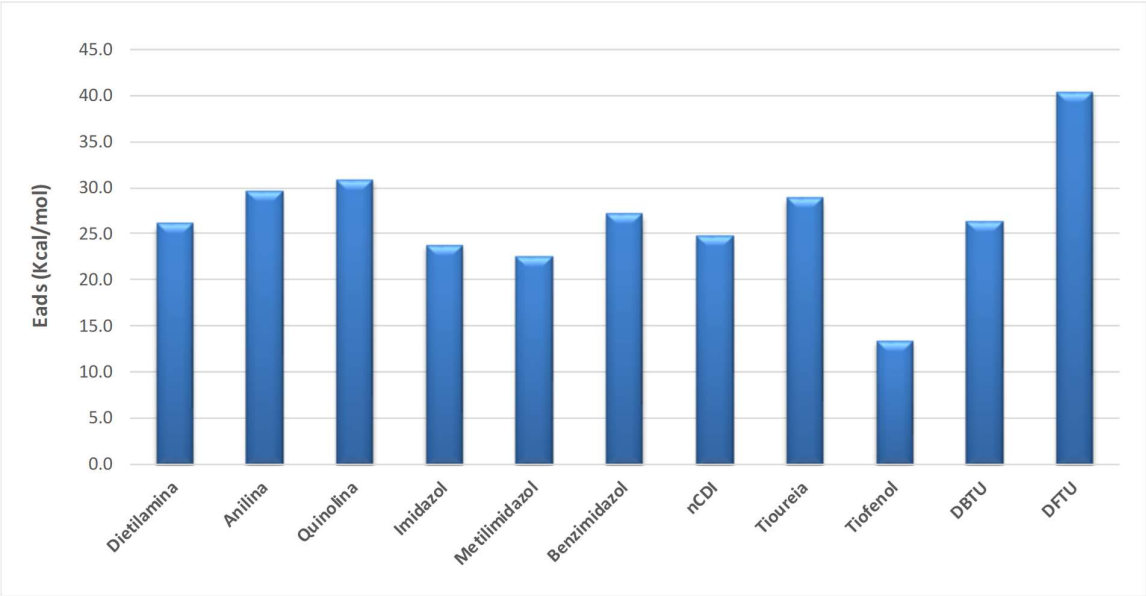

Figura 7.54: Energias de adsorção para as aminas, imidazois e compostos de enxofre.

Entre os compostos de enxofre foi observado que todos doam densidade eletrônica para o aglomerado e apresentam uma alta energia de adsorção o que corrobora os dados de perda de massa onde conclui-se que os compostos de enxofre são os melhores inibidores entre todas as famílias testadas. Esta observação pode ser acompanhada pela análise dos dados de caráter 'p' dos orbitais (Figura 7.56) indicando que, adicionalmente a todos os efeitos anteriores, as moléculas de DBTU e DFTU tem os orbitais mais próximos dos átomos de ferro garantindo assim uma melhor sobreposição e melhor interação. No caso das aminas todas apresentam um comportamento muito similar em relação aos orbitais envolvidos na ligação com ferro (Figura 7.56), mas bem distintos comparando-se o somatório de todas as interações destas com o aglomerado (Figura 7.57).

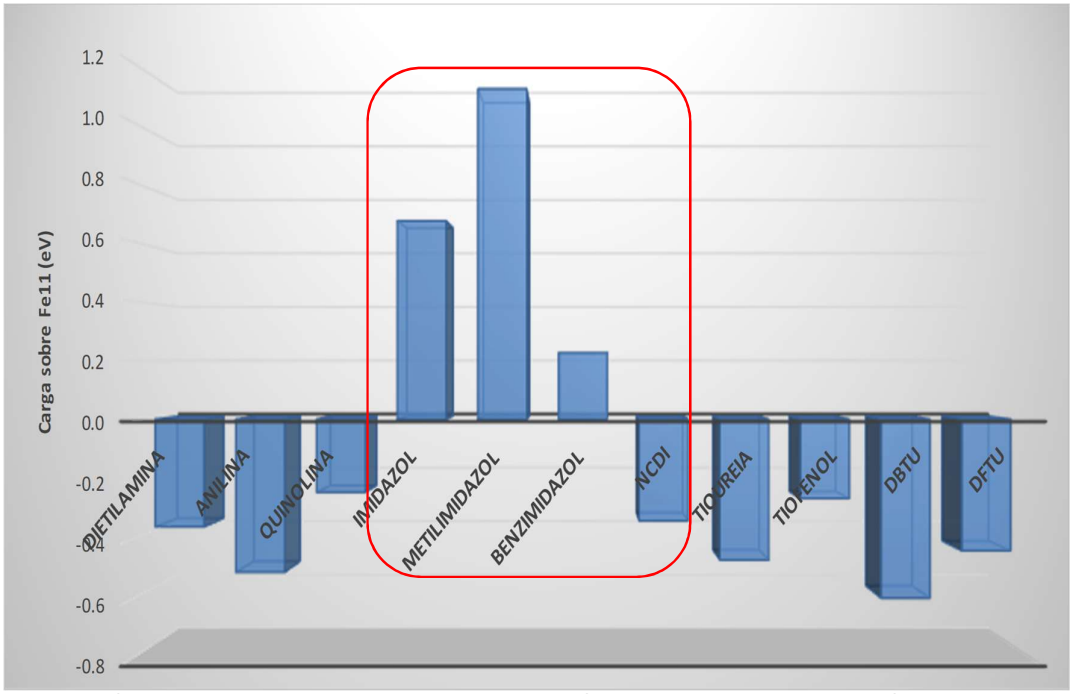

Figura 7.55: Carga total sobre o aglomerado de ferro obtidas para os diferentes inibidores.

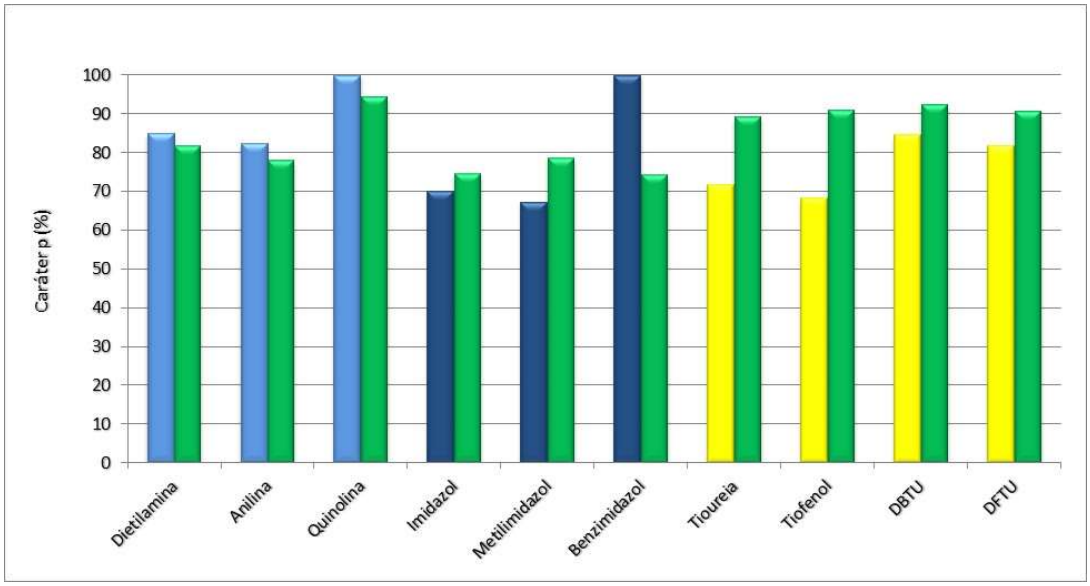

Figura 7.56: Caráter 'p' dos orbitais de ferro e inibidores envolvidos nas adsorções. Barras à direita pertencem aos átomos Fe, à esquerda da molécula orgânica.

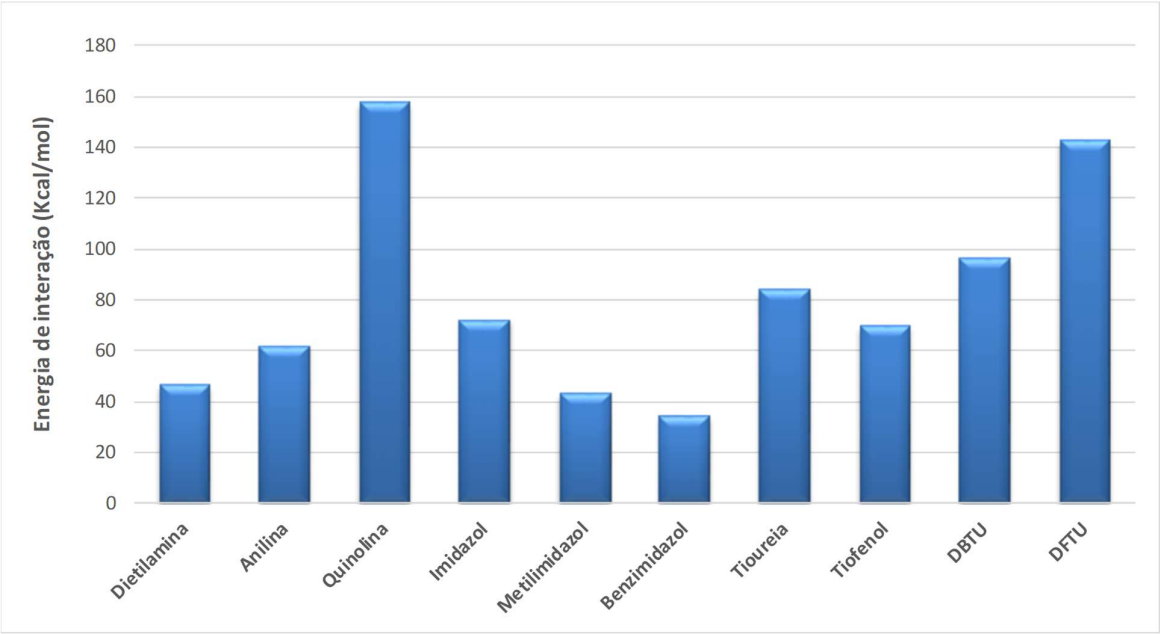

Figura 7.57: Somatório das energias envolvidas em todas as interações formadas entre a molécula orgânica e o aglomerado de ferro, Inibidor/Fe_{11}.

7.11.3 AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS

I. Aminas

Os compostos de aminas calculados apresentam muita semelhança em suas formas de adsorção neutras (Figura 7.58) e nos demais parâmetros escolhidos para análise citados anteriormente. A anilina apresenta valores altos para o módulo da energia de adsorção (Figura 7.54), a maior densidade eletrônica transferida ao metal entre as aminas (Figura 7.55) e é o composto com maior somatório das energias envolvidas nas principais interações entre seus orbitais com os orbitais dos átomos de ferro (Figura 7.57). O caráter p de seus orbitais envolvidos na interação N-Fe (pode-se encarar este parâmetro como a geometria do orbitais) é bem semelhante à aqueles apresentados pelas outras aminas calculadas. A dietilamina interage com os átomos de ferro localizados na borda do aglomerado conforme pode ser observado na Figura 7.58(a).

A molécula de quinolina adsorve com seu plano molecular paralelo ao plano do aglomerado de ferro (Figura 7.59). Porém, sua energia de adsorção é apenas 2 $kcal.mol^{-1}$ maior em módulo que a da anilina (31,0 $kcal.mol^{-1}$ contra 29,0 $kcal.mol^{-1}$). Após a adsorção

da quinolina, o aglomerado de Fe_{11} tem sua densidade eletrônica aumentada, comportamento análogo a todas as aminas calculadas. No entanto, este aumento é bem menos significativo quando comparamos com a molécula de anilina (Figura 7.55). Tal fato é um indicativo de que a quinolina doa menos densidade eletrônica aos átomos de ferro do que a molécula de anilina. Esta diferença de comportamento pode ser explicada pela maior interação com os átomos de ferro da borda, cuja avidez por elétrons é maior, no modo de adsorção da anilina (comparando anilina/Fe_{11} com quinolina/Fe_{11}). Outro fator importante a ser apontado é o maior número de pontos de interação com a face de adsorção do modelo de ferro para a molécula de quinolina, quando comparada com as demais aminas calculadas. Este deve ser o motivo pelo qual a mesma adsorve paralela a superfície do aglomerado Fe_{11}. Os Resultados dos cálculos NBO (*natural bonding orbital*) indicam que as mais fortes interações para as aminas cíclicas (anilina e quinolina) envolvem as ligações p, enquanto a alifática adsorve pelo par livre dos respectivos nitrogênios.

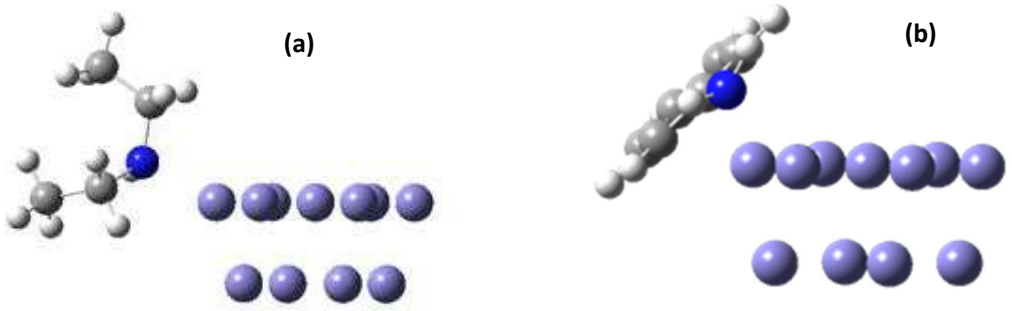

Figura 7.58: Complexos otimizados de amina/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d). (a) Dietilamina; (b) Anilina.

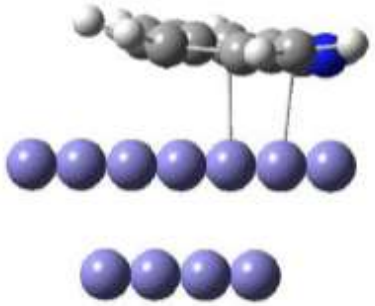

Figura 7.59: Complexo otimizado quinolina/Fe_{11} protonado com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

II. Imidazois

O modo de adsorção de mais baixa energia calculado para a molécula de imidazol e 4-metilimidazol sobre os átomos de ferro ocorre pelo par de elétrons isolado dos átomos de nitrogênio, conforme já mostrado anteriormente (Figuras 7.52 e 7.53). A estrutura de imidazol metilada na posição 4, segundo os resultados dos cálculos dos orbitais (NBO) indicam, tem o efeito de retrodoação bastante intensificado. Pode-se observar também um aumento na diferença no caráter *p* entre seus orbitais responsáveis pelas principais interações N-Fe, que no imidazol são mais próximos. Como consequência direta destas modificações na geometria de adsorção, há uma diminuição na energia de adsorção em relação ao imidazol e uma redução da energia de todas as interações entre Inibidor/aglomerado. Consequentemente, a estrutura molecular não metilada (imidazol) retira menos densidade eletrônica do aglomerado de ferro deixando-o com uma carga total menos positiva.

O complexo benzimidazol/Fe_{11} otimizado (Figura 7.60) apresentou geometria de adsorção completamente diferente das apresentadas pelos outros imidazois. A estrutura molecular do benzimidazol ancora via seu anel aromático ligado ao anel imidazólico. Não ocorre interação por qualquer um dos nitrogênios, que ao contrário, se afastam da superfície metálica. Os resultados obtidos para o benzimidazol são significativamente diferentes dos outros imidazois, muito provavelmente pela não participação dos nitrogênios no processo de adsorção.

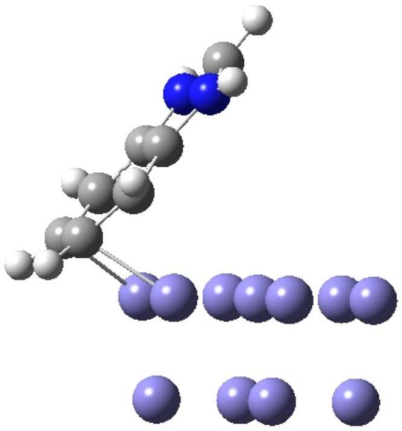

Figura 7.60: Complexo otimizado de benzimidazol/Fe_{11} protonado com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

O composto carbonildiimidazol (nCDI) apresenta um maior número de pontos de ancoragem (Figura 7.61) na superfície do aglomerado de ferro, e, consequentemente, um recobrimento mais efetivo deste, comparado aos imidazois. Entretanto, a adsorção envolve apenas átomos de nitrogênio no carbonildiimidazol, contra adsorção via carbonos no benzimidazol. Talvez isso seja refletido no valor de energia de adsorção que é maior para o benzimidazol. Vale ressaltar que o nCDI é o único que doa densidade eletrônica para o aglomerado entre todos os imidazois. Este dado corrobora com os dados experimentais de perda de massa onde o nCDI exibiu a maior eficiência entre todos os imidazois (60,13% contra 36,3% do benzimidazol).

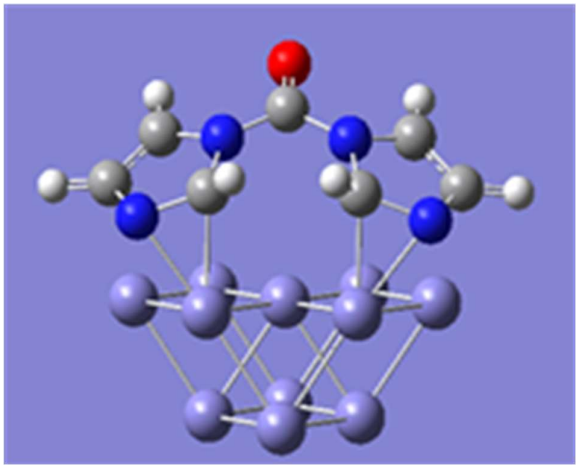

Figura 7.61: Complexo otimizado de carbonildiimidazol/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

III. <u>Compostos de enxofre</u>

Como já foi relatado, os compostos de enxofre apresentaram os melhores resultados experimentais (maior eficiência entre as famílias) e os melhores resultados teóricos, como doação de densidade eletrônica para o aglomerado, apresentam alta energia de adsorção, e boa sobreposição de orbitais (caráter ‘p’).

A molécula de 1,3-dibutiltioureia (DBTU) adsorve preferencialmente pelo átomo de enxofre conforme ilustrado na Figura 7.62. Ela ancora sobre a borda da superfície de Fe_{11} interagindo sobre dois átomos de ferro que estão distantes em 1.8 Å. Diferentemente de uma grande parte de compostos nitrogenados, os átomos de nitrogênio na DBTU não se aproximam do aglomerado de ferro. A análise de densidade de carga mostra que o átomo

de enxofre tem sua densidade eletrônica diminuida depois que o mesmo adsorve sobre o aglomerado metálico. A energia total envolvida na transferência eletrônica do átomo de enxofre para os orbitais vazios dos átomos de ferro são em média 48,0 kcal.mol^{-1} na interação com cada átomo de ferro. A interação calculada que envolve mais energia, refere-se a transferência de doação de um orbital de valência com elevado caráter 3p localizado no enxofre (s, 15.38% e p, 84.57%) para um orbital de valência também com elevado caráter 4p (s, 7.17%; p, 87.97% e d, 4.86%) localizado sobre cada átomo de ferro. Por serem orbitais muito próximos em geometria, há um elevado grau de sobreposição entre eles favorecendo a formação de duas ligações S-Fe com alto caráter covalente. Isto significa que existe um ponto de ancoragem na forma de ponte com alto grau de fixação na superfície. A disposição dos grupos metila margeando a face do aglomerado de ferro é um indicativo que a molécula DBTU deve recobrir uma grande área superficial. Se 'n' mols de DBTU adsorverem sobre a superfície metálica com esta configuração, é possível prever uma ótima eficiência de inibição. O que de fato foi observado experimentalmente, pois este composto apresenta uma alta eficiência (99,31% nos ensaios de imersão com 5h) e terceira menor taxa de corrosão em 5h de imersão (189mpy) e a menor taxa de corrosão uniforme em 24h de imersão (70mpy) entre os inibidores não formulados.

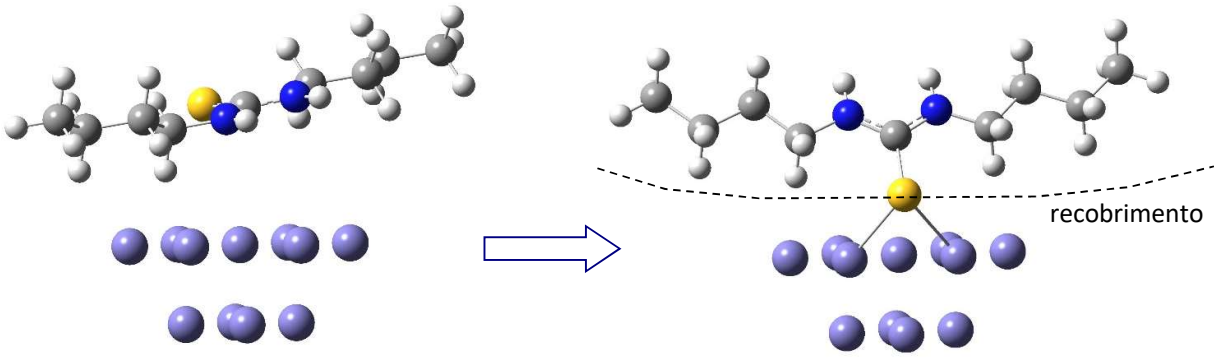

Figura 7.62: Complexo otimizado de Dibutiltioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d): à esquerda a configuração de entrada (*input*) e à direita estrutura final (*output*).

A molécula de tiourea apresenta uma forma de ancoragem semelhante a DBTU, do átomo de enxofre sobre o aglomerado de ferro, porém com os seus nitrogênios dispostos perpendicularmente aos da dibutiltiourea conforme pode-se observar na Figura 7.63.

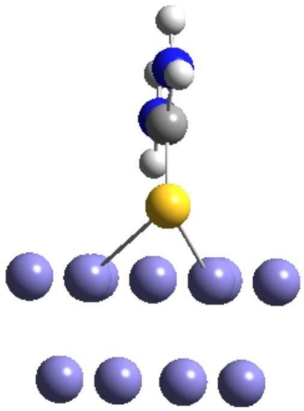

Figura 7.63: Complexo otimizado de Tioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

A molécula de tioureia adsorve com uma energia de adsorção 2,5 kcal/mol maior em módulo do que a DBTU. Porém, doa menos densidade eletrônica ao aglomerado de ferro e a interação envolvendo seus orbitais do enxofre com os dos átomos de ferro é mais fraca. Consequentemente, a semelhança entre a geometria destes orbitais (orbitais do átomo de enxofre e do átomo de ferro), medida que favorece a interação, é maior no complexo formado de Dibutiltioureia/Fe_{11}.

Os resultados observados para a s-difeniltiourea (DFTU) são os mais significativos entre todas as estruturas calculadas. O primeiro resultado importante é sua energia de adsorção 12,5 kcal/mol maior do que da tioureia e 14,5 kcal/mol que a DBTU. Sua estrutura molecular adsorve numa conformação que envolve não somente o átomo de enxofre, mas um dos seus anéis fenílicos conforme o complexo otimizado mostrado na Figura 7.64.

A molécula de s-difeniltioureia transfere densidade eletrônica aos átomos de ferro após adsorvida, porém, em quantidade inferior a apresentada pela DBTU e relativamente próxima a da tioureia. Isto se deve ao fato de, apesar dela ter um numero maior de pontos de ancoragem com o aglomerado de ferro, ocorre também uma transferência eletrônica do metal para seus átomos de carbono da parte aromática da molécula.

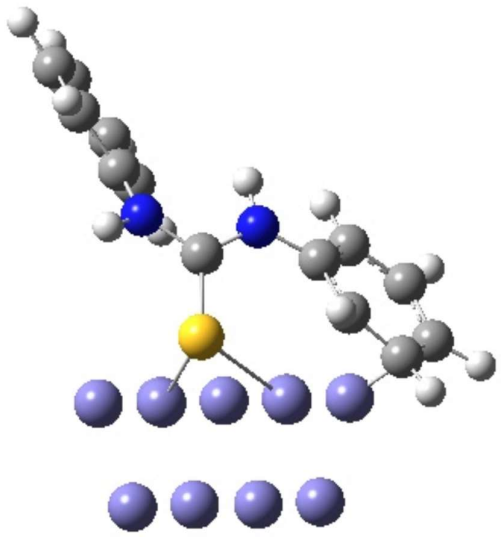

Figura 7.64: Complexo otimizado de s-difeniltioureia/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

A ancoragem da parte aromática da estrutura molecular da DFTU confere a ela um maior recobrimento sobre o aglomerado de ferro. Isto também pode ser evidenciado pelo elevado valor do somatório das energias de interação apresentado pelo seu complexo formado (Figura 7.57). Outro parâmetro relevante a ser apontado é o elevado grau de semelhança entre seus orbitais envolvidos na interação S-Fe, representado graficamente pelos seus percentuais de caráter 'p' na Figura 7.56. Pode-se verificar também que seus orbitais S-Fe são muito próximos em geometria àqueles apresentados na mesma interação S-Fe para o complexo envolvendo a molécula de dibutiltioureia.

O composto tiofenol apresentou um comportamento similar em relação ao modo de adsorção no aglomerado pela adsorção via átomo de enxofre (Figura 7.65), mas não em forma de ponte sobre dois centros metálicos como os demais compostos da mesma família. Bouayed *et al.* (1999) encontrou para a molécula de tiofenol um modo de adsorção em forma de ponte na borda de aglomerados metálicos Fe_4 e Fe_9, adicionalmente encontrou altas energias de adsorção para tiofenol e anilina de 115,074 kcal/mol e, 38,05 kcal/mol respectivamente. Os resultados foram compatíveis com os dados experimentais, sendo a maior eficiência obtida por perda de massa 44% para tiofenol e 17% para anilina, e por técnicas eletroquímicas 82% para tiofenol (0,005M) e 37% para anilina (0,0001M) todos em meio HCl 1M.

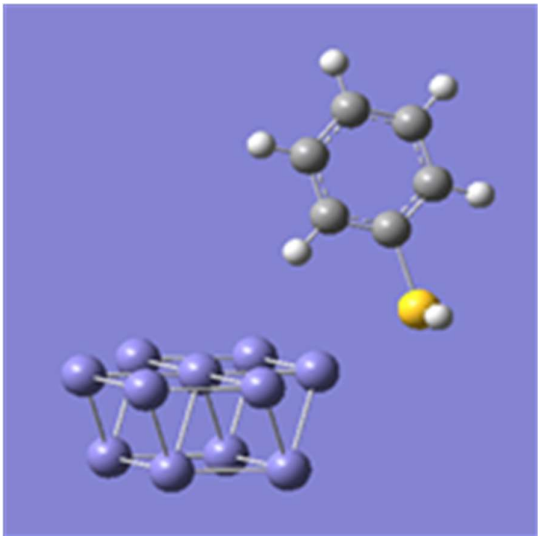

Figura 7.65: Complexo otimizado de tiofenol/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

Em relação aos compostos de enxofre simulados, o tiofenol apresentou a menor energia de adsorção, abaixo de 20 kcal/mol (aproximadamente 13,34kcal/mol), doa menos densidade eletrônica para o aglomerado entre todos os compostos de enxofre, o caráter dos orbitais de ligação com ferro (caráter p) é o mais distante dentre todos. Como consequência é o composto com menor energia de interação com o aglomerado entre todos os compostos de enxofre. O somatório de todas as energias de interação com o aglomerado é aproximadamente metade da s-difeniltioureia (69,61 kcal/mol contra 142,57kcal/mol da DFTU). A taxa de corrosão obtida experimentalmente foi maior que DBTU e DFTU (291mpy), mas menor que tioureia (521mpy). Essas taxas, da tioureia e tiofenol, mais elevadas em relação aos outros compostos de enxofre pode ser explicada pelo efeito geométrico. As duas moléculas apresentam adsorção, mas não protegem eficientemente a superfície pois não recobrem a mesma.

7.11.4 AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS CONTIDAS NA FORMULAÇÃO

A molécula de amina graxa foi estimada interagir com o aglomerado de ferro através da otimização de estruturas menores devido ao seu elevado número de átomos de carbono. Primeiramente, calculou-se uma amina primária contendo doze átomos de carbono otimizada sobre o aglomerado de Fe_{11}. Posteriormente, novos cálculos de otimização do complexo amina/Fe_{11} foram realizados com a retirada sucessiva de um grupo metila da

extremidade da cadeia carbônica. Uma análise preliminar dos resultados indica que não há alteração significante na força de interação do par livre do átomo de nitrogênio com a face de adsorção do aglomerado de ferro até a redução da cadeia carbônica para sete átomos de carbono. Em todas as configurações otimizadas dos complexos amina/Fe_{11} observa-se um enovelamento da cadeia carbônica na forma de um “caracol” (Figura 7.66) na presença do aglomerado de ferro. A molécula de nitrogênio não permanece próxima a face de adsorção mostrando que não há a formação de uma quimissorção quando as moléculas de alquil amina primárias com elevado número de carbonos são postas para interagirem com o aglomerado metálico Fe_{11}. Então, é possivel concluir que aminas graxas não seriam eficientes na inibição da corrosão. Entretanto, devido a sua longa cadeia hidrocarbônica aminas graxas apresentam um elevado potencial hidrofóbico. Sendo assim, em solução aquosa, ela deve permanecer próxima a superfície do ferro ajudando a recobrir a mesma. A estrutura da amina graxa, não apresenta adsorção química, porém mantém-se paralela, próxima à superfície do aglomerado de ferro, podendo possivelmente apresentar um bom recobrimento sobre o ferro, e desta forma, ajudar na proteção do metal (Figura 7.66).

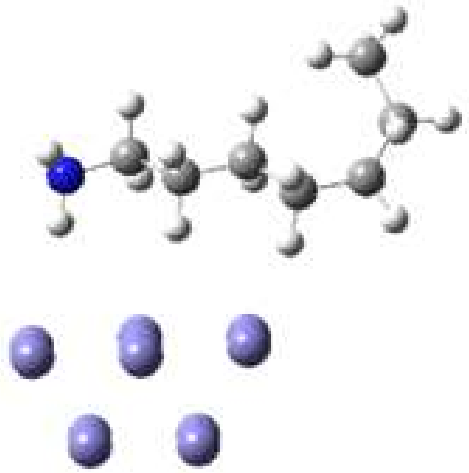

Figura 7.66: Complexo otimizado de amina graxa/Fe_{11} com o método BP86/LANL2DZ/6-31G(d).

O mecanismo deste inibidor portanto, deve ser como proposto por Olajire (2017) de criando uma barreira protetiva na superfície. Os inibidores de barreira são compostos contendo uma parte polar (grupo amino) e uma grande cadeia hidrofóbica (parte alifática) que tende a aderir na superfície protengendo-a do contato com a fase aquosa.

Butilglicol:

A molécula de butilglicol adsorve sobre o aglomerado de Fe_{11} através do átomo de oxigênio mostrado na Figura 7.67. O átomo de oxigênio interage preferencialmente via seu par livre que se hibridiza próximo a sp^2 ($sp^{1,81}$, 35,5 de s e 64,48 p) com um orbital de valência de elevado caráter p (11,3 de s, 79,25 de p e 9,62 d) localizado no átomo de ferro do aglomerado metálico com uma energia de interação de 41,0 $kcal.mol^{-1}$. Através desta interação a densidade de carga é doada pelo oxigênio ao aglomerado metálico. Isto pode ser comprovado pela diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio após este interagir com o aglomerado de ferro (sua carga varia de -0,600 elétrons (molécula isolada) à -0,423 e^- (adsorvida). Após a adsorção da molécula de butilglicol sobre Fe_{11} a ocupação eletrônica sobre o átomo de oxigênio O(23) dimunui em 0,20 elétrons e sua hibridização muda de p para sp^2 aproximadamente. Já o átomo de ferro Fe(6) tem sua densidade de carga aumentada em 0,219 elétrons, sendo a maior parte deste aumento proveniente de carga transferida pela molécula de butilglicol através de um par livre localizado no átomo de oxigênio próximo ao metal. A ocupação eletrônica calculada mostra um aumento de 0,18 elétrons após a formação do complexo Butilglicol/Fe_{11}. As tranferências eletrônicas do aglomerado de ferro em direção a molécula orgânica envolvem pouca energia e densidade eletrônica sendo este efeito nesta interação pouco significativo.

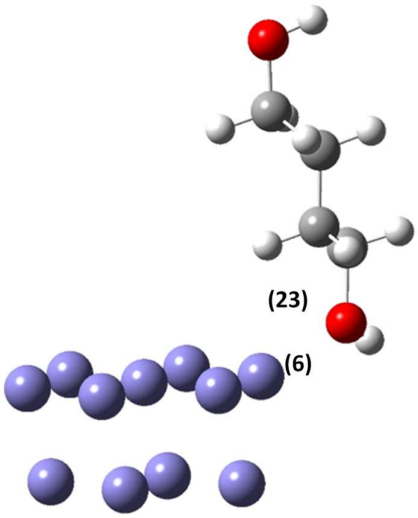

Figura 7.67: Complexo Butilglicol/Fe_{11}.

Álcool propargílico

A molécula de álcool propargílico foi testada interagir através de dois pontos: via par livre de seu átomo de oxigênio e via ligação pi da ligação tripla C≡C, suas duas fontes possíveis de elétrons para interagirem com os átomos de ferro. Porém a configuração de mais baixa energia ocorre quando a adsorção se dá através de seus elétrons pi. Após adsorvida a molécula de álcool propargílico sofre um enovelamento como mostra a Figura 7.68. Esta configuração estrutural não recobre de maneira eficiente a face do aglomerado de ferro. A transferênica eletrônica partindo do átomo de ferro mais próximo a ligação tripla C-C é cerca de três vezes menos energética do que a transferência no sentido oposto, isto é, do HOMO da ligação C-C em direção ao LUMO do átomo de ferro mais próximo (20.50 $kcal.mol^{-1}$ contra 60.2 $kcal.mol^{-1}$).

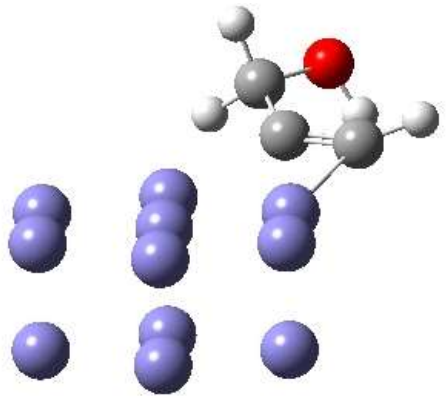

Figura 7.68: Complexo Álcool Propargílico/Fe_{11}.

7.11.5 AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS ADSORVIDAS SOBRE AGLOMERADO DE FERRO DOPADO COM CROMO

Com a finalidade de melhor entender o comportamento das estruturas moleculares com bons resultados para a adsorção sobre o aglomerado de ferro puro, na interação com estruturas de ferro dopadas com cromo($Fe_{10}Cr$), novas simulações foram realizadas com o mesmo arranjo do aglomerado de ferro, porém, substituindo um átomo de ferro por um átomo de cromo. As posições atômicas das substituições foram: na camada superior, no centro da superfície e na camada inferior, imediatamente abaixo dos pontos de ancoragem das estruturas moleculares testadas, conforme mostra a Figura 7.69.

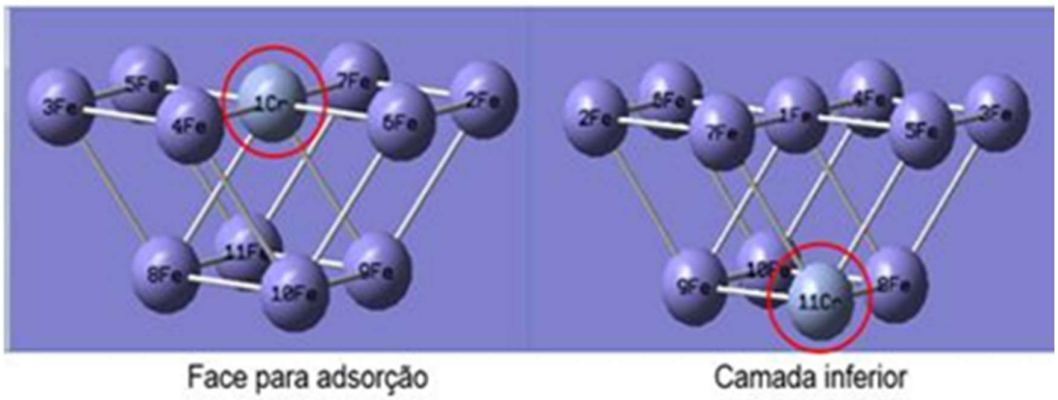

Figura 7.69: Aglomerados de ferro contendo 10 átomos e 1 átomo de cromo: (a) cromo no centro da superfície de adsorção e (b) cromo na camada abaixo da camada de adsorção.

Para ajudar na compreensão da influência do cromo na adsorção da estrutura molecular sobre os átomos de ferro, o átomo de cromo foi posicionado em posições que não interagem diretamente com a molécula adsorvida. Portanto, nos complexos otimizados, foram realizados novos cálculos com substituição de um átomo de ferro por um átomo de cromo. A Figura 7.70 apresenta a densidade de carga total sobre os aglomerados metálicos para as moléculas de dibutiltioureia (DBTU), difeniltioureia (DFTU) e carbonildiimidazol (nCDI). As colunas 1, 2 e 3, são relativas a dibutiltioureia, as colunas 4, 5 e 6 relativas a difeniltioureia e as colunas 7, 8 e 9, ao carbonildimidazol. Para cada molécula, a sequência de três colunas é relativa à adsorção da mesma sobre os aglomerados de ferro puro (1ª coluna), dopado com cromo na superfície (2ª coluna) e dopado com cromo na camada inferior (3ª coluna), respectivamente. A Figura 7.70 mostra que a presença de um átomo de cromo na superfície do aglomerado de ferro, promove uma diminuição da densidade eletrônica sobre o aglomerado de ferro, no caso da adsorção de ambas tioureias (DBTU e DFTU), porém, a molécula de carbonildimidazol tem comportamento contrário, aumentando a densidade eletrônica sobre o aglomerado de ferro. Quando a dopagem com o átomo de cromo ocorre na camada inferior, a molécula de DFTU inverte completamente a densidade de carga sobre o aglomerado de ferro, que passa a ser positiva. Já no carbonildiimidazol, a densidade de carga sobre o metal se aproxima de zero. A estrutura da dibutiltioureia não apresentou convergência com a metodologia utilizada para a adsorção no aglomerado de ferro dopado com cromo na camada inferior (coluna 3).

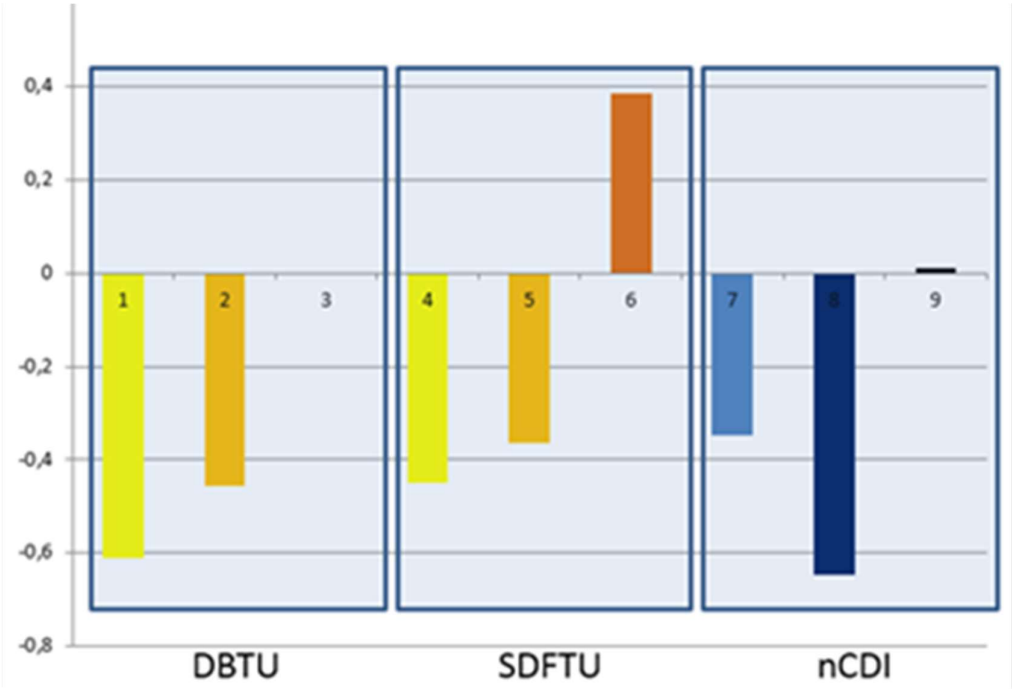

Figura 7.70: Densidade eletrônica sobre o aglomerado metálico $Fe_{10}Cr$ para os conjuntos otimizados DBTU/ $Fe_{10}Cr$, SDFTU/ $Fe_{10}Cr$ e nCDI/ $Fe_{10}Cr$.

CAPÍTULO VIII
CONCLUSÕES

O estudo de prospecção tecnológica mostrou que a pesquisa de inibidores para acidificação em altas temperaturas ainda é incipiente, e a maior parte das publicações é recente. Neste levantamento foram identificados os princípios ativos de acordo com os grupos funcionais existentes nas moléculas orgânicas que são compostos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo.

Moléculas orgânicas das famílias de aminas, piridinas, imidazois, compostos de oxigênio e de enxofre tiveram suas eficiências avaliadas onde indentificou-se os princípios ativos com potencial para o desenvolvimento de formulações inibidoras. Dentre estas famílias se destacaram os compostos de enxofre, principalmente tioureias, com eficiências acima de 90% na inibição da corrosão de aço carbono P110.

As aminas utilizadas na faixa de 3 a 18 átomos de carbono mostraram uma tendência, já relatada na literatura, de quanto maior a cadeia carbônica maior a eficiência do inibidor. Apenas as aminas graxas, octilamina e octadecilamina, tiveram eficiências acima de 90% para proteção do aço P110.

Os compostos nitrogenados cíclicos da família das piridinas e imidazois apresentaram em média maiores eficiências que as aminas, embora a maior eficiência seja abaixo de 90%, variando na faixa de 13,5%-85%. A presença de grupos substituintes mostrou uma grande influência sobre os resultados de eficiência. Os grupos doadores de elétrons (-OH, $-NH_2$) tendem a aumentar a eficiência enquanto os receptores ($-NO_2$) tendem a reduzi-la.

A baixa solubilidade e alta reatividade de alguns princípios ativos dificultou o preparo de formulações. Os solventes sugeridos na literatura possuem pouca afinidade com o soluto limitando o percentual mássico destes princípios ativos em formulações inibidoras. Os parâmetros de solubilidade de Hansen dos compostos e dos solventes foram estudados e, nos casos onde não foi possível a solubilização com solventes puros, foram obtidas blendas com parâmetros de solubilidade intermediários. As aminas graxas foram melhor mais compatíveis com solventes de baixos δ_H e δ_P, que correspondem a interações por ligações de hidrogênio e polaridade respectivamente, onde as cetonas exibiram os valores mais

adequados para interação analito/solvente. As tioureias são mais compatíveis com solventes com alto δ_P e baixo δ_H. Neste caso foram obtidas blendas de solventes até se obter os parâmetros de solubilidade adequados.

Os tensoativos, usados para melhorar a dispersão da fase orgânica (inibidor) na fase aquosa, a base de nonil fenol etoxilado tiveram um desempenho mediano independente de seu grau de etoxilação e HLB (balanço hidrofílico lipofílico). O melhor desempenho foi exibido pelo tensoativo derivado de álcool graxo, sendo preferido o TU90 que possui maior afinidade com a água por ter maior HLB. O TG que é composto por um copolímero e mostrou resultado antagônico na estabilização da formulação orgânica em meio aquoso.

Em temperatura constante de 100ºC, pressão atmosférica foi observado que as formulações com os ativos isolados, os compostos de enxofre apresentaram melhor desempenho em relação aos demais compostos, corroborando com os dados da literatura. Nas composições binárias (com dois princípios ativos) apenas as formulações contendo estes compostos exibiram bons resultados, as demais composições apresentaram taxas de corrosão uniforme muito altas.

Apenas o inibidor IC1 (mistura de alquiltioureias), e sua variação IC1_k, foi aprovado de acordo com os critérios estabelecidos. O inibidor IC1 foi avaliado por um tempo de estocagem de até 3 anos, e manteve sua eficiência de inibição. As taxas de corrosão ficaram dentro dos limites de aceitação, ou seja, abaixo de 100mpy.

As isotermas de adsorção mostraram o alto recobrimento (θ) da superfície de aço carbono P110 e inoxidável S13, sendo o melhor ajuste obtido para o P110 pelo modelo de Frumkin, e isoterma de Langmuir para o S13. Os valores de ΔG^o_{ads} foram negativos mostrando que a adsorção do inibidor na superfície é um processo espontâneo. Os valores em módulo de ΔG^o_{ads} para o aço P110 indicam uma adsorção química e física, enquanto que no aço S13 predomina a quimissorção.

Nos ensaios eletroquímicos foi verificada à tendência a corrosão dos aços P110 e Super13 no meio ácido orgânico, ácidos acético e fórmico 12%, pela obtenção de valores negativos de OCP (potencial a circuito aberto).

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram deslocadas para valores mais nobres de potencial nos ensaios com adição de inibidor na faixa de 0,5% a 2,0%. Adicionalmente foi verificada a redução das densidades de corrente nas áreas anódica e catódica, onde o mecanismo de inibição foi identificado como misto.

Em relação à morfologia da corrosão, foi identificada, por microscopia, corrosão uniforme e localizada na maior parte dos ensaios com inibidor. A corrosão uniforme se mostrou mais crítica e mais intensa ocorrendo a completa dissolução de alguns materiais. Nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura identificou-se uma elevada deterioração das superfícies após ensaios com ácidos orgânicos. O filme formado pelos inibidores com amina graxa e alquiltioureia (IC9) e com duas tioureias (IC1_k), foram identificados, tanto pelas micrografias, quanto pela composição superficial combinando-se dados de MEV e EDS.

A análise com Microscópio Laser Confocal revelou uma superfície muito heterogênea, e irregular dos materiais, onde não foi adicionado inibidor, e bastante regular após adição dos inibidores IC9 e IC1_k. As rugosidades da superfície, mesmo antes da exposição à solução ácida, foram reduzidas com os dois inibidores, sendo a mistura de alquiltioureias (IC1) a superfície mais regular e homogênea entre todas as analisadas.

De forma geral, o modelo proposto na modelagem molecular para simular o processo de interação de princípios ativos com a superfície do aço P110 mostrou-se razoavelmente adequado. Houve boa concordância entre um grupo de parâmetros de cálculo e os resultados experimentais para eficiência de proteção anticorrosiva, em boa parte das estruturas moleculares testadas. Assim, os parâmetros teóricos selecionados: energia de adsorção (E_{ads}), doação de densidade eletrônica do inibidor para o aglomerado metálico, caráter dos orbitais atômicos envolvidos na interação inibidor/Fe_{11} e geometria preferencial de adsorção do inibidor, além de ajudarem na validação do modelo teórico, mostram-se promissores para indicar futuras espécies moleculares com potencial anticorrosivo.

No modelo de ferro dopado com um átomo de cromo ($Fe_{10}Cr$), representativo de aços inoxidáveis, a posição do cromo interferiu diretamente nos resutados obtidos nos parâmetros de cálculo observados nas alquiltioureias (DBTU e DFTU) e no carbonildiimidazol (nCDI). Quando substituído na camada inferior, o cromo promove uma inversão no sentido da transferência eletrônica na interface inibidor/metal, passando a ser preferencialmente do

aglomerado metálico para a molécula do inibidor, sendo este efeito bem mais intenso na DFTU. Entretanto, posicionado na camada superior, intensifica substancialmente a transferência eletrônica inibidor→metal para nCDI, enquanto reduz este efeito nas alquiltioureias DBTU e DFTU.

O modelo computacional utilizado também mostrou que o átomo de nitrogênio não permanece próximo a face de adsorção metálica, não havendo um processo de quimissorção, quando alquilaminas primárias com elevado número de carbonos são otimizadas próximas ao aglomerado Fe_{11}. Entretanto, a longa cadeia hidrocarbônica das aminas graxas apresenta um elevado potencial hidrofóbico, fazendo com que a mesma, em solução aquosa, permaneça próxima ao metal (também hidrofóbico) recobrindo a superfície do aço.

Em relação aos componentes da formulação inibidora, o butilglicol, apesar de interagir razoavelmente com Fe_{11} por meio do átomo de oxigênio e transferir densidade eletrônica para o metal, adsorve totalmente perpendicular a superfície metálica, não apresentando qualquer capacidade de recobrimento da mesma. Já o álcool propargílico não apresenta energia de adsorção significativa e nem transfere densidade eletrônica para o aglomerado Fe_{11}, além de apresentar baixo recobrimento sobre Fe_{11}. Assim, o modelo computacional indica que estes componentes da formulação não devem ter um papel direto na proteção da superfície de um aço.

CAPÍTULO IX
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões de prosseguimento deste trabalho:

Ampliar a discussão do mecanismo de atuação do inibidor e fenômenos ocorridos na interface inibidor/substrato metálico empregando técnica de impedância eletroquímica.

Estudar e medir a composição das camadas superficiais dos aços utilizados empregando análise de XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) para identificação dos compostos formados na superfície metálica auxiliando na compreensão das reações anódicas e catódicas em meios ácidos orgânicos.

Desenvolvimento de sistema para medidas com alta de temperatura e pressão que permita avaliar a aplicabilidade das formulações desenvolvidas em poços HT/HP.

Realizar ensaios gravimétricos em baixas temperaturas visando simular condições variadas de temperatura encontradas em poços ultra profundos, como na camada pré-sal, por exemplo.

Calcular, empregando modelo mecânico-quântico, moléculas adsorvidas em aglomerado com maior número de átomos de ferro, reduzindo assim o efeito de borda.

CAPÍTULO X

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAYRATHNA, D.; NARAGHI, A.; GRAHMANN, N. J. Inhibitor evaluations using various corrosion measurement techniques in laboratory flow loops. **Corrosion**, 26 a 31 de março, 2000, Orlando, Fl.

ABDALLAH, M.; ASGHAR, B. H.; ZAAFARANY, I.; FOUDA, A. S. The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 282-304, 2012.

ABOUD, R.; SMITH, K.; FORERO, L.; KALFAYAN, L. Effective matrix acidizing in high-temperature environments. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Novembro 2007, Anaheim, California, EUA,.

AL-AMIERY, A. A.; KADHUM, A. A. H.; ALOBAIDY, A. H. M.; MOHAMAD, A. B.; HOON, P. S. Novel corrosion inhibitor for mild steel in HCl. **Materials,** v. 7, nº 2, pags 662-672, 2014.

AL-TAQ, A. A.; ALI, S. A.; NASR-EL-DIN, H. A. Inhibition performance of a new series of mono/diamine-based corrosion inhibitors for HCl acid solutions. In: SPE 114087, 2008.

ALJOURANI, J.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. **Corrosion Science**, Volume 51, nº 8, pags 1836–1843, 2009.

ANTROPOV, L. I. A correlation between kinetics of corrosion and the mechanism of inhibition by organic compounds. **Corrosion Science**. V.7, nº9, pags 607-620, 1967.

ASTM. Corrosion tests and standards: Application and interpretation. Segunda edição, editor Robert Baboian. EUA, 2005a.

ASTM G 1:1990 (2003) – “Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.

ASTM G 31:1972 (2004) - “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”.

ASTM G 46: 1972 (2005) - “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química** volume 1, 7ª Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2003.

BADDINI, A. L. Q.; CARDOSO, S. P.; HOLLAUER, E.; GOMES, J. A. C. P. Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, nº2, p. 434–446, 2007.

BARMATOV, E.; HUGHES, T.; NAGL, M. Efficiency of film-forming corrosion inhibitors in strong hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, v.92, p. 85-94, 2015.

BEHZADI, H.; ROONASI, P.; MOMENI, M. J.; MANZETTI, S.; ESRAFILI, M. D.; OBOT, I. B.; YOUSEFVAND, M.; MOUSAVI-KHOSHDEL, S. M. A DFT study of pyrazine derivatives and their Fe complexes in corrosion inhibition process. **Journal of Molecular Structure**, v. 1086, nº15, p. 64-72, 2015.

BEUTERBAUGH, A.M.; REYES, E.A.; SMITH, A.L. Tandem acidizing-corrosion inhibition with low risk-low toxicity chelant. In: International Symposium on Oilfield Chemistry, 13 Abril a 15 Abril 2015, The Woodlands, Estados Unidos. Anais , v.1, p. 440-449.

BOLES, J.; MINGJIE, K.; PARKER, C. Corrosion Inhibition of New 15 Chromium Tubulars in Acid Stimulation Fluids at High Temperatures. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition held, 4 a 7 Outubro de 2009, Nova Orleans, Louisiana, EUA.

BOUAYED, M.; RABAÂ, H.; SRHIRI, A.; SAILLARD, J. Y. BEN BACHIR, A.; LE BEUZE, A. Experimental and theoretical study os organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 41, p. 501-517, 1999.

BOUKLAH, M.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M.; BENHADDA, T. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5M H_2SO_4. **Journal of Applied Electrochemistry,** v.35, p. 1095–1101, 2005.

BOYETTE, S. M.; GOLIASZEWSKI, A. E. Alkyl-allylphosphonate copolymer used for boiler water treatment. Patente **US 5,512,183**. Publicado em 30 de Abril de 1996.

BRAUN, R. D.; LOPEZ, E. E.; VOLLMER, D. P. Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v.34, nº8, p.1251-1257, 1993.

BREGMAN, J. I. **Corrosion Inhibitors**, Nova Iorque, The Macmillan Co, 1963.

BREZINSKI, M. M. Corrosion inhibited well acidizing compositions and methods. Patente US 5763368A, 1998a.

BREZINSKI, M. M. Quaternary ammonium compounds useful for inhibiting metal corrosion. Patente US 5756004A, 1998b.

BREZINSKI, M. M. Metal corrosion inhibitor for use in aqueous acid solutions. Patente US 5792420A, 1998c.

BREZINSKI, M. M. Metal corrosion inhibitor for use in aqueous acid solutions. Patente US6056896A, 2000.

BUIJSE, M.; BOER, P.; BREUKEL, B.; KLOS, M.; BURGOS, G. Organic Acids in Carbonate Acidizing. In: SPE European formation damage conference, 13 a 14 de maio de 2003, Holanda.

CALLISTER, Jr., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, Uma abordagem integrada.** Editora LTC, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2006.

CAMACHO, R. L.; MONTIEL, E.; JAYANTHI, N.; PANDIYAN, T.; CRUZ, J. DFT studies of α-diimines adsorption over Fe_n surface (n = 1, 4, 9 and 14) as a model for metal surface coating. **Chemical Physics Letters**, v. 485, p. 142-151, 2010.

CARDOSO, S. P. Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico. Tese de doutorado. D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, XVI, 149 p [Rio de Janeiro] 2005.

CASSIDY, J. M.; KISER, C. E.; LANE, J. L. Corrosion inhibitor intensifier compositions and associated methods. PATENTE US 20080139414A1, 2011.

CASSIDY, J. M.; LANE, J. L.; KISER, C. E. Esterquat acidic subterranean treatment fluids and methods of using esterquats acidic subterranean treatment fluids. Patente US 7846879B2, 2010.

CHANG, F. F.; NASR-EL-DIN, H. A.; LINDVIG, T.; QUI, X. W. Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Using Organic Acids and Mixture of HCl and Organic Acids. In: SPE Annual technical conference and exhibition, 21 a 24 de setembro de 2008, Colorado, EUA.

CHAUDHARI, H. G.; VASHI, R. T. The study of henna leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acetic acid. **Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 8, nº2, p. 280-296, 2016.

CHEN, Y.; MAHDI, A.; MARCINEW, R.; GRAHAM, M.; POPE, T. L.; Viscoelastic Surfactant Acid Treatment. Patente US 8,895,481 B2. Publicação 25 de novembro de 2014.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. Editora ABM, São Paulo, 7ª Ed, 2004.

CHITER, F.; DUFAURE, C. L; TANG, H.; PEBERE, N. DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.17, p. 22243—22258, 2015.

CICILEO, G. P.; ROSALES, B. M.; VARELA, F. E.; VILCHE, J. R. Inhibitory Action of 8-Hydroxyquinoline on the Copper Corrosion Process. **Corrosion Science**, v.40, p. 1915−1926, 1998.

COELHO, A. S. **Estudo de inibidores de corrosão em meios ácidos–formulação para misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico**. Dissertação de mestrado pós-graduação de engenharia da Universidade Federal Do Rio De Janeiro, abril de 2005.

CRUZ, M. T. M. **A influência da γ-Alumina na adsorção de moléculas pequenas sobre aglomerados de paládio**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Universidade Federal Fluminense, fevereiro de 2008.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. **Journal of Applied Chemistry** v. 3, nº1, p. 38-45, 2012.

DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J. M.; VÁZQUEZ, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, v. 42, nº 3, p. 455-459, 1997.

DOMELEN, M.S.V; JENNINGS, A. R. Alternate Acid Blends for HPHT Applications. In: SPE 30419, 1995.

DONG, L.; YIN, B.; ZHANG, L.; YIN, Y.; ZHANG, Y. Theoretical study of the effect of nickel and tin doping in copper clusters. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 119-125, 2012.

DONNELY, B.; DOWNIE, T. C.; GRZESKOWIAK, R.; HAMBURG, H. R.; SHORT, D. A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea. **Corrosion Science**, v. 14, nº10, p. 597-606, 1974.

DU, T.; CAO, CH.; YU, J; LIN, H. Effects of dodecylamines on electrochemical impedance spectra of iron at corrosion potential in sulphuric solutions with and without addition of chloride. **British Corrosion Journal**, v.32, nº4, p. 301-304, 1997.

DUARTE, H. A. **Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas**. Química Nova, v.24, nº4, p. 501-508, 2001.

DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. *Modern Theoretical Chemistry*. New York: Schaefer III, 1976.

ESPACENET – European Patent Office. Disponível em: http://worldwide.espacenet.com/?locale=en_EP. Acesso em novembro de 2017.

FAJARDO, V.; CANTO, C.; BROWN, B.; YOUNG, D.; NESIC, S. The effect of acetic acid on the integrity of protective iron carbonate layers in CO_2 corrosion of mild steel. In: NACE Corrosion Conference and Expo, 2008. Conference paper nº 08333.

FINSGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

FRENIER, W.W. Acidizing fluids used to stimulate high temperature wells can be inhibited using organic chemicals. In: SPE International symposium on oil field chemistry, 8 a 10 de Fevereiro de 1989, Houston, Texas, EUA.

FRENIER, W. W.; BRADY, M.; AL-HARTHY, S.; ARANGATH, R.; CHAN, K. S.; FLAMANT, N.; SAMUEL, M. Hot oil and gas wells can be stimulated without acids. In: SPE International symposium and exhibition on formation damage control, 18 a 20 de fevereiro de 2004, Louisiana, EUA.

FRENIER, W. W.; GROWCOCK, F. B. ANDREOZZI, P. A. Inhibition of Steel Corrosion in HCl by Derivatives of Cinnamaldehyde: Part II. Structure–Activity Correlations. **Corrosion Science**, v.45, nº12, 1999.

FRENIER, W. W.; GROWCOCK, F. B. Mixtures of α,β-unsaturated aldehides and surface active agents used as corrosion inhibitors in aqueous fluids. Patente US 4734259A, 1988.

FRENIER, W. W.; HILL, D. G. Well treatment fluids comprising mixed aldehydes. Patente US 6399547B1, 2002.

FRENIER, W.W.; RAYNEY, M.; WILSON,D.; CRUMP, D.; JONES, L. A biodegradable chelating agent is developed for stimulation of oil and gas formations, In: SPE 80597, 2003.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; VREVEN, T., JR.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR S. S.; TOMASI, J.; BARONE V.; MENNUCCI B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.;DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J.B.; ORTIZ, J.V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04; Gaussian, INC.: Pittsburgh, PA, 2003.

FONSECA, P. A. J. C. **Cálculos DFT em nitretos magnéticos**. Dissertação de mestrado em física. Universidade de Lisboa, Portugal. 2013.

FONTANA, M. G., **Corrosion Engineering***,* Nova Iorque, McGraw Hill, 1986.

FOUDA, A. S.; WAHED, H. A. A. Corrosion inhibition of copper in HNO_3 solution using thiophene and its derivatives. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, suplemento1, p. S91-S99, 2016.

GATLIN, L. W.; SHAH, K. A. Corrosion inhibitor systems for low, moderate and high temperature fluids and methods for making and using same. Patente US 2014/0128294 A1. Publicado em 08 de Maio de 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª edição Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GERENGI, H.; MIELNICZEK, M.; GECE, G.; SOLOMON, M. M. Experimental and Quantum Chemical Evaluation of 8-Hydroxyquinoline as a Corrosion Inhibitor for Copper in 0.1 M HCl. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.55, p. 9614−9624, 2016.

GHAREBA, S.; OMANOVIC, S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors. **Corrosion Science,** v. 52, p. 2104-2113, 2010.

GOLD BOOK. Compêndio de terminologia Química da IUPAC, 2ª edição, 2006. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org>. Acesso em junho de 2017.

GOPAL, J.; ANJUM, S.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R. *Musa paradisica* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 90, p. 107-117, 2015.

GREYSON, E.; MANNA, J.; MEHTA, S. C. Scale and corrosion inhibitors for high temperature and pressure conditions. Patente US 2011/0046023 A1. Publicado em 24 de Fevereiro de 2011.

GREYSON, E.; MANNA, J.; MEHTA, S. C. Scale and corrosion inhibitors for high temperature and pressure conditions. Patente US 8,158,561. Publicado em 17 de Abril de 2012.

GRIFFIN, T.; DOLLARHIDE, F. Corrosion inhibitor. Patente US3816322A, Publicado em 11 de Junho de 1974.

GROWCOCK, F.B., LOPP, U.R., The inhibition of steel corrosion in hydrochloric acid with 3-phenyl-2-propyn-1-01, **Corrosion Science**, v. 28, nº4, p. 397-410, 1988.

GUPTA, R. K.; MALVIYA, M.; VERMA, C.; QURAISHI, M. A. Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies. **Materials chemistry and physics**, v. 198, p. 360-373, 2017.

GUTIÉRREZ, E.; RODRÍGUEZ, J. A.; CRUZ-BORBOLLA, J.; ALVARADO-RODRÍGUEZ, J. G.; THANGARASU, P. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v.108, p. 23-35, 2016.

HAYNES, K.; KREINER, P.; HALL, J. L. KELL, B.; WINTER, R. Metal Electrode Assembly for Flow Batteries. Patente US 20120282501A1, 2012.

HEGAZY, M.A.; ABDALLAH, M.; AWAD, M.K.; REZK, M. Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results. **Corrosion Science**, v. 81, p. 54–64, 2014.

HILL, D. G.; JONES, A. An Engineered Approach to Corrosion Control During Matrix Acidizing of HTHP Sour Carbonate Reservoir. In: SPE 03121, 2003**.**

HOEPPNER, D. W. Pitting corrosion: morphology and characterization, Capítulo 5. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/740c/6de28fa8fc0dfd228be3018f7e745844d334.pdf> Acesso em Novembro de 2017.

HORT, E. V.; ANDERSON, L. R.; ALWANI, D. W. Corrosion inhibitors. Patente US4387041A. Publicado em 07 de Junho de 1983a.

HORT, E. V.; ANDERSON, L. R.; ALWANI, D. W. Corrosion inhibitors. Patente US4388206A. Publicado em 14 de Junho de 1983b.

HORT, E. V.; ANDERSON, L. R.; ALWANI, D. W. Corrosion inhibitors containing 3-dialkyl-3-(1-ethylpentyl)-prop-1-yne. Patente US4419266A. Publicado em 06 de Dezembro de 1983c.

HU, Q.; QIU, Y.; ZHANG, G.; GUO, X. Capsella bursa-pastoris extract as an eco-friendly inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steels in 1 mol·L−1 hydrochloric acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1408–1415, 2015.

HUANG, T.; McELFRESH, P. M.; GABRYSCH, A. D. Carbonate Matrix Acidizing Fluids at High Temperatures: Acetic Acid, Chelating Agents or Long-Chained Carboxylic Acids? In: SPE European formation damage conference, 13 a 14 de maio de 2003, Holanda.

HUANG, T.; OSTENSEN, L.; HILL, A. D. Carbonate Matrix Acidizing with Acetic Acid. In: SPE International symposium on formation damage control, 23 a 24 de fevereiro de 2000, Louisiana, EUA.

INFOMET. Disponível em: <www.infomet.com.br>. Acesso em novembro de 2017.

ISO, International Organization for Standardization. ISO 8044:1986. **Corrosion of metals and alloys – Terms and definitions**, 1986.

ITUEN, E.; JAMES, A.; AKARANTA, O.; SUN, S. Eco-friendly corrosion inhibitor from *Pennisetum purpureum* biomass and synergistic intensifiers for mild steel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.24, p. 1442-1447, 2016.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. **Electrochemical corrosion nomenclature, Recommendations** 1988. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/pac/1989/pdf/6101x0019.pdf>. Acesso em novembro de 2017.

JÓIA, C.J.B.M.; MOREIRA,R.M.; FRANCO, C.V. ; CARDOSO, E.M.; MATTOS, O.R. MORAES, F.D.; BARBOSA, B. C. **Corrosão pelo CO_2 em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% de Cr, aço inoxidável 13%Cr e aço inoxidável 13%Cr-5%Ni-2%Mo** In: 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, 2002. Salvador, Bahia.

KAHYARIAN, A.; SCHUMAKER, A.; BROWN, B.; NESIC, S. Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid: Mechanism and prediction. **Electrochimica Acta**, v.258, p. 639-652, 2017.

KERBELEVA, I. Y; MIKHAILENKO, I. E.; POPOVA, L. I. Inhibition of the corrosion of dissimilar metals in contact with an aqueous medium. **Protection of Metals and physical chemistry of surfaces**, v. 23, nº6, p. 1015-1018, nov-dez 1987.

KHALED, K.F., New synthesized Guanidine derivative as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic solutions, **International Journal of Electrochemical Science**, v.3, p. 462-475, 2008.

KINA, A. Y. Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO_2. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Segunda edição, Wiley-VCH, Alemanha, 2000.

KOHN, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, nº5, 1999.

LEI, X.; WANG, H.; FENG, Y.; ZHANG, J.; SUN, X.; LAI, S.; WANG, Z.; KANG, S. Synthesis, evaluation and thermodynamics of a 1H-benzo-imidazole phenanthroline derivative as a novel inhibitor for mild steel against acidic corrosion. **RSC Advances**, v. 5, p. 99084-99094, 2015.

LÓPEZ, D.; FALLEIROS, N. A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L.** Tecnologia Metalúrgica e Materiais, São Paulo, v. 5, nº4, p. 198-203, abr.-jun. 2009.

LUO, H.; GUAN, Y.; HAN, K. **Corrosion Conference & Expo,** v.54, nº9, setembro de 1998.

LU, X. H.; ZHANG, F. X.; YANG, X. T.; XIE, J. F.; ZHAO, G. X.; XUE, Y. Corrosion performance of high strength 15Cr martensitic stainless steel in severe environment. **Journal of iron and steel research**, International, v. 21 nº8, p. 774-780, 2014.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. M. B. Evaluation of corrosion inhibitors in acid medium. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 62, nº4, p. 241-245, 2015.

MALWITZ, M. A. Corrosion inhibitor composition comprising a built-in intensifier. Patente WO/2008/077005. Publicado em 26.06.2008.

MALWITZ, M. A.; WOLOCH, D. K. Environmentally friendly corrosion inhibitor. Patente US 9,074,289 B2. Publicado em 07 de Julho de 2015.

MARENCO, C.; LOURENCO, W.; BRESCIAN, R.; PATTARO, M.; BONIFACIO, W.; LAZARINI, J. Catalytic composition having a corrosion inhibiting effect, method for inhibiting corrosion and use of same. Patente W.O. 151,691, 2011

MATTSSON, A. E.; SCHULTZ, P. A.; DESJARLAIS, M. P.; MATTSSON, T. R.; LEUNG, K. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science – a primer. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 13, R1-R31, 2005.

McCORMICK, D. R. BERSHAS, J. P. Corrosion inhibitor formulations with improved performance, lower toxicity and reduced manufacturing hazards. Patente U.S. 7,981,314, 2011.

McDOUGALL, L. A.; RICHARDS, T. E.; LOONEY, J. R. Inhibition of corrosion. Patente US 3779935, 1973.

MEPS International LTD. Independent steel industry analysts. Disponível em: <http://www.meps.co.uk/index.htm>. Acesso em novembro de 2017.

MESSALI, M.; LGAZ, H.; DASSANAYAKE, R.; SALGHI, R.; JODEH, S.; ABIDI, N.; HAMED, O. Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies. **Journal of molecular structure**, v. 1145, p. 43-54, 2017.

MEYER, G. R.; MONK, K. A. Corrosion inhibitors for oil and gas applications. Patente US 2012/0149608 A1. Publicado em 14 de Junho de 2012.

MEYER, G. R. Corrosion Inhibitor Compositions. Patente US 6,303,079 B1. Publicado em 16 de Outubro de 2001.

MIGAHED, M. A., ATTIA, A. A.; HABIB, R. E. Study on the efficiency of some amine derivatives as corrosion and scale inhibitors in cooling water systems. **RSC Advances**, v.5, Nº71, p. 57254-57262, 2015.

MIGAHED, M. A., MOHAMMED, H. M., AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibition of H-11 type carbon steel in 1M hydrochloric acid solution by N-propyl amino lauryl amide and its ethoxylated derivatives, **Materials chemistry and physics**, v.80, p. 169-175, 2003.

MIKHAILOV, A.A. Effect of Low-Molecular Carbon Acids on Atmospheric Corrosion of Metals. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 45, nº7, p. 757-765, 2009.

MOBIN, M; MASROOR, S. Adsorption and Corrosion Inhibition Behavior of Schiff Base-Based Cationic Gemini Surfactant on Mild Steel in Formic Acid. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, p. 535-543, 2014.

MONTIEL, E.; CRUZ, J.; GONZALES, J. C.; JAYANTHI, N.; PANDIYAN, T. Fe_n Clusters (n =2–7) Interaction with Furan Ring: DFT Studies over Iron Surface Suitability for Furan Adsorption. **Journal of Cluster Science**, v. 22, p. 459-471, 2011.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. **Teoria do functional de densidade**, revisão. Química Nova, v.18, nº1, 1995.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1ªEd, Editora Livraria da Física. São Paulo, 2007.

MOUSAVI, M.; MOHAMMADALIZADEH, M.; KHOSRAVAN, A. Theoretical investigation of corrosion inhibition effect of imidazole and its derivatives on mild steel using cluster model **Corrosion Science**, v. 53, p. 3086-3091, 2011.

NACE, International. Disponível em: <www.nace.org>. Acesso em novembro de 2017.

NACE **TM0169** (2000) – “Laboratory Corrosion Testing of Metals”.

NACE **Standard RP0775-2005**. Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. NACE International, reafirmada em 2005.

NARAGHI, A.; GRAHMANN, N. Corrosion inhibitor blends with phosphate esters. Patente US 5,611,992, 1997.

NASR-EL-DIN, H. A.; AL-KHURAIDAH, A. S.; KRITZLER, T.; CASSIDY, J. Recent Developments in High-Temperature Acidizing with Super 13Cr Completions: Laboratory Testing. In: SPE 78557, 2002.

NASR-EL-DIN, H. A.; AL-ANAZI, M.; AL-ZAHRANI, A.; SAMUEL, M.; KELKAR, S. K. Investigation of a single-stage sandstone acidizing fluid for high-temperature formations. In: SPE 107636, 2007.

NEGM, A.; A. YOUSEF, A.; TAWFIK, S. M. Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 3, nº1, p. 58-68, 2013.

NETO, A. O. W.; VALE, T. Y. F.; CASTRO, T. N.; MOURA, E. F.; NETO, A. A. D. Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos. In: 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador, Bahia.

OBOT, I. B.; GASEM, Z. M. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives. **Corrosion Science**, v. 83, p. 359-366, 2014.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, v. 99, p. 1-30, 2015.

OKAFOR, P.C.; ZHENG, Y. Synergistic inhibition behavior of Methyl benzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H2SO4 solution, **Corrosion Science**, v. 51, p. 850-859, 2009.

OLAJIRE, A. A. Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors - A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 775-808, 2017.

OLIVEIRA, G. S.; SATLHER, L.; GOMES, J. A. C. P. **Avaliação de potenciais inibidores de corrosão de aços para operação de acidificação de poços de petróleo**. In: 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Materiais, 19 a 21 de agosto de 2002, Salvador, Bahia.

OZCAN, M.; DEHRI, I.; ERBIL, M. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. **Applied Surface Science**, v. 236, p. 155-164, 2004.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades.** Hemus livraria distribuidora e editora, Paraná, 2000.

PARAMESWARI, K.; CHITRA, S.; SELVARAJ, A.; BRINDHA, S.; MENAGA, M. Investigation of Benzothiazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.30 n°.2, 2012.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. **Corrosion Science**, v. 48, nº10, p. 3208-3221, 2006.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; ZWETANOVA, A. Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2131-2143, 2007.

POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S.; CHRISTOV, M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 45, p. 33-58, 2003.

QUINLAN, P. M. Halogen derivatives of alkynoxymethyl amines. Patente US4026946A. Publicado em 31 de maio de 1977.

QUINLAN, P. M.; McBRIDE, R. D. Alkynoxymethyl amines. Patente US4026807A. Publicado em 31 de maio de 1977.

QUINLAN, P. M.; McBRIDE, R. D. Alkynoxymethyl amines as corrosion inhibitors. Patente US 4120654A, 1978.

QURAISHI, M. A.; ANSARI, F.A.; JAMAL, D. Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, p. 687–690, 2002.

QURAISHI, M. A.; DANISH J.; SAEED, M. T. Fatty acid derivatives as corrosion inhibitors for mild steel and oil well tubular steel in 15% boiling Hydrochloric acid, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, p. 265-268, 2000.

QURAISHI, M. A.; JAMAL, D. Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, nº2, p. 202–205, 2001.

QURAISHI, M. A.; SHARMA, H. K. Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions. **Journal of Applied Electrocemistry**, v. 35, p. 33-39, 2005.

RABIE, A.I.; SABER, M.R.; NASR EL-DIN, H.A. A new environmentally friendly acidizing fluid for HP/HT matrix acidizing treatments with enhanced product solubility. In: International Symposium on Oilfield Chemistry, 13 Abril a 15 Abril 2015. The Woodlands, Estados Unidos. Anais, v. 1, p. 594-626.

RAE, P.; LULLO, D. G. Matrix Acid Stimulation – A Review of the State-Of-The-Art. In: SPE European Formation Damage Conference, maio de 2003, Holanda.

RAFIQUEE, M. Z. A.; KHAN, S.; SAXENA, N.; QURAISHI, M. A. Influence of Some Thiadiazole Derivatives on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Formic and Acetic Acid Media. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, p. 419-434, 2007.

RAICHEVA, S. N.; ALEKSIEV, B. V.; SOKOLOVA, E. I. The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action. **Corrosion Science**, v. 34, nº2, p. 343-350, 1993.

RAJEEV, P.; SURENDRANATHAN, A. O.; MURTHY, Ch. S. N. Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review. **Journal of Material Environmental and Science,** v.3, nº 5, p. 856-869, 2012.

RIOS, E. C. Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Programa de pós-graduação em química, São Carlos, 2011.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering.** Nova Iorque, McGraw-Hil, 1999.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2341-2348, 2010.

ROCHA, J. C. Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia metalúrgica e de materiais), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

ROQUE, J. M.; PANDIYAN, T.; CRUZ, J.; GARCIA-OCHOA, E. DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface. **Corrosion Science**, v. 50, p. 614-624, 2008.

ROVERE, C. A. D.; RIBEIRO, C. R. S.; KURI, E. **Suscetibilidade à corrosão intergranular de juntas soldadas de aços inoxidáveis super 13Cr.** In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná.

RUSHING, H.; KARL, A.; WISNOWSKI, J. Design and Analysis of Experiments by Douglas Montgomery: A Supplement for Using JMP(R). SAS Institute Inc., Cary, Carolina do Norte, EUA, 2013.

SABHAPONDIT, A.; VIELMA, J. R.; PRAKASH, C. Laboratory Optimization of an Emulsified Acid Blend for Stimulation of High-Temperature Carbonate Reservoirs. In: North Africa Technical Conference and Exhibition, 20 a 22 de fevereiro de 2012, Cairo, Egito. Anais SPE150337.

SAXENA, R.C., GOYAL, H.B., Corrosion inhibitors for oil well acidizing equipments. In: 15th LAWSP SYMPOSIUM, 2004, Indian Institute of Petroleum, Dehradun.

SCHERUBEL, G. A.; REID, R.; FAUKE, A. R.; SCHWARTZ, K. Environmentally improved acid corrosion inhibitor. Patente US 5,854,180, 1998.

SCHILLING, P.; BRADDON, D. V. Corrosion inhibitors. Patente US 4614600A. Publicado EM 30 de setembro de 1986.

SCIENCEDIRECT. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em novembro de 2017.

SCOPUS. Dsiponível em: <www.scopus.com>. Acesso em: novembro de 2017.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**, 3ªEd, v. 1 e 2, 1994.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; GARCIA, M. E. F. Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from brazilian vacuum residues. **Brazilian Journal of Petroleum and gas**, v.7, nº3, p. 107-118, 2013.

SINGH, M. R.; BHRARA, K.; SINGH, G. The Inhibitory Effect of Diethanolamine on Corrosion of Mild Steel in 0.5 M Sulphuric Acidic Medium. **Portugaliae Electrochim. Acta,** v. 26, p. 479-492, 2008.

SINGH, M. M.; GUPTA, A. Corrosion behaviour of mild steel in formic acid solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 46, p. 15-22, 1996.

SINGH, S. K.; MUKHERJEE, A. K. Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions. **Journal of Material Science Technology**, v.26, nº 3, p. 264-269, 2010.

SUMITOMO. Manual de produtos. Disponível em: <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sm13crs-110>. Acesso em novembro de 2017.

TAN, Y. S.; SRINIVASAN, M.P.; PEHKONEN, S.O.; SIMON, Y.M. CHOOI, **Corrosion Science**, v. 48, p. 840–862, 2006.

TANG, L.; LI, X.; SI, Y.; MU, G.; LIU, G. The Synergistic Inhibition between 8-Hydroxyquinoline and Chloride Ion for the Corrosion of Cold Rolled Steel in 0.5 M Sulfuric Acid. **Materials Chemistry Physics**, v.95, p. 29−38, 2006.

TALBOT, D. E. J.; TALBOT, J. D. R. **Corrosion Science and Technology.** CRC press LLC, EUA, 1998.

TALINGTING, R. P.; MARTINEZ-CASTRO, N.; KESAVAN, S.; LABEAU, M. P.; LANGLOIS, P. Rheology Modifier Compositions and Methods of Use. Patente US 8,969,261 B2. Publicação 03 de março de 2015.

THOMPSON, N. E. S.; REDMORE, D.; ALINK, B. A. O.; OUTLAW, B. T. Compounds containing sulfur and amino groups. Patente US 4981609A. Publicado em 01 de Janeiro de 1991.

TONTIWACHWUTHIKUL, P.; IDEM, R.; KLADKAEW, N.; SAIWAN, C. Corrosion inhibitors, Patente US 300,044, 2011.

TRAN, T.; BROWN, B.; NESIC, S.; TRIBOLLET, B. Investigation of the Mechanism for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel. In: **Corrosion Conference & Expo**, 2013, Texas, Estados Unidos. Anais, Paper nº2487, Nace International.

USPTO – United States Patent Office. Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-bool.html>. Acesso em novembro de 2017.

VALLOUREC. Vallourec 13%Cr & Super 13% Cr steel grades for sweet CO_2 corrosion service. Apostila de orientação técnica. Disponível em: <http://www.vallourec.com/OCTG/EN/products/material/super13cr/Pages/VM-95-13CRSS.aspx>. Acesso em novembro de 2017a.

VALLOUREC, Especificações do aço P110. Disponível em: <http://www.vallourec.com/OCTG/EN/products/material/enhanced_API/Pages/P110MS.aspx>. Acesso em novembro de 2017b.

VERMA, C.; OLASUNKANMI, L. O.; EBENSO, E. E.; QURAISHI, M. A. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 251, p. 100-118, 2018.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. Editora Livraria da Física, 1ª edição, São Paulo, 2004.

VILLA, R. D.; OLIVEIRA, A. P.; NOGUEIRA, R. F. P. **Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo**. Química Nova, v. 34, nº9, 2011.

VINUTHA, M. R.; VENKATESHA, T. V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.34, nº3, p. 157-184, 2016.

VORDERBRUGGEN, M. A.; WILLIAMS, D. A. Acid corrosion inhibitor. Patente US 6117364, 2000.

WALKER, M. L. Method and composition for acidizing subterranean formations. Patente US 5,366,643 A. Publicação 22 de Novembro de 1994.

WALKER, M. L. Hydrochloric acid acidizing composition and method. Patente US 5441929A, 1995.

WALKER, M. L. Corrosion inhibiting compositions and methods. Patente US 5591381A, 1997.

WANG, S.; GEORGE, K.; NESIC, S.; High pressure CO_2 corrosion electrochemistry and the effect of acetic acid. **Corrosion**, 2004.

WASEDA, Y.; SUZUKI, S. Characterization of corrosion products on steel surfaces. Editora Springer, 298 páginas, 2006. Disponível em: <http://www.springer.com/978-3-540-35177-1>. Acesso em novembro de 2017.

WATSON, J. D. Dithiocarbamate sulfonium salt inhibitor composition. Patente US 4180469A, 1979.

WATSON, J. D.; GARCIA, J. G. Low toxic corrosion inhibitor. Patente US 5853619A, 1998.

WELTON T. D.; CASSIDY, J. M. Thiol/aldehyde corrosion inhibitors. Patente US 10,169,794, 2005.

WELTON, T. D.; CASSIDY, J. M. CURTIS, P. A. Inhibiteur de corrosion ou renforçateur pour un usage dans des fluides de traitement acidifiant. Patente WO2007007025A1, 2007.

WELTON, T. D.; CASSIDY, J. M. Thiol/aldehyde corrosion inhibitors. Patente US 7216710B2, 2007.

WILLIAMS, D. A.; HOLIFIELD, P. K.; LOONEY, J. R.; McDOUGALL, L. A. Corrosion inhibitor and method of use. Patente US 5002673A, 1991.

WILLIAMS, D. A.; HOLIFIELD, P. K.; LOONEY, J. R.; McDOUGALL, L. A. Method of inhibiting corrosion in acidizing wells. Patente US 5089153A, 1992.

WILLIAMS, D. A.; HOLIFIELD, P. K.; LOONEY, J. R.; McDOUGALL, L. A. Method of inhibiting corrosion in acidizing wells. Patente US 5200096A, 1993.

WILLIAMS, D. A.; LOONEY, J. R.; SULLIVAN, D. S.; BOURLAND, B. I.; HASLEGRAVE, J. A.; CLEWLOW, P. J.; CARRUTHERS, N.; O'BRIEN, T. M. Amine derivatives as corrosion inhibitors. Patente US 5322630A. Publicado em 21 de Junho de 1994.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo, Ed USP, 2003.

WU, C.; PING, M.; YANG-QIU, P. Inhibition performance of Imidazolines and their quaternary ammonium salts in acidic media. **Corrosion and Protection**, nº1, 2011.

YADAV, M.; SARKAR, T.K.; PURKAIT, T. Amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution: Electrochemical and theoretical approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 731-739, 2015.

YARO, A. S.; WAEL, R. K.; KHADOM, A. A. Reaction kinetics of corrosion of mild steel in phosphoric acid. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 45, p. 443-448, 2010.

YOUNG, D. C**. Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems**. John Wiley & Sons, Inc, 2001.