

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE UM NOVO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO API 5L X65

Guilherme Rodrigues da Cunha, guilhermercunha1993@hotmail.com

Sinésio Domingues Franco, sdfranco@ufu.br

Vera Lúcia D. S. Franco, vlfranco@ufu.br

Sheila Cristina Canobre, scanobre@yahoo.com.br

Fábio Augusto do Amaral, fabioamaral@yahoo.com.br

Juliano Oseias de Moraes, j_oseias@yahoo.com

Diego Hernandes de Souza, hernandessouza@yahoo.com.br

Resumo. Nesse trabalho, estudou-se a eficiência de proteção à corrosão do aço de baixo carbono em água do mar sintética contendo inibidores (comercial e 2,5-dimercapto-1,3,4 – tiadiazol-DMcT-) em diferentes concentrações. O desempenho dos inibidores foi investigado a partir das seguintes técnicas: curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronopotenciometria. A partir das análises de espectrômetro de emissão óptica, metalografia e microdureza foi possível classificar a amostra de aço como sendo de baixo carbono. A partir dos resultados obtidos do diagrama de Nyquist, pôde-se concluir que há um aumento significativo do valor de resistência à transferência de carga (R_{ct}) do aço na presença de maiores concentrações de inibidores. Altos valores de R_{ct} foram obtidos para o aço em água do mar sintética contendo 100 ppm de ambos inibidores, quando submetido a um tempo de exposição de 20 h, indicando o revestimento do aço pelo filme de inibidor que foi comprovado por MEV. Além disso, nas curvas de polarização observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos para a concentração de 100 ppm quando comparado com os ensaios controle. Nesta concentração o desempenho do inibidor DMcT foi superior ao do inibidor comercial com valor de eficiência próximo a 98%. A partir desses resultados, é possível afirmar que o DMcT com concentração de 100 ppm é bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono.

Palavras chave: corrosão, inibidores, EIE, polarização e aço carbono.

1. INTRODUÇÃO

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

Hoje, existem vários inibidores de corrosão por adsorção no mercado, que são classificados e indicados conforme a aplicação, o meio agressivo a serem adicionados e ao tipo de corrosão a ser combatida. Para manutenção preventiva, é de fundamental importância que sejam utilizados métodos de proteção corrosiva, e, nesse caso, a mais viável é a fornecida pela aplicação de inibidores de corrosão por adsorção no meio agressivo no qual o metal será exposto. Assim, o trabalho teve como objetivo a formulação e elaboração de um novo inibidor de corrosão, que fosse tão eficiente quanto o comercial e de menor risco, tanto à saúde humana, quanto ao meio ambiente. Além disso, o inibidor comercial atualmente utilizado pela Petrobras é de produção estrangeira e possui elevado custo para a empresa, o que justifica a pesquisa e desenvolvimento de um novo produto de produção nacional.

2. OBJETIVOS

- Avaliar o inibidor atualmente utilizado pela Petrobras;
- Desenvolver um novo inibidor, menos tóxico que o comercial;
- Comparar a eficiência dos inibidores de corrosão (comercial e DMcT).

3. METODOLOGIA

Para realização das metalografias, as amostras passaram por processo de preparação constituído de lixamento com lixas de granulometria de #320, #400, #600 e #1200 mesh. Em seguida as amostras foram conduzidas ao polimento com abrasivo de pasta de diamante de granulometria de 3 μm e 1 μm . Com as amostras já polidas iniciou-se o procedimento de banho ultrassônico em acetona P.A para remoção de resíduos do lubrificante.

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

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

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

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial de circuito aberto aplicando-se uma amplitude de perturbação de ± 10 mV com intervalo de frequência de 10^{-3} a 10^5 Hz. O tempo levado para a análise foi de 45 h em meio de água do mar sintética com e sem adição de inibidores.

4. RESULTADOS

4.1. Metalografia

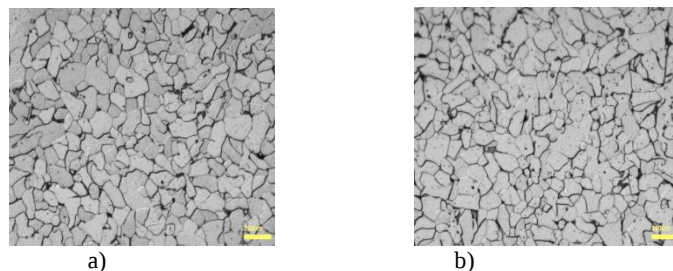


Figura 1 – Micrografia metalográfica de duas amostras, a e b amostra do aço API X65 recebido da Petrobras. Ataque: Nital 2%.

A microestrutura revelada por ataque químico indica que o aço possui proporção ferrítica predominante sobre a perlítica, que caracteriza o aço como de baixo carbono. A homogeneidade dos grãos das amostras é evidenciada na fig. 1, o que garante maior confiabilidade dos ensaios eletroquímicos, uma vez que seja evitada corrosão seletiva em regiões pontuais das amostras.

4.2. Curvas de polarização

Para entender o mecanismo de corrosão é necessário conhecer o potencial de equilíbrio e a variação desse potencial. A curva de polarização demonstra as reações que ocorrem no material exposto ao eletrólito.

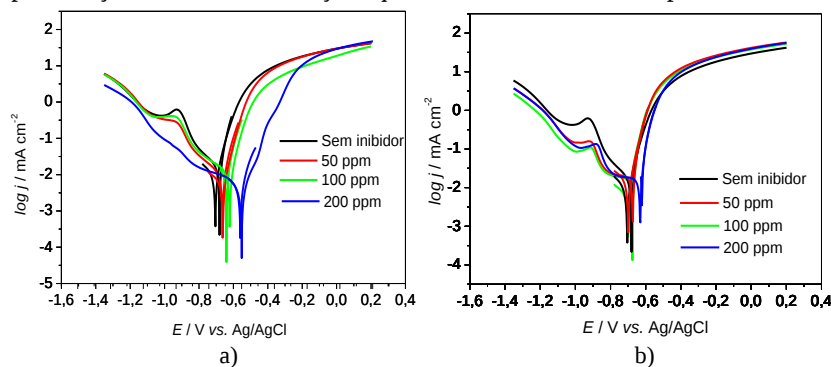


Figura 2 – Curvas de polarização do aço carbono em água do mar sintética com os inibidores a) comercial e b) DMCT.

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

4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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

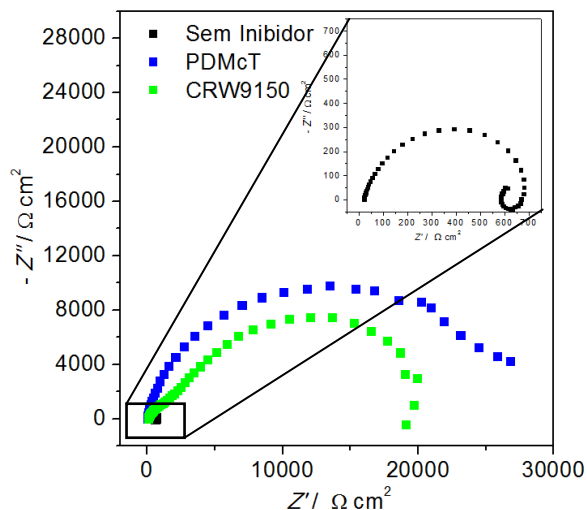


Figura 3 – Diagramas de Nyquist para o aço de baixo carbono em exposição de 15h em solução de água do mar sintética na presença e ausência de inibidores.

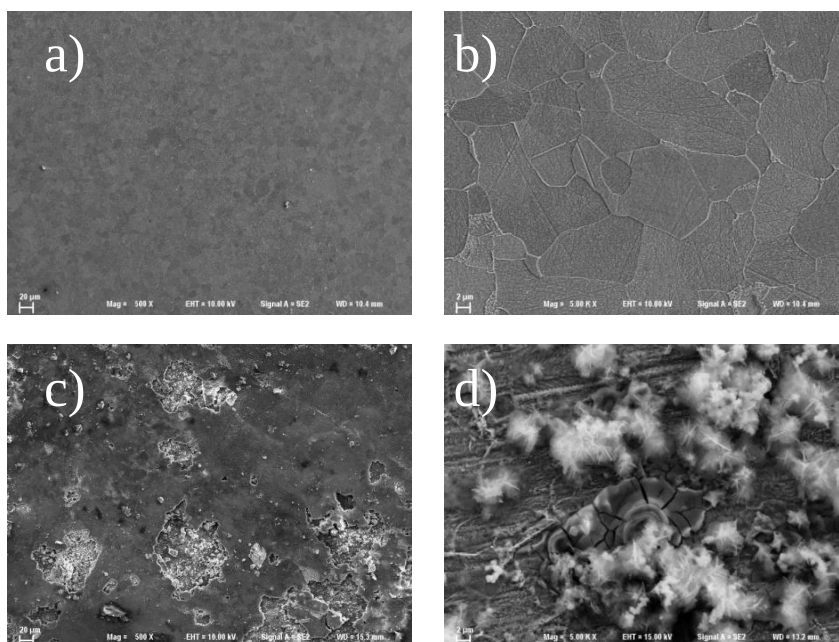
Observa-se na Tab. 1 um aumento significativo dos valores de Resistência à transferência de carga (Rct) com a presença de ambos os inibidores, o que sugere a formação de um filme isolante sobre a superfície do aço. Nota-se também que o aço, na presença do novo inibidor (DMcT), apresentou maiores valores de Rct e de eficiência à proteção à corrosão quando comparados com os do inibidor comercial na mesma concentração (100 ppm), o que sugere a viabilidade deste material como inibidor à corrosão.

Tabela 1 – Valores de Rct e de eficiência dos inibidores para 100ppm

Ensaio	Valor de Rct/Ω cm²	Eficiência/%
Controle (Sem inibidores)	535	-
Inibidor Comercial	23.590	97,7
Inibidor DMcT	32.870	98,4

4.4. MEV

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura para melhor interpretação da morfologia das películas protetoras e fundamentar as análises feitas até o momento. Na Fig. 4 são apresentadas as micrografias das amostras após 20h de exposição em meio de água do mar sintética, na presença e ausência dos inibidores. Para cada amostra realizou-se ampliações de 500x e 5.000x. Utilizou-se Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, Gemini modelo Supra 40 - Field Emission Gun (FEG).



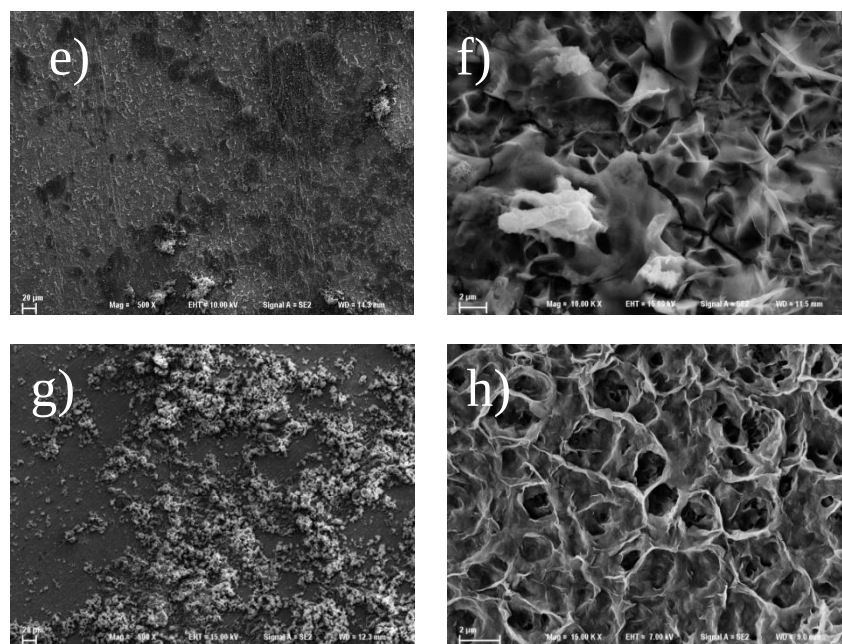


Figura 4 - Micrografias de MEV das amostras: a) e b) antes dos ensaios, polidas; c) e d) após ensaio controle, sem inibidores; e) e f) após ensaio com inibidor comercial; g) e h) após ensaio com o novo inibidor (DMCT)

As micrografias demonstram: em c)/d) elevado grau de ataque corrosivo, principalmente por íons Cl^- (pites) e elevada quantidade de produtos de corrosão na forma de óxidos, evidenciados nas partes mais claras das imagens; em e)/f) adsorção do inibidor comercial e diminuição do produto de corrosão e em g)/h) adsorção do DMCT na superfície metálica e praticamente nenhum produto de corrosão.

5. CONCLUSÕES

O aumento dos valores de R_{ct} com a adição dos inibidores na solução sugere a formação de uma película polimérica isolante sobre a superfície do aço que reduz a velocidade e intensidade de corrosão do metal. O valor de eficiência do inibidor de PDMcT em torno de 98%, o baixo custo de seus componentes e a não toxicidade indica que este material é bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono.

6. REFERÊNCIAS

- AMERICAN NATIONAL STANDARD (ASTM). Designation: D 1141. “**Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**”, United States, 3p., 2003.
- CHEN, W., Luo, H. Q., Li, N. B. “**Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution**”, Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China, 1-2p., 2011.
- STROBEL, E. F. “**Efeito do Tratamento Térmico na Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético**”, Dissertação de Mestrado, Universidade São Francisco (UFS), Itatiba, SP, 22p., 2005.
- PIMENTA, G. S. “**O que é corrosão? - Uma abordagem geral**”, IOPE Instrumentos de Precisão Ltda. http://www.iope.com.br/index_port.htm (consultado em 03/10/2012).
- MARIANO, C. “**Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha**”. 2008. Dissertação de mestrado (Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, UFP-PR, Paraná.
- YADAV, M., SHARMA, D., “**Inhibition of Corrosion of Copper by 2,5-dimercapto- 1,3,4-thiadiazole in 3,5% NaCl solution.**”, *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, P. 95-101, 2010.