

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS



**INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020 POR POLIOL FOSFATO EM MEIO
DE *PACKER FLUID* E GLIOXAL**

RITA CRISTINA DA SILVA

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Co-orientadora

Porto Alegre, Dezembro de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020 POR POLIOL FOSFATO EM MEIO
DE *PACKER FLUID* E GLIOXAL**

RITA CRISTINA DA SILVA

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação da Prof^a Dr^a Emilse Maria Agostini Martini, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Dezembro de 2016.

Dedico esta tese a minha família, esposo e filhas
Rafaela, Vitória, Emanuele, para que nunca se cansem
de buscar o conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Louvo a Deus pelo Seu amor incondicional, louvo ao Espírito Santo que é o Pai da sabedoria, louvo a Jesus, Meu Senhor e à Nossa Senhora que sempre nos ampara!

Meu forte agradecimento aos meus orientadores Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini e Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, pela excelência em orientação, pelo altíssimo nível de conhecimento partilhado e intensa atenção para comigo durante esses anos.

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente me auxiliaram com apoio ou tecnicamente, em especial aos bolsistas Jamili Freitas e Gabriel Lorenzi e à doutoranda Melissa Heinen.

Meu reconhecimento à Dorf Ketal Brasil, na pessoa de Sérgio Moretti e todos os colegas do laboratório.

E finalizo, agradecendo a minha família: esposo, filhas, pais e irmãos por todo incentivo e apoio. A minha amada mãe que tem dedicado seu tempo por mim. Família, amo vocês!

Sumário

Índice de Figuras	4
Índice de Tabelas.....	6
Lista de Símbolos.....	7
RESUMO	9
ABSTRACT.....	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 PRÉ-SAL.....	14
3.1.1 As condições do Pré Sal.....	15
3.2 O GÁS SULFÍDRICO (H ₂ S) NO PETRÓLEO.....	16
3.2.1 Mitigação do H ₂ S.....	18
3.2.2 A Triazina como Sequestrante de H ₂ S.....	19
3.2.3 O Glioxal como Sequestrante de H ₂ S.....	22
3.3 FLUIDO DE COMPLETAÇÃO (<i>PACKER FLUID</i>).....	25
3.4 O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	27
3.4.1 Reações Catódicas e Anódicas em Meio Aquoso.....	27
3.4.2 Polarização.....	28
3.4.3 A Passivação de Metais.....	31
3.4.4 Corrosão no Aço Carbono AISI 1020.....	35
3.5 ASPECTOS IMPORTANTES DE INIBIDORES DE CORROSÃO.....	41
3.5.1 Inibidores de Corrosão à base de Fósforo.....	45
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	50
4.1 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020.....	50
4.1.1 Soluções Utilizadas.....	50
4.1.2 Técnicas de Avaliação da Corrosão.....	52
4.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	56

4.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE SEQUESTRO DO H ₂ S COM GLIOXAL COMERCIAL.....	56
4.3.1	Obtenção do Produto de Reação do Glioal com H ₂ S.....	56
4.3.2	Caracterização do Produto de Reação do Glioal com H ₂ S.....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	AVALIAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO AISI 1020 ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E POR PERDA DE MASSA	60
5.1.1	Sistema composto por <i>packer fluid</i> com adição de 1000 ppm inibidor de corrosão comercial	60
5.1.2	Sistema Composto por <i>Packer Fluid</i> , Glioal Comercial e Adição de 1000 ppm de Inibidor de Corrosão Comercial, pH 2,14.....	68
5.1.3	Sistema Composto por <i>Packer Fluid</i> , Glioal Purificado e Adição de 1000 ppm de Inibidor de Corrosão Comercial, pH 6,83.....	73
5.1.4	<i>Packer Fluid</i> com e sem Adição de 250, 500, 750 e 1000 ppm de Poliol Fosfato	80
5.1.5	<i>Packer Fluid</i> + Glioal Comercial + Inibidor Poliol Fosfato, pH 3,0.....	86
5.1.6	<i>Packer Fluid</i> + Glioal Comercial + Inibidor Poliol Fosfato, pH 7,4.....	89
5.1.7	<i>Packer Fluid</i> + Glioal Comercial + Inibidor poliol fosfato, pH 7,4: influência do teor de fosfato	100
5.1.8	<i>Packer Fluid</i> + Glioal Comercial + Inibidor poliol fosfato, pH 7,4: influência da presença de CO ₂	104
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO SEQUESTRO DO H ₂ S COM GLIOXAL	110
6	CONCLUSÃO	115
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

Índice de Figuras

Figura 1. Pré-sal: (a) Localização geográfica na costa brasileira;(b) Estratificação camada Pré-Sal no leito marinho ¹	14
Figura 2. Reação da 1,3,5-triazina com H ₂ S ²³	20
Figura 3. Formação da ditiazina amorfa ²²	21
Figura 4. Hidratos de glioxal ³⁵	23
Figura 5. Isômeros do tioxolano ³⁵	23
Figura 6. Esquema de localização do <i>packer fluid</i> nos poços ⁴⁰	25
Figura 7. Curvas de polarização anódica (i _a) e catódica (i _c): (a) valores relativos; (b) valores absolutos ⁴⁶	30
Figura 8. Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica ⁴⁶ ... 33	33
Figura 9. Diagrama de equilíbrio de Pourbaix (Potencial x pH) para o sistema Fe/H ₂ O a 25 °C: (a) de forma simplificada ⁵⁴ ; (b) de forma mais detalhada ⁵⁶	34
Figura 10. Curva de polarização ilustrativa quanto à ação catalítica dos íons Cl ⁻ em relação ao potencial crítico de pite ⁴⁶	37
Figura 11. Mecanismo de adsorção proposto para a formação de filme de um indol sobre a superfície do aço carbono ⁸⁷	42
Figura 12. Modelos de formas de interação das moléculas de inibidor: (a) em monocamada; (b) em bicamadas; (c) em forma de micelas; (d) em bicamada micelar ⁵⁶	44
Figura 13. (a) Estruturas de uma triéster de fosfato; (b) exemplo de reação de obtenção de éster de ácido fosfórico (organo-fosfatos) ¹¹³	46
Figura 14. (a) Ácido fosforoso; (b) estrutura típica de derivado orgânico de ácido fosfônico ¹²¹	47
Figura 15. Possível estrutura do óleo de soja hidroxilado e fosforado ¹³²	52
Figura 16. (a) Célula eletroquímica utilizada; (b) Cupom em aço AISI 1020 após polimento (b) Cupom em aço AISI 1020 após pintura final.....	54
Figura 17. Foto do sistema utilizado para a geração H ₂ S e sua reação com glioxal.....	57
Figura 18. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em <i>packer fluid</i> contendo 1000 ppm de inibidor comercial (B), pH = 2,44; a) após 0, 1, 2 e 14 dias de imersão; b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão em OCP.....	61
Figura 19. Imagem da região com pites do cupom (após 30 dias de imersão).....	64
Figura 20. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em <i>packer fluid</i> + inibidor comercial (B), pH = 2,44: (a) 0, 1, 2 e 14 dias de imersão; (b) 30, 60, 90 e 120 dias de imersão. V=1mVs ⁻¹	65
Figura 21. Gráficos da Perda de Massa para o aço AISI 1020 em <i>packer fluid</i> + inibidor comercial, pH = 2,44; para o período de 1 a 30 dias de imersão.....	67
Figura 22. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50% em volume de <i>packer fluid</i> + inibidor comercial e 50% de glioxal comercial (GC), pH = 2,14, após 0, 2, 30, 60 e 90 dias de imersão, OCP.	69
Figura 23. Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente R _s (Q ₁ [R ₁ (R ₂ L)]) ¹³⁸	69
Figura 24. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em 50 % em volume de <i>packer fluid</i> + inibidor comercial e 50 % de glioxal comercial (GC), pH = 2,14, após 0, 2, 30, 60 e 90 dias de imersão.	71
Figura 25. Gráficos da Perda de Massa para o aço 1020 em 50 % <i>packer fluid</i> + 50 % glioxal comercial com inibidor comercial, pH = 2,14 para o período de 1 a 30 dias de imersão.....	73

Figura 26. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50 % em volume de <i>packer fluid</i> + inibidor comercial e 50 % de glicoxal purificado (GP), pH = 6,83: a) após 0, 1, 2 e 7 dias de imersão; b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão.....	74
Figura 27. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em 50% em volume de <i>packer fluid</i> + inibidor comercial e 50% de glicoxal purificado (GP), pH = 6,83: (a) após 0, 1, 2 e 7 dias de imersão; (b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão.	76
Figura 28. Gráficos da perda de massa para o aço 1020 em 50% em volume de <i>packer fluid</i> + inibidor comercial, e 50% de glicoxal purificado (GP), pH = 6,83, para o período de 1 a 30 dias de imersão.....	78
Figura 29. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em <i>packer fluid</i> (BB) com diferentes concentrações de poliol fosfato, pH = 7,36, após 24 h de imersão.....	81
Figura 30. Diagramas de Bode para o aço 1020 em <i>packer fluid</i> (BB) com diferentes concentrações de poliol fosfato, pH = 7,36, após 24 h de imersão.....	81
Figura 31. Isoterma de Langmuir para o aço carbono AISI 1020 em diferentes concentrações do inibidor poliol fosfato.....	84
Figura 32. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50% em volume de <i>packer fluid</i> (BB) e 50 % de glicoxal comercial (GC) após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão: (a) sem inibidor de corrosão e pH = 3,0; b) com 500 ppm de poliol fosfato, pH = 3,0.....	87
Figura 33. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em <i>packer fluid</i> (50%) e glicoxal comercial (50%) no E_{corr} , pH 7,4.....	91
Figura 34. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em <i>packer fluid</i> (50%) e glicoxal comercial (50%) contendo 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH 7,4.....	92
Figura 35. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão em 50% em volume de <i>packer fluid</i> 50% de glicoxal, pH = 7,4. $v = 0,001$ V/s.....	95
Figura 36. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão em 50% em volume de <i>packer fluid</i> 50% de glicoxal contendo 500 ppm de poliol, pH = 7,4. $v = 0,001$ V/s.....	96
Figura 37. Imagens via MEV da superfície do aço AISI 1020, após 7 dias de imersão na mistura <i>packer fluid</i> e glicoxal (50 % em volume): (a) sem inibidor, ampliada 500X; (b) com 500 ppm de inibidor ampliada 500X; (c) sem inibidor, ampliada 1000X); (d) com 500 ppm de inibidor de corrosão ampliada 1000x, (e) sem inibidor, ampliada 10000x; (f) com 500 ppm de inibidor ampliada 10000x.	99
Figura 38. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em <i>packer fluid</i> (50 %) e glicoxal comercial (50 %) contendo 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH 7,4. Teor de $H_3PO_4 = 2,5$ %.....	101
Figura 39. Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em <i>packer fluid</i> (50 %) e glicoxal comercial (50 %) com e sem 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , após 24 horas de imersão com borbulhamento de CO_2	105
Figura 40. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 1 dia de imersão em 50% em volume de <i>packer fluid</i> 50% de glicoxal contendo 500 ppm de poliol, na presença de CO_2 . $v = 0,001$ V/s.	108
Figura 41. Possível produto da reação dos hidratos de glicoxal com H_2S^{35}	110
Figura 42. Imagem do produto da reação do glicoxal com H_2S , obtido em laboratório.....	111
Figura 43. Infravermelho do (-) glicoxal seco a vácuo e (-) do produto de sequestro do H_2S pelo glicoxal.	112
Figura 44. Termograma do produto de reação do glicoxal com H_2S , $10^\circ C/min$ até $500^\circ C$	113
Figura 45. Espectro de Massas (via TGA/MS) do produto de reação do glicoxal com H_2S , $10^\circ C/min$ até $500^\circ C$	114

Índice de Tabelas

Tabela 1: Caracterização das amostras de poliol fosfato sintetizadas:.....	51
Tabela 2.Sistemas estudados durante a avaliação da corrosão do aço 1020 em solução de <i>packer fluid</i> , glioxal comercial ou purificado, contendo ou não inibidor de corrosão:	53
Tabela 3.Valores de E_{corr} , R_s , R_p , Q e n para o aço 1020 ao longo do tempo de imersão em solução de <i>packer fluid</i> contendo 1000 ppm inibidor comercial, pH 2,44.....	62
Tabela 4: Parâmetros de corrosão para o aço carbono AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução de <i>packer fluid</i> contendo inibidor comercial, pH 2,44.....	66
Tabela 5.Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> contendo inibidor comercial e 50% de glioxal comercial, pH 2,14.....	70
Tabela 6. Parâmetros de corrosão para o Aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> contendo inibidor comercial e 50 % de glioxal comercial, pH 2,14.	72
Tabela 7. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50 % em volume de <i>packer fluid</i> contendo inibidor comercial e 50% de glioxal purificado, pH 6,83.....	75
Tabela 8. Parâmetros de corrosão para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> contendo inibidor comercial e 50% de glioxal purificado, pH 6,83.....	77
Tabela 9. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbono AISI 1020 após 24h de imersão em <i>packer fluid</i> com diferentes concentrações de poliol fosfato.....	83
Tabela 10. Fração da superfície coberta (θ) para o aço AISI 1020 em diferentes concentrações de inibidor.	84
Tabela 11.Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> e 50% de glioxal, na ausência de inibidor, pH 3,0.	88
Tabela 12. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q , n e θ para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> e 50% de glioxal, na presença de 500 ppm de poliol fosfato, pH 3,0.....	88
Tabela 13. Comparação dos parâmetro de impedância para o aço carbono AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em misturas de 50% <i>packer fluid</i> e 50% glioxal sem e com 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH = 7,4.	93
Tabela 14. Parâmetros de corrosão para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de <i>packer fluid</i> e 50% de glioxal, com ou sem poliol fosfato, pH 7,4.....	97
Tabela 15. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em misturas de 50 % <i>packer fluid</i> e 50 % glioxal sem e com 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH = 7,4, com 2,5 % ou 10% de P em H_3PO_4	103
Tabela 16. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbon AISI 1020 em misturas de 50% <i>packer fluid</i> e 50% glioxal com ou sem 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} . - Influência do CO_2 . 107	
Tabela 17. Comparação dos parâmetros de corrosão para o aço carbon AISI 1020 em misturas de 50% <i>packer fluid</i> e 50% glioxal com 500 ppm de poliol fosfato, pH = 7,4. Influência do CO_2	109

Lista de Símbolos

A = área

a = constante linear de Tafel

α = fração da barreira de energia de ativação para o processo catódico

ACP 85-Henkel = inibidor de corrosão comercial

ads = adsorvido

AISI 1020 = *American Iron and Steel Institute* (aço com 0,2 % de C)

A/O = água/óleo

API X65 = *American Petroleum Institute* (aço de baixa liga)

b = constante angular de Tafel

b_a = constante de Tafel anódica

b_c = constante de Tafel catódica

BRS = bactérias redutoras de sulfato

C = capacitância

C^0 = capacitância da interface metal/solução sem inibidor.

CENPES = Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

C_{inib} = concentração de inibidor

CPE = *Constant Phase Element*

CST = corrosão sob tensão

CSTS = corrosão sob tensão por sulfetos

d = espessura

d = orbitais do metal

ΔG^0 = variação de energia livre padrão de adsorção

ΔM = variação de massa

ρ = densidade

Dorf SR 1129 = desmulssificante comercial

E = potencial

E_{corr} = potencial de corrosão

ECS = eletrodo de calomelano saturado

EDEP 10 = resina aniônica fraca

EDS = dispersão de energia por raios X

E_{pite} = potencial de pite

EREP = potencial de proteção

ϵ = permissividade do óxido

ϵ_0 = permissividade do vácuo

F = constante de Faraday

F = Farads

f = frequência

FTIR = *Fourie transform infrared spectroscopy*

φ = eficiência de inibição

gas-lift = linha umbilical

GC = glioxal comercial

GPC = cromatografia de permeação de gel

i = densidade de corrente

i_a = densidade de corrente anódica

i_c = densidade de corrente catódica

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão com inibidor

i°_{corr} = densidade de corrente de corrosão sem inibidor

i_o = densidade de corrente de troca

$$j = \sqrt{-1}$$

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção

K_{sol} = constante de equilíbrio para formação de micela

L = indutância

M = concentração molar

MEA = monometilamina

MEV = microscopia eletrônica de varredura

n = número de elétrons trocados

n = expoente na expressão da impedância de um elemento de fase constante

η_a = sobrepotencial anódico

η_c = sobrepotencial catódico

NACE = *National Association of Corrosion Engineers*

RESUMO

Na exploração de petróleo do pré-sal existe a necessidade da utilização de sequestrantes de gás sulfídrico (H_2S) mais efetivos às condições térmicas operacionais, e que não provoquem incrustação de sais ao longo da linha de extração. O glioxal é um potencial sequestrante e não promove incrustações. No entanto, devido ao baixo pH de aplicação, gera corrosividade no aço carbono AISI 1020, utilizado em muitas das linhas de processo do petróleo. O presente trabalho busca viabilizar o uso do glioxal, através do emprego de um inibidor de corrosão à base de poliol fosfato, obtido a partir de óleos vegetais, matéria-prima de fonte renovável. Testes eletroquímicos ao longo do tempo de imersão mostram que o inibidor proposto é eficiente no controle da corrosão do aço AISI 1020 em meio de glioxal e fluido de completação, atuando como um inibidor de adsorção. O inibidor orgânico se adsorve no filme de óxido existente sobre o metal via grupos fosfato heterofilicos, reformando e estabilizando esse óxido, enquanto sua cauda hidrofóbica atua no aumento de caminho difusional das espécies agressivas, dificultando sua atuação. Em meio de CO_2 , encontrado em grande quantidade em poços de óleo, o poliol fosfato também apresenta eficiência de inibição. Esses resultados podem viabilizar o uso de glioxal como sequestrante de H_2S para aplicação em poços de petróleo.

ABSTRACT

In pre-salt oil exploration, it is necessary to use hydrogen sulphide gas scavengers (H_2S) more effective at thermal operating conditions, and that do not cause salt scaling along the extraction line. Glyoxal is a potential scavenger and it does not promote fouling. However, due to the low pH of application, it generates corrosivity at AISI 1020 carbon steel, used in many petroleum process lines. The present study aims to facilitate the use of glyoxal, through the use of a corrosion inhibitor based on polyol phosphate, obtained from vegetable oils, a raw material from a renewable source. Electrochemical tests during the immersion time show that the proposed inhibitor is efficient in controlling the corrosion of AISI 1020 steel in glyoxal medium and packer fluid, acting as an adsorption inhibitor. The organic inhibitor adsorbs on the oxide film previously existing on metal by heterophilic phosphate groups, reforming and stabilizing this oxide, while its hydrophobic tail acts on the diffusional path increase of the aggressive species, hindering its performance. In CO_2 medium, found in large quantities in oil wells, the polyol phosphate also exhibits inhibition efficiency. These results may allow the use of glyoxal as an oil H_2S scavenger for application in oil wells.

1 INTRODUÇÃO

O avanço das explorações no âmbito de plataformas marítimas, em águas crescentemente profundas, apoiado por intensos processos de formação de recursos humanos, de realização de pesquisas aplicadas cooperativas e por amplos programas de capacitação tecnológica, permitiu a agregação de importantes jazidas às reservas brasileiras de petróleo. Estes estudos culminaram com as descobertas de reservatórios gigantes e supergigantes no pré-sal das Bacias de Santos e de Campos, a partir de 2006-2007. Finalmente, os anos 2010-2012 representam um marco importante na evolução tecnológica e produtiva da Petrobras, ao registrar as primeiras declarações de comercialidade de campos de petróleo do pré-sal, assinalando o início do desenvolvimento da produção comercial naquela área geológica.¹

O conjunto de campos petrolíferos do pré-sal, que compreende a Bacia de Campos, Santos, Espírito Santo até o Alto de Florianópolis, vem contribuindo significativamente com a produtividade petrolífera nacional. Diante destes novos cenários de exploração de petróleo e gás, surgiram novas exigências tecnológicas. Dentre as principais, está o elevado nível (100 a 2000 ppm) de gás sulfídrico (H₂S), exigindo um sequestrante que, além de alcançar boa efetividade na remoção desse gás, não provoque incrustação de sais ao longo da linha de extração e que seja estável a baixas e elevadas temperaturas (entre 4 e 140 °C).

Os estudos que tratam dos processos de inovações tecnológicas voltados à exploração e à produção de petróleo em águas profundas evidenciam a complexidade envolvida na geração e na aplicação de tecnologias nessas atividades. Os esforços em pesquisa e desenvolvimento (P&D) destinados à obtenção de equipamentos e sistemas para a produção de petróleo em novas fronteiras no mar demandam o concurso de amplo e variado conjunto de disciplinas e ciências, e a participação de extenso número de instituições de pesquisa. Igualmente, as experimentações em campo de equipamentos para a exploração e a produção de petróleo *offshore* ocorrem em condições complexas de instalação e observação no fundo do mar, e a longas distâncias da costa marítima, que intensificam as dificuldades no desenvolvimento tecnológico de equipamentos e sistemas

para as atividades petrolíferas no mar. As complexidades e os altos custos na produção de petróleo em novas fronteiras no mar levaram as empresas petroleiras, ao longo do contínuo avanço das explorações *offshore*, a adotar ações cooperativas, por meio de esforços conjuntos de pesquisas e desenvolvimento.

As tecnologias existentes para mitigação do H₂S ainda não atendem por completo os requisitos para atuação química neste processo de exploração e produção de petróleo. Dentre os sequestrantes disponíveis, a triazina é um dos mais utilizados. No entanto, para o pré-sal, embora remova o H₂S com alta eficiência, é considerada inapropriada devido ao seu alto pH, o que favorece incrustações salinas, além de possuir nitrogênio em sua estrutura, não atendendo a legislação ambiental. Já o glioxal é um sequestrante livre de nitrogênio, podendo ser um potencial produto para a mitigação do H₂S no pré-sal. Entretanto, é necessário o desenvolvimento tecnológico para viabilizar o seu uso, de modo a minimizar os efeitos corrosivos. A pesquisa relacionada ao uso do glioxal como sequestrante de H₂S e seus impactos ainda é escassa.

Na tentativa de viabilizar o uso de glioxal como sequestrante do H₂S do petróleo pré-sal, o presente trabalho tem por objetivos caracterizar, através das técnicas de FTIR e TGA-MS, os produtos resultantes da reação de sequestro e seu efeito nas operações unitárias que envolvem a extração, estudar a corrosão do aço 1020 provocada pelo glioxal adicionado ao fluido de completação, na presença e ausência de um inibidor comercial e propor um novo inibidor, produzido a partir de fonte renovável e ambientalmente amigável, contra a corrosão provocada tanto pelo glioxal quanto pelos produtos de sua reação com o H₂S.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é viabilizar o uso do glioxal como sequestrante do H₂S na extração de petróleo da camada pré-sal. Para isso, objetivos específicos devem ser alcançados:

- Avaliar, através das técnicas de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, a suscetibilidade à corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de fluido de completação;
- Sintetizar polioli oxidado e fosfatado a partir de óleo de soja;
- Avaliar, através de técnicas eletroquímicas, a ação inibidora do inibidor fosfatado proposto em meio ao fluido de completação dos poços de pré-sal na presença de glioxal. Comparar sua eficiência com a de um inibidor comercial. Determinar os efeitos da concentração de inibidor, do pH e do teor de fosfato;
- Propor o mecanismo de ação do polioli fosfatado como inibidor de corrosão, através da determinação de isotermas de adsorção;
- Investigar a corrosão do aço carbono AISI 1020 e sua inibição por polioli fosfato em meio contendo CO₂;
- Caracterizar, através das técnicas de FTIR e TGA-MS, os produtos resultantes da reação entre H₂S e glioxal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRÉ-SAL

Nos últimos anos, as atenções no Brasil estão voltadas para a descoberta da maior área petrolífera do país, o pré-sal. A camada pré-sal é um imenso reservatório de petróleo e gás natural. Conforme apresentado na Figura 1, estas reservas estão localizadas a partir de 200 quilômetros da costa brasileira (região litorânea entre os estados de Santa Catarina e o Espírito Santo); e abaixo da camada de sal (que pode ter até 2 km de espessura), a uma profundidade entre 5 a 7 mil metros abaixo do nível do mar¹.

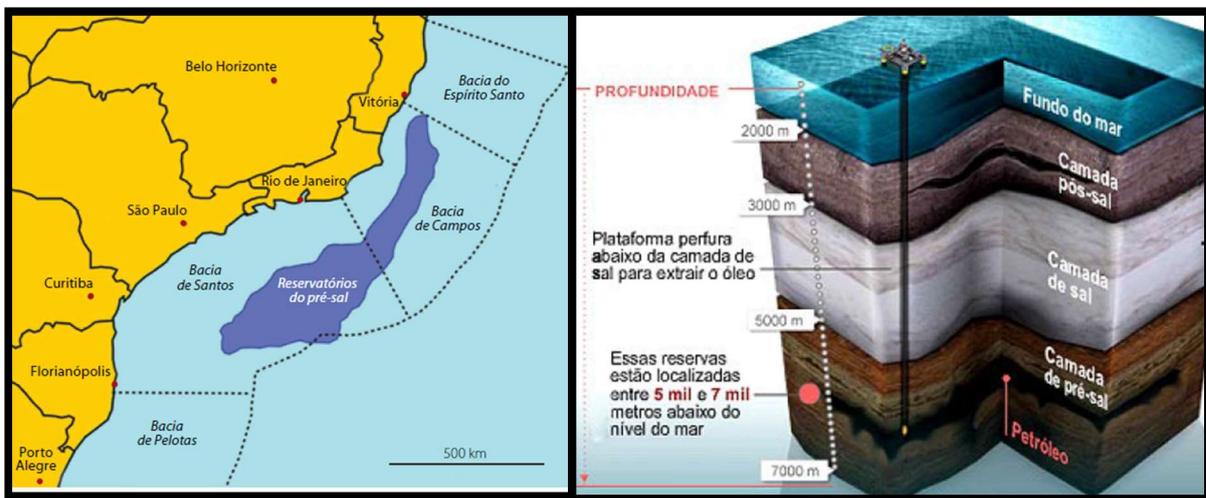


Figura 1. Pré-sal: (a) Localização geográfica na costa brasileira;(b) Estratificação camada Pré-Sal no leito marinho¹.

A seção pré-sal na região de águas ultra profundas é o resultado da combinação de múltiplos elementos geológicos: rochas geradoras muito produtivas e maduras; estruturas *sin-rifte* que podem ter trapeado e focalizado os hidrocarbonetos; reservatórios carbonáceos de origem microbial e espessas camadas de evaporitos². Fluidos como água, dióxido de carbono (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S) são encontrados em campos de petróleo e podem prover importantes informações sobre os reservatórios. Em especial, a origem do H₂S em reservatórios de petróleo e gás é comumente relacionada a processos microbiológicos ou termoquímicos. Os elevados teores deste gás estão comumente associados a sequências carbonático-evaporíticas. Esta associação litológica influencia a sua geração, pois o sulfato a ser reduzido provém dos evaporitos e as rochas carbonáticas que catalisam estas reações de redução. Como os reservatórios do pré-sal costumam ser

mais profundos e, portanto, mais quentes, tendem a potencializar o processo termoquímico³⁻⁶.

3.1.1 As condições do Pré Sal

Quanto maiores as profundidades oceânicas, maiores são os desafios a serem superados, uma vez que o aumento das distâncias acentua as dificuldades decorrentes das condições físicas e ambientais prevalentes no mar. Como exemplo importante, águas profundas aumentam as pressões da coluna d'água a serem suportadas pelos equipamentos e dutos instalados no solo marinho, exigindo reforços em sua estrutura.

O pré-sal possui condições específicas, como por exemplo, elevados níveis de H₂S, gás tóxico e corrosivo (100 a 2000 ppm), alta salinidade e grandes variações de temperatura ao longo do poço. Diante deste cenário, surgiram alguns desafios tecnológicos⁷⁻¹² que se apresentam para a exploração e o transporte deste petróleo.

Características do processo de exploração de petróleo no sistema pré-sal:

- Altos teores de sais (120.000 ppm)
- Alto teor de CO₂ (10 a 40% v/v)
- Condições severas de processo a altas temperaturas e altas pressões
- Altos níveis de H₂S (100 a 2000 ppm)

As altas proporções de impurezas encontradas em reservatórios de petróleo no mar, tais como o gás sulfídrico (H₂S) e o dióxido de carbono (CO₂), provocam corrosão nos materiais e equipamentos que entram em contato com os hidrocarbonetos extraídos, como “árvores de natal” e *risers*. Estudo recente cita os seguintes problemas de corrosão: corrosão por ácido carbônico, corrosão localizada por sulfetos e cloretos, corrosão em operações de acidificação, corrosão sob tensão e trincas por hidrogênio. No caso do aço empregado nas tubulações e nos revestimentos dentro do poço, os problemas de corrosão são ainda agravados pela falta de dispositivos capazes de realizar funções de monitoramento remoto para a identificação das falhas nos materiais¹.

O dióxido de carbono (CO_2) e o gás sulfídrico (H_2S) existentes nos hidrocarbonetos do pré-sal, e ainda a alta presença de cloreto na água, constituem elementos contaminantes, com potenciais efeitos de corrosão nos materiais fabricados em aço que ficarão expostos aos fluidos produzidos, como a coluna de produção no interior dos poços e os *risers* de aço. Pode ocorrer ainda fadiga nos materiais, no caso do H_2S . Já foi verificado que o uso de produtos químicos inibidores da corrosão não representa, em prazos longos, solução para evitar esse problema nos materiais, razão pela qual nos locais submarinos com alta pressão haverá necessidade da utilização de ligas de metais e aços especiais nos equipamentos. Os resultados dos estudos relativos às especificações dos aços especiais e ligas indicados para as condições ambientais no pré-sal de Santos podem ser encontrados¹¹. Entretanto, na tubulação que transporta o óleo extraído até a superfície, feita de aço carbono, é indicado o uso de inibidores de corrosão, eficiente e ambientalmente amigável.

3.2 O GÁS SULFÍDRICO (H_2S) NO PETRÓLEO

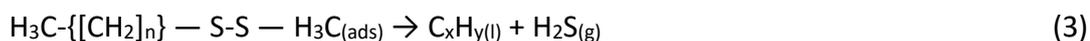
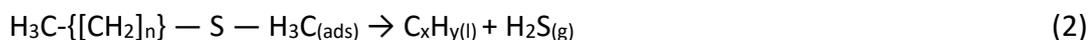
Sulfeto de hidrogênio, ou gás sulfídrico (H_2S), é um gás encontrado na natureza, sendo proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão ou de minérios sulfetados. É originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. A geração natural do H_2S , portanto, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações¹².

Entre os mecanismos descritos na literatura para geração de H_2S nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Esses mecanismos necessitam de uma fonte de enxofre, tal como: sulfato solúvel (SO_4^{2-}) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO_4) ou sulfato de bário (BaSO_4); um mediador como as bactérias ou temperaturas elevadas de sub-superfície e um agente catalisador, cuja presença implicará na taxa da reação de oxirredução.

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a equação (1)¹².



A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos inseridas nas rochas matrizes pode gerar H₂S, conforme mostram as equações (2) e (3)¹²:



O sulfeto de hidrogênio, além de ser corrosivo¹³, possui alta toxidez. A sua redução ou remoção são frequentemente requeridas devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural. Geralmente o H₂S deve ser removido a teores abaixo de 4 ppm para um manuseio seguro, minimizando, assim, a formação de SO₂ durante a combustão. Na indústria petroquímica, os níveis aceitáveis são menores que 1 ppm.

O sulfeto de hidrogênio, devido a sua toxidez, é capaz de irritar os olhos, atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar em questão de minutos. Através da respiração, o H₂S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente, o sistema de proteção oxida o H₂S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Pode ocorrer também a reação com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a concentração de H₂S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H₂S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração e, como conseqüência, ocorre a paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar resultando na morte do indivíduo¹².

Além dos perigos quanto à exposição ocupacional, a presença do H₂S pode causar tanto um aumento quanto redução da taxa de corrosão, dependendo da sua concentração, ocasionando corrosão por *stress cracking* ou *pitting*. A corrosão interna por CO₂ na presença do H₂S representa um problema significativo para refinarias de petróleo e para unidades de tratamento de gás natural. Nos últimos anos o problema tornou-se mais importante à medida que as reservas de petróleo atuais possuem quantidades consideráveis de sulfeto de hidrogênio¹³. A presença do H₂S promove reações químicas, conforme equações (4) e (5), adicionais no seio da solução¹³⁻¹⁵:



3.2.1 Mitigação do H₂S

Existem diversos métodos de remoção de H₂S nas linhas de produção de petróleo^{16,17}. Os mais utilizados são de injeção de produtos químicos, conhecidos como sequestrantes de H₂S. O termo sequestrante de H₂S refere-se a qualquer produto químico que possa reagir com uma ou mais espécies de sulfeto, convertendo-o em produtos inertes ou menos tóxicos^{18,19}. Os produtos utilizados como sequestrantes de H₂S são bastante restritos. A busca por resultados de pesquisa sobre sequestrantes de H₂S mostra poucos trabalhos desenvolvidos sobre esse tema no meio científico. Um bom sequestrante de H₂S deve ter uma alta capacidade de absorção, solubilidade em água (ou em meios orgânicos, a depender do meio), alta taxa de reação, compatibilidade com outros tratamentos químicos, ter um custo economicamente viável e ser menos tóxico possível.

A seleção de um sequestrante ou removedor de H₂S apropriado, combinado com suas aplicações, podem ajudar a alcançar especificações de produtos e ir ao encontro das regulamentações atuais encontradas na indústria petrolífera. Assim como cada aplicação pode ser única, algumas características devem ser consideradas quanto à seleção de um sequestrante de H₂S, como custos, facilidade de manuseio e aplicação, eficiência da reação, seletividade para H₂S e irreversibilidade. Quando selecionado de forma indevida, pode resultar em impactos negativos nas demais cadeias do segmento produtivo.

Na indústria petrolífera, especialmente no processo de exploração e produção de petróleo *offshore*, o local de injeção de sequestrante de H₂S está associado de como o poço é completado¹⁸, ou seja, conforme as facilidades, como por exemplo, umbilicais disponíveis. Os materiais metálicos das linhas (umbilicais) não são manufaturados para serviço em meio ácido (como por exemplo, H₂S). Geralmente apresentam baixo controle de formação de inclusões e impurezas, além de alto limite de escoamento e dureza, o que os tornam suscetíveis à corrosão sob tensão (CST)^{20,21}.

Em linhas de produção *offshore* projetadas ou instaladas com materiais não apropriados para o serviço com H₂S, a única forma de redução deste gás é através da injeção de sequestrantes diretamente no poço. Para isso é realizada a injeção através do sistema de elevação denominado *gas-lift* ou de linha umbilical. Nestes poços em *offshore*, este tratamento químico deve ser injetado o mais profundamente possível¹⁸.

3.2.2 A Triazina como Sequestrante de H₂S

Dentre os sequestrantes de H₂S convencionais, a família das triazinas é usualmente preferida devido a sua eficiência de remoção do gás e custo¹⁷. As triazinas reagem irreversivelmente com o H₂S formando compostos orgânicos sulfurosos²². Triazina provém da reação de uma amina e formaldeído. Aminas como metil amina ou monoetanolamina são utilizadas para obtenção de triazinas solúveis em água. Por outro lado, aminas de maior massa molar, como metoxipropilamina são usadas para produzir versões solúveis em óleo.

A hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina (Figura 2) é a mais utilizada. Usualmente é referida como 1,3,5 triazina ou simplesmente, triazina. Estudos²³ sobre o mecanismo e cinética da reação da triazina com H₂S revelam que somente 2 mols de H₂S (e não três teoricamente possíveis) reagem com este gás. Subsequentemente, há liberação da amina originária, no caso, monoetanolamina (MEA), como subproduto. Estas observações confirmaram as experiências de campo quanto à capacidade de captura, onde a reação evolui apenas até a formação do ditiano, não chegando a formar tritiano.

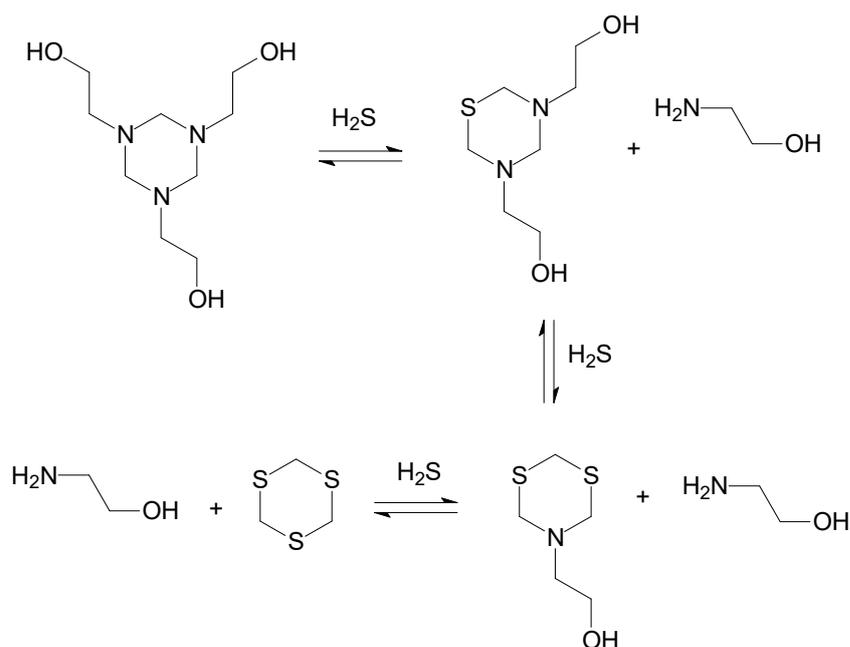


Figura 2. Reação da 1,3,5-triazina com H_2S ²³

Esta amina tende a permanecer no petróleo, alcançando a etapa de refino,^{22,24-28} podendo provocar estabilização das emulsões e prejudicar a eficiência na etapa de dessalgação do petróleo. Além disso, após anos de estudos²⁹ e acompanhamento das operações de controle de corrosão em refinaria, foi evidenciado que estas aminas reagem com cloretos formando um sal corrosivo, que é insolúvel em hidrocarbonetos. Estes alcançam as torres de destilação, com potencial deposição e conseqüente aumento da corrosão. E em uma última instância, o nitrogênio liberado nas águas residuais, impacta negativamente na equalização e vida de microrganismos. Além disto, a triazina, por se tratar de uma molécula nitrogenada, apresenta também impactos ambientais, contribuindo para o aumento de compostos nitrogenados em efluentes.

Investigações recentemente apresentadas mostraram várias reações paralelas que podem ocorrer quando H_2S está em excesso nas reações de mitigação. A ditiazina pode seguir reações adicionais para formar uma ditiazina amorfa (Figura 3) que pode contribuir na deposição em equipamentos.^{22,29} Estas reações indesejadas podem ser evitadas quando aplicados níveis corretos de triazina.

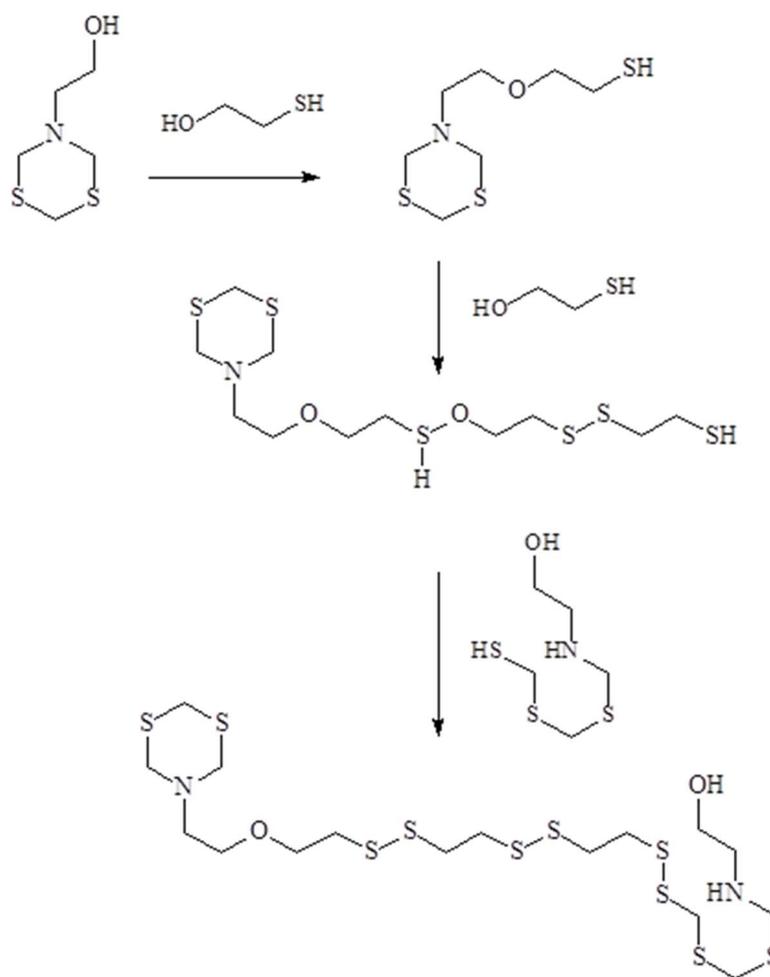


Figura 3. Formação da ditiázina amorfa²².

Recentemente, também foi observado operacionalmente que o petróleo tratado com triazina acarreta no processamento de nafta com teor mais elevado de dissulfeto de carbono (CS₂). Este fato pode ocorrer, pois seus produtos da reação de remoção do H₂S pela triazina, podem se decompor nos fornos da refinaria e formar metil sulfetos ou CS₂, que pode ter impactos deletérios na cadeia subsequente, como o envenenamento de catalisadores durante o processamento dos produtos derivados petróleo tratado.

Triazinas geralmente são mais efetivas a altos níveis de pH, pois a meia vida da triazina é exponencialmente reduzida com a diminuição do pH. Devido às triazinas liberarem aminas que aumentam o pH de um sistema, tem sido visto que o uso de triazinas na produção de óleo pode impactar negativamente na eficiência de inibidores de incrustação pela diminuição da solubilidade de carbonato de cálcio na água produzida,³⁰

que, por sua vez, pode levar a um aumento da necessidade de inibidor de incrustação, a fim de encontrar a inibição desejada.

Diante deste fato, a triazina possui restrição de uso no tratamento em poços de pré-sal, pois, pela sua natureza química, apresenta pH alcalino ($> 9,0$), elevando significativamente o pH no ponto de injeção durante a produção de petróleo e promovendo aumento do potencial de incrustação de sais tipo carbonato de cálcio e bário, provenientes da água de formação produzida pelos poços. Esta incrustação poderá ocorrer ao longo da coluna de produção, linhas e equipamentos “*subsea*” e de superfície.

Portanto, quanto maior o teor de H_2S nos óleos crus, maiores os níveis de tratamento com triazina. Quando isto acontece, os potenciais impactos negativos em *downstream*, como também já mencionado no pré-sal, associados com a triazina, podem encorajar o uso de outros tipos de produtos químicos. Pesquisas em busca de tratamentos químicos eficientes que possam substituir triazinas têm despertado grande interesse^{31,32}.

3.2.3 O Glioxal como Sequestrante de H_2S

Dentre os sequestrantes disponíveis no mercado, uma tecnologia utilizando o glioxal surgiu nos anos 9. Além de não possuir pH alcalino, o glioxal apresenta como vantagem o fato de ser um sequestrante livre de compostos nitrogenados. Além disso, possui ação biocida, não é classificado como tóxico³³ e possui custo competitivo.

Diante da crescente demanda por adequados removedores de H_2S , a indústria de petróleo e gás, institutos de pesquisa e a indústria química, têm demonstrado grande interesse na otimização e desenvolvimento de sistemas de H_2S -eliminação. Glioxal é menos tóxico do que o formaldeído e, portanto, pode ser mais facilmente manipulado, e também está disponível em escala industrial. No entanto, apenas algumas investigações sobre a sua utilização como eliminador de H_2S têm sido relatadas³⁴. A eficiência dos sequestrantes modificados tem sido melhorada através de tamponamento de pH, a formulação de várias emulsões óleo em água (A/O), e através da adição de surfactantes. O sistema de remoção

de H₂S para a redução da fase gasosa pode também ser melhorada através da utilização de glioxal³⁴.

O glioxal é encontrado em solução aquosa, na forma de oligômeros hidratados, como apresentado a seguir, devido à adição nucleofílica. Alguns dos mais importantes derivados hidratados de glioxal formado pela adição nucleofílica em solução aquosa são mostrados abaixo (Figura 4). Estes incluem o monômero etano-1,1,2,2-tetraol (Figura 4.a), o dímero 2-dihidroximetil- (1,3) dioxolano-4,5-trans-diol (Figura 4.b), e os trimeros de bis (dioxolano) (ou seja, 2,2'-bi-1,3-dioxolanil-4,4', 5,5'-tetraol) (Figura 4.c), com ambas as configurações cis e trans. No entanto, a proporção das diferentes estruturas varia com a concentração e pH^{35,36}.

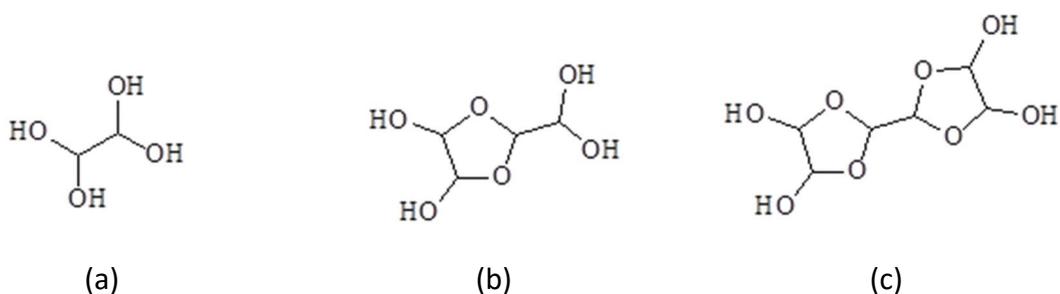


Figura 4. Hidratos de glioxal³⁵.

O glioxal aquoso (solução a 40%) reage com H₂S resultando no *trans, trans*-4,4',5,5'-tetrahidroxi-2,2'-bis(1,3-tioxolano), um sólido cristalino branco, não solúvel em hidrocarboneto, o que é uma característica desejável para aplicação em petróleo. A estrutura deste tioxolano pode ser apresentada na forma de quatro isômeros (I-IV), conforme mostrado na Figura 5³⁵.

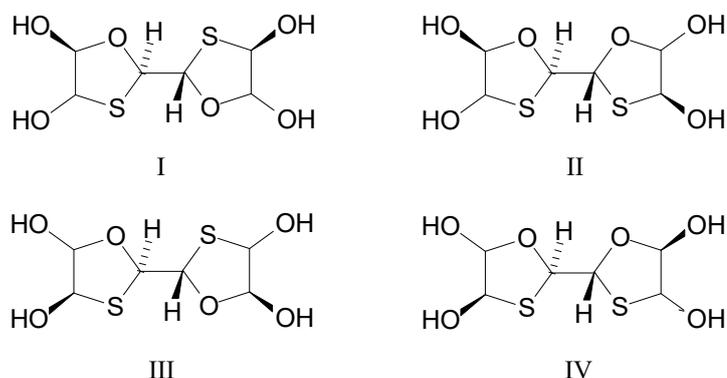


Figura 5. Isômeros do tioxolano³⁵.

O glioxal pode ser utilizado para contornar os problemas de elevação do pH conferidos pelos produtos comerciais à base de triazina. A acidez do glioxal ($\text{pH} \approx 2,5$) é normalmente atribuída à formação de hidratos ou subprodutos na obtenção do glioxal. Estes adutos são, num equilíbrio dinâmico e rápido, submetidos à interconversão. O H_2S pode nucleofilicamente atacar um grupo carbonila do aldeído livre, dissociado da molécula do glioxal, resultando nos produtos tioacetal e hemitioacetal^{36,37}.

O glioxal encontrado no mercado apresenta impurezas, as quais dependem da rota de síntese. É produzido principalmente a partir da oxidação da fase vapor do etilenoglicol com oxigênio, na presença de água. O produto final desta reação resulta em aproximadamente 40% de glioxal em solução. Como subprodutos podem ser encontrados até 5000 ppm de hidroxiacetaldeído, 1500 ppm de 1,2-etanodiol e 1000-2000 ppm de ácidos orgânicos. Se o processo utilizado for a oxidação do acetaldeído com ácido nítrico diluído em meio aquoso, as principais impurezas podem ser: formaldeído livre (até 200 ppm) e ácidos orgânicos. Dentre os ácidos, encontram-se principalmente o ácido fórmico, ácido acético, ácido glioxálico, ácido glicólico, podendo totalizar até 1500 ppm^{38,39}.

Recentes estudos³⁶ quanto à susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável austenítico (AISI 304) em soluções de glioxal, em concentrações (em massa) que variam de 0,1 a 1% em água determinaram o potencial de pite (E_{pit}) e potencial de proteção em +1100 mV e -100 mV, com referência ao eletrodo calomelano saturado (ECS). A presença de glioxal em concentração mais elevada de 1% em água acelera a corrosão. Para a concentração de 0,75% de glioxal em água, foi obtida eficiência de inibição de 58,7%. Valores mais baixos de proteção foram obtidos para a concentração de glioxal de 0,1%, 0,25% e 0,5%.

Atualmente, os testes realizados com glioxal, pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), para aprovação como sequestrante de H_2S no sistema pré-sal, têm apresentado alta corrosividade, possivelmente devido aos ácidos residuais provenientes da síntese do glioxal. Embora seja

um eficiente removedor de gás sulfídrico e possuir boa disponibilidade comercial, seu efeito corrosivo tem inviabilizado o uso para esta aplicação.

3.3 FLUIDO DE COMPLETAÇÃO (*PACKER FLUID*)

Fluidos de completação ou *packer fluids* são líquidos bombeados para região denominada *packer*, ou seja, espaços anulares entre o tubo de revestimento e as paredes da tubulação, desde a boca do poço (anulares) ou para dentro do poço encamisado (Figura 6). Podem ainda ser injetados no anular, entre o tubo de revestimento e o tubo de produção⁴⁰.

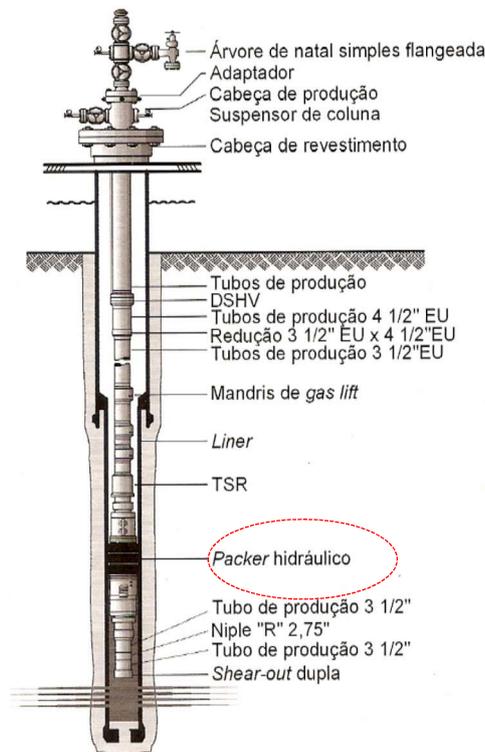


Figura 6. Esquema de localização do *packer fluid* nos poços⁴⁰.

Estes fluidos são usados para gerar pressão eletrostática, diminuindo a pressão diferencial através do elemento de vedação, no poço e no tubo de revestimento, a fim de evitar colapso, além de proteger os metais e elastômeros de corrosão⁴¹. Portanto, este fluido deve conter, entre alguns aditivos químicos, inibidor de corrosão⁴². Com isso, uma tubulação de extração de petróleo deve durar entre 20 e 30 anos, sem interferir na produção.

Dependendo das características do poço, a composição química do *packer fluid* pode variar, de modo que todas as necessidades sejam satisfeitas. O *packer fluid* tradicional é uma solução salina, livre de sólidos, e deve ser compatível com o sistema do reservatório. Outro requisito importante é possuir massa específica capaz de exercer uma pressão hidrostática maior que a pressão estática, bem como viscosidade suficiente para o transporte de detritos até a superfície durante a perfuração ou nas operações de limpeza^{40,41}.

Nos últimos anos foram apresentadas novas alternativas para a formulação deste fluido, como por exemplo, o uso de glicerina de biodiesel em poços profundos e ultra profundos contendo CO₂⁴³. Também são apresentadas composições contendo inibidor de corrosão não carcinogênico, que impede a corrosão de tubos de aço carbono e revestimento exposto ao cloreto de sódio de alta densidade e salmouras de cloreto de cálcio⁴⁴. Muitos outros aditivos podem fazer parte da composição do *packer fluid*⁴⁵, como anticongelantes, controladores de atividades microbiológicas, inibidores de incrustação, além de reguladores de pH e quebradores de emulsão.

Em relação aos fluidos salinos, os cloretos são os mais utilizados porque são soluções eletrolíticas capazes de reduzir o fluxo hidráulico, devido a sua viscosidade, e por estimular um fluxo de água da formação argilosa para o fluido, gerando pressões osmóticas altas quando próximas da saturação. Este fluxo reduz a hidratação e as poro-pressões da formação ao redor do poço, aumentando as tensões efetivas. O NaCl tem uso preferencial por possuir baixo custo, quando comparado com outros sais, além de ser o sal predominante na água do mar. A solução, quando próxima da saturação, possui viscosidade mais elevada e baixa atividade em relação às soluções concentradas de KCl, por exemplo. Esta baixa atividade da água gera pressões osmóticas maiores⁴⁰⁻⁴³.

3.4 O FENÔMENO DA CORROSÃO

Diante do alto teor de cloretos presente no fluido de completação dos poços, e da corrosividade provinda do glioxal, o entendimento do fenômeno da corrosão torna-se extremamente relevante neste estudo.

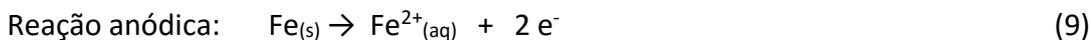
A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Especificamente, a corrosão eletroquímica de metais é caracterizada pela ocorrência de processos de oxirredução na interface metal e meio: a oxidação do metal (reação anódica) e a redução do solvente ou de alguma das espécies presentes no meio (reação catódica), cujo potencial de equilíbrio é maior que o do metal. O valor desta diferença de potencial depende de muitos fatores, como a espécie metálica, o eletrólito, sua concentração, pH, temperatura, grau de aeração e grau de agitação⁴⁶⁻⁴⁹.

3.4.1 Reações Catódicas e Anódicas em Meio Aquoso

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica de seus íons metálicos, há passagem de cátions metálicos para a solução porque a energia livre dos aquoíons é menor do que a energia livre do átomo na rede metálica. Os cátions metálicos ficam alinhados nas proximidades da superfície metálica carregada negativamente, formando uma dupla camada elétrica, semelhante às placas de um capacitor. Através dessa camada surge um campo elétrico que se opõe à passagem dos cátions metálicos para a solução. Quando a diferença de potencial através da dupla camada se iguala à diferença de energia livre entre os átomos da fase metálica e os aquoíons, o sistema entra em equilíbrio, onde a taxa de oxidação do metal (corrente de troca anódica) se iguala à taxa de redução dos aquoíons (corrente de troca catódica). O potencial eletroquímico através da dupla camada é um potencial de equilíbrio e depende do tipo de metal, da concentração da solução e da temperatura⁴⁶⁻⁴⁹.

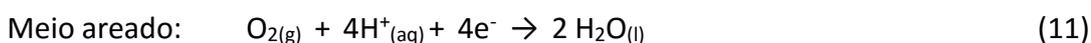
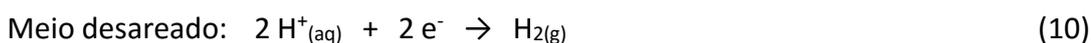
No entanto, quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica que não contém seus íons, ocorre oxidação do metal em regiões anódicas sobre a superfície metálica, e redução do solvente ou de alguma espécie ativa da solução nas regiões catódicas. A diferença de potencial desenvolvido nesse caso não é um potencial de equilíbrio, e sim um potencial misto, denominado Potencial de Corrosão (E_{corr}), porque a reação catódica não é o inverso da reação anódica. No potencial de corrosão flui, através do metal, a corrente de corrosão, onde a taxa de processo anódico, que corresponde à oxidação do metal, é igual à taxa do processo catódico, que corresponde à redução do solvente ou de outra espécie em solução⁴⁶⁻⁴⁹.

No caso específico do ferro, a reação anódica corresponde a sua oxidação a íon ferroso, podendo então ser dissolvido. Já a reação na região catódica vai depender das espécies químicas encontradas no meio (solvente), o respectivo potencial de equilíbrio, assim como do pH⁴⁸. Em meio aquoso, as reações mais prováveis de ocorrer são representadas pelas equações (9) a (13):

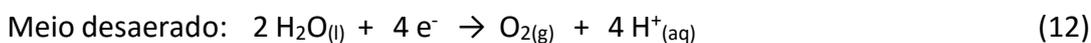


Reações catódicas:

Em meio ácido:



Em meios neutros e alcalinos:



3.4.2 Polarização

Quando um potencial externo, maior que o potencial de corrosão (E_{corr}), é imposto ao sistema formado por um metal imerso em uma solução eletrolítica, haverá o favorecimento do processo anódico, ou seja, de oxidação do metal. Da mesma forma, com

a imposição de potenciais menores que o E_{corr} , haverá o favorecimento dos processos catódicos, que podem constituir, por exemplo, a redução de óxido prévio existente sobre o metal, ou de uma espécie ativa em solução, ou do solvente. Sobrepotencial é o valor de potencial além do E_{corr} , no sentido anódico (η_a) ou catódico (η_c), imposto ao sistema eletroquímico e dado pela equação (14)^{46,49}, onde E é o potencial aplicado ou imposto:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (14)$$

A correlação entre o sobrepotencial aplicado a um metal imerso em uma solução eletrolítica e a resposta em corrente é dada pela equações (15) e (16) de Butler-Volmer:

Para sobrepotenciais anódicos:

$$i_a = i_o \left[\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta_a}{RT} \right] \quad (15)$$

Para sobrepotenciais catódicos:

$$i_c = i_o \left[\exp \frac{(-\alpha)nF\eta_c}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha)nF\eta_c}{RT} \right] \quad (16)$$

Onde i_a ou i_c correspondem à resposta em corrente anódica ou catódica, i_o é a corrente de troca (corrente de corrosão), $(1-\alpha)$ é a fração da barreira de energia de ativação a ser vencida para o processo anódico, e α , para o processo catódico, n é o número de elétrons trocados, F é a constante de Faraday, η_a e η_c são os sobrepotenciais anódico e catódico aplicados (sobrepotenciais de ativação), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A Figura 7 apresenta a forma gráfica da equação de Butler-Volmer, representada no 1º e 3º quadrantes, e com a sobrepolarização catódica rebatida no 4º quadrante.

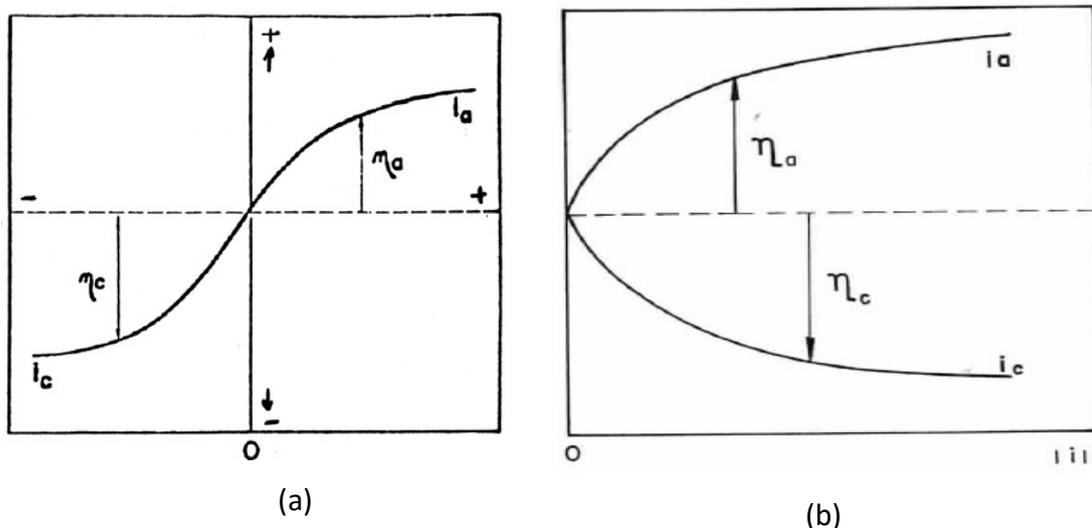


Figura 7. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c): (a) valores relativos; (b) valores absolutos⁴⁶.

Para sobrepotenciais pequenos, de até 50 mV a partir do E_{corr} , a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada para a equação (17):

$$i = \frac{i_o F}{RT} \eta \quad (17)$$

Que, em analogia a lei de Ohm, estabelece uma relação linear entre o sobrepotencial aplicado (η) e a corrente resposta (i).

Para potenciais maiores, a equação de Butler-Volmer adquire as seguintes formas, conforme equações (18) e (19), para processos anódicos e catódicos respectivamente:

$$\ln i_a = \ln i_o + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_a \quad (18)$$

$$\ln i_c = \ln i_o - \frac{(-\alpha)nF\eta_c}{RT} \quad (19)$$

Esta relação linear entre $\ln i$ e η é conhecida como Equação de Tafel, com forma geral pelas equações (20) e (21):

$$\ln i_a = a + b \eta_a \quad (20)$$

$$\ln i_c = a - b \eta_c \quad (21)$$

Onde:

a = constante de Tafel: coeficiente linear da reta de Tafel, e permite determinar experimentalmente i_0 ou a corrente de corrosão.

b = constante de Tafel; coeficiente angular da reta de Tafel, e permite determinar experimentalmente parâmetros cinéticos da transferência de carga.

Para sobrepotenciais muito grandes, a equação de Butler-Volmer perde a validade porque o processo eletroquímico fica limitado pelo transporte de massa em solução: no processo de corrosão, o cátion metálico produzido necessita de água de solvatação para passar para a solução, mas esta rapidamente se esgota na superfície do metal. No processo catódico, a espécie ativa rapidamente se esgota na superfície metálica. Com isso, a corrente anódica ou catódica tende a um valor estacionário, independentemente do sobrepotencial aplicado (sobrepotencial de difusão). Em um processo de corrosão também pode ocorrer a formação de um filme de óxido. Esse filme pode ser originado pela reação entre os cátions metálicos e espécies em solução que ultrapassam o limite de solubilidade nas imediações do metal e precipitam sobre sua superfície. O filme também pode ser originado a partir da adsorção de espécies em solução, ou a própria água e originar uma película passivante. Dessa forma, ocorre uma queda de potencial através da camada disposta sobre o metal e, mesmo com o aumento de sobrepotencial, a corrente resposta do sistema eletroquímico tende a um valor estacionário (sobrepotencial de resistência ou de queda ôhmica)⁴⁶⁻⁴⁹.

3.4.3 A Passivação de Metais

Filmes passivos sobre uma superfície metálica são formados durante a exposição do metal a um ambiente oxidante (como o próprio ar) ou quando mergulhado em um meio aquoso. A origem da teoria da formação do filme passivo nasceu de Michael Faraday, quem no século XIX estudou a superfície do ferro e verificou sua alteração⁵⁰⁻⁵². Metais reativos e suas ligas, largamente utilizados em engenharia, como Fe, Ni, Al, Ti, entre outros, existem

no estado passivado, onde sua superfície está coberta por uma camada fina de um óxido barreira com muitos defeitos (1-3 nm de espessura) e uma camada externa, precipitada a partir da solução, de hidróxido, oxihidróxido ou outro composto, dependendo das condições da interface metal/eletrólito⁵³⁻⁵⁶. A passividade permite a manufatura de máquinas e desenvolvimento de infraestrutura com metais reativos e suas ligas que reagiriam violentamente com oxigênio do ar ou da água, pois confere grande estabilidade cinética ao metal, separando-o do meio corrosivo. Entretanto, o filme de óxido passivo, por apresentar defeitos, não é perfeitamente protetor, podendo ocorrer corrosão de duas formas⁵⁶:

a) Corrosão geral, em que o óxido penetra no interior do metal de modo uniforme enquanto, simultaneamente, os íons metálicos atravessam o filme pelos interstícios ou pelas vacâncias metálicas.

b) Corrosão localizada (pites, corrosão sob tensão, craqueamento, fadiga corrosão, erosão-corrosão), em que a corrosão ocorre em pontos localizados na superfície, em resposta à quebra localizada da passividade e o estabelecimento de células de aeração diferencial, resultando na rápida penetração de um pite ou uma rachadura no substrato metálico.

No caso específico do ferro e do aço carbono, a camada barreira do filme passivante é constituída por um espinélio do tipo $Fe_{3+x}O_{4-y}$, com alta concentração de defeitos na forma de excesso de íons metálicos Fe^{2+} intersticial e vacâncias de íons oxigênio. A camada externa, precipitada a partir da solução na forma de óxido, hidróxido, oxihidróxido ou sal, dependendo das espécies presentes no meio, apresenta defeitos e porosidade^{52,56}.

A ocorrência da passividade pode ser acelerada, com o objetivo de estudar seu mecanismo cinético e composição do filme passivante, através de polarização. Como já discutido, quando o potencial aumenta, a partir do E_{corr} , a corrente aumenta exponencialmente devido à sobrepolarização por ativação. Essa região da curva de polarização, apresentada na Figura 8, corresponde à região ativa, onde o metal se dissolve eletroquimicamente, por oxidação.

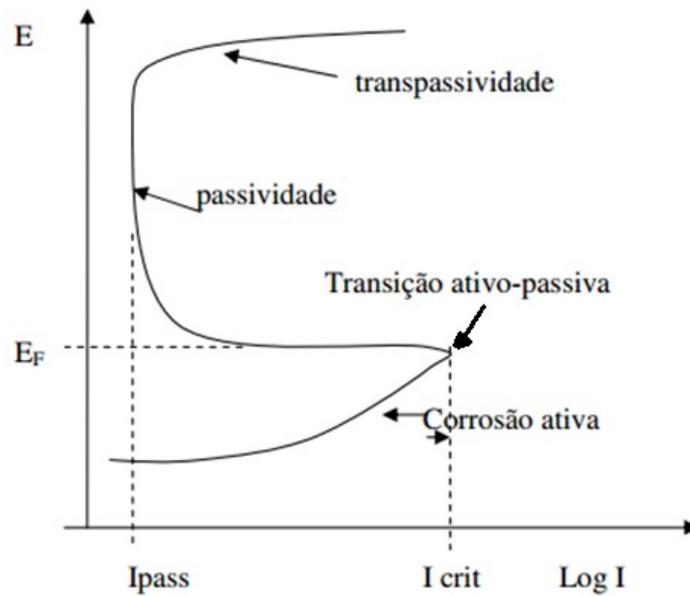


Figura 8. Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica⁴⁶.

A partir de um determinado potencial, a corrente diminui bruscamente, na chamada região de transição ativo-passiva, o que caracteriza o estado passivo, onde a corrente permanece constante em uma grande faixa de potencial. Com o aumento do potencial, a corrente aumenta devido à dissolução transpassiva do óxido ou devido à reação de oxidação da água, formando O_2 , conforme equação (22):



Na região ativo-passiva, a corrente diminui devido à formação de um precursor do filme passivo, provavelmente espécies adsorvidas que levam à nucleação e crescimento de “ilhas” de filme passivo que crescem e coalescem, levando à cobertura total da superfície metálica. Nesse potencial específico, chamado Potencial de Flade (E_F), a corrente cai bruscamente e o metal está passivado.

É importante considerar que o potencial da transição ativo-passiva e a extensão da passividade dependem do pH do meio. Para o Fe e aço carbono, pHs ácidos diminuem a

extensão da zona passiva, enquanto pHs básicos aumentam. Por isso, é instrutivo considerar a termodinâmica do Fe em solução aquosa através de diagramas de equilíbrio Potencial x pH, ou Diagramas de Pourbaix⁵⁴⁻⁵⁶. A Figura 9 apresenta o Diagrama de Pourbaix para o Fe, evidenciando a faixa de pH e de potencial onde o fenômeno termodinamicamente favorecido é a corrosão ou oxidação ativa do Fe, a passivação ou a cobertura da superfície por um filme de óxido protetor que varia em composição em função do pH e do potencial, e a imunidade, onde o metal está sob proteção catódica, isto é, o potencial não favorece sua oxidação para corroer ou para passivar.

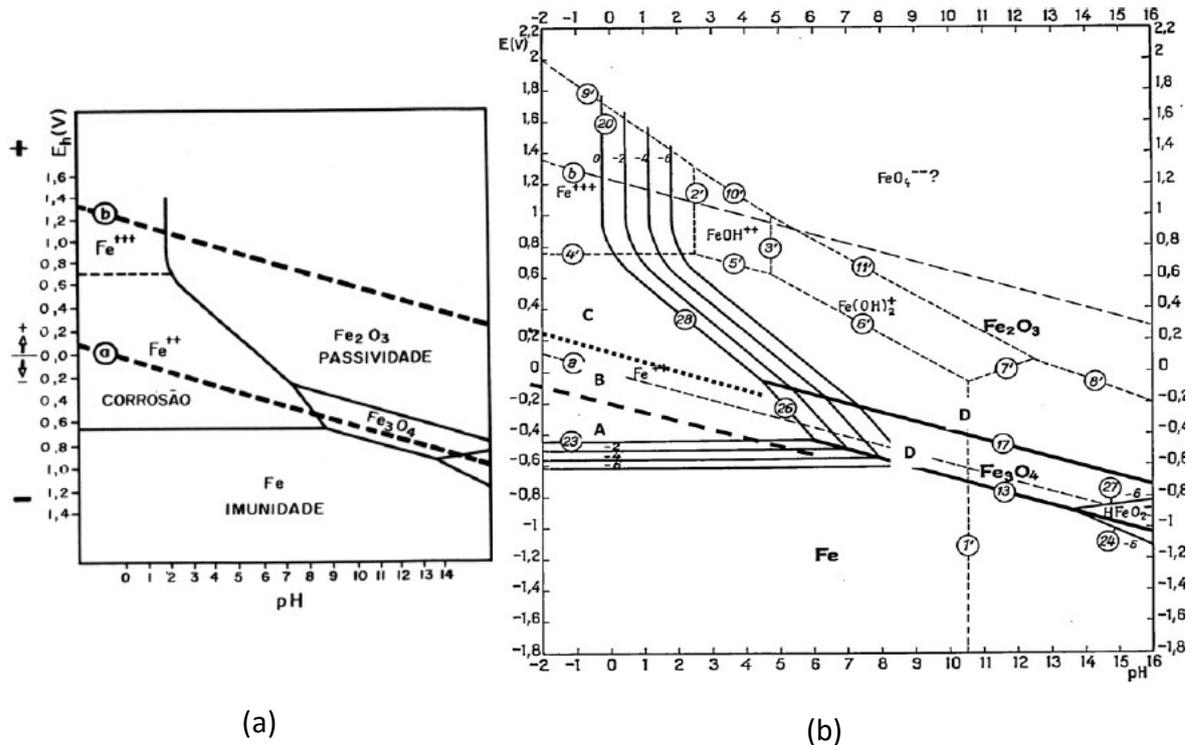


Figura 9. Diagrama de equilíbrio de Pourbaix (Potencial x pH) para o sistema Fe/H₂O a 25 °C: (a) de forma simplificada⁵⁴; (b) de forma mais detalhada⁵⁶.

Conforme já comentando anteriormente, a composição do filme passivo sofre influência direta do ambiente, pois está em constante troca de espécies com o eletrólito e conseqüentemente altera sua composição e espessura. Entre os fatores que influenciam sua composição estão o tipo de ânions no eletrólito, o pH e a temperatura⁵⁰. A presença de certos ânions, como cloreto e sulfato, adsorvidos na superfície ou incorporados no filme passivo são prejudiciais a sua estabilidade e pode levar à quebra local do filme e à iniciação de corrosão por pites⁵⁰.

3.4.4 Corrosão no Aço Carbono AISI 1020

Os aços carbono comuns são ligas de ferro-carbono que apresentam de 0,008 a 2% de carbono. O carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro, mas outros elementos com menores teores (que podem ficar retidos durante o processo de fabricação como o manganês, o silício e o fósforo) participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço. O sistema de classificação mais adotado na prática é o SAE (*Society of Automotive Engineers*) e o AISI (*American Iron and Steel Institute*). Neles, o aço carbono utiliza o grupo “10xx”, onde os últimos dois dígitos representam o conteúdo de carbono do aço. Por exemplo, para o aço carbono AISI 1020, o final 20 indica 0,2% de C (baixo carbono), possuindo geralmente a seguinte composição: 99,31% Fe; 0,18-0,20% C; 0,30-0,40% Mn; 0,04% P; 0,05% S⁵⁷⁻⁵⁹. O aço carbono AISI 1020 possui alta estabilidade térmica e alto ponto de fusão (1515 °C^{57,58}), no entanto, dependendo das condições, é bastante susceptível à corrosão e erosão^{59,60}, mesmo passivado. Por isso, inúmeros trabalhos de investigação quanto ao mecanismo e monitoramento da corrosão via técnicas eletroquímicas e de microscopia têm sido realizados, a fim de possibilitar o uso mais seguro desses materiais⁶⁰⁻⁶³.

Nos últimos anos, devido à preocupação com a utilização de tecnologias mais seguras e adequadas à exploração de reservatórios de petróleo em alto mar (*Off-Shore*), são utilizados materiais mais resistentes à corrosão. No entanto, o aço carbono ainda está presente em grande parte dos equipamentos das plataformas *offshore* e das plantas de processamento devido ao menor custo, de até 5 vezes menor que o aço inoxidável. Diante do contexto do pré-sal⁷⁻¹², os metais são muito susceptíveis à corrosão, devido não somente aos gases ácidos do sistema, como também aos altos teores de H₂S e CO₂, além de íons presentes como cloreto (proveniente da água marinha e *packer fluid*). A corrosividade da água é fortemente alterada devido ao processo de acidificação do reservatório pela formação de H₂S. Embora o CO₂, também presente na produção de óleo, possa provocar corrosão uniforme ou localizada severa nos aços, a corrosão localizada pelo H₂S pode ser ainda mais severa, ocasionando corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS), fragilização pelo hidrogênio e trincamento induzido⁶⁴, sendo mais um motivo importante para realizar sua mitigação (além da principal, que é alta toxidez deste gás).

A corrosão localizada é uma forma típica de corrosão do aço carbono e pode ser classificada por diversas formas, como por exemplo, por pites, corrosão sob tensão, corrosão sob fadiga, corrosão do tipo fresta, erosão-corrosão, corrosão induzida por hidrogênio e craqueamento, entre outras. Na corrosão localizada, as áreas sobre as quais as reações parciais, anódica e catódica, ocorrem são diferentes. Conseqüentemente, a oxidação do metal é concentrada em uma pequena área, enquanto as reações catódicas ocorrem numa área circundante muito maior, resultando na rápida penetração e consequentes danos ao substrato, formando fendas e buracos⁴⁶. A distribuição do potencial entre as áreas anódica e catódica leva à migração de espécies oriundas do ambiente, carregadas negativamente (por exemplo, Cl⁻) que segregam na fenda, enquanto que os íons metálicos liberados dentro da fenda hidrolisam, gerando H⁺ ($M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$). A decorrente alta acidez local “depassiva” o fundo da fenda e mantém uma taxa de dissolução de metal⁴⁶⁻⁴⁸.

3.4.5 Principais agentes corrosivos

3.4.5.1 A ação de cloretos

O ataque por íons cloretos é considerado uma das principais causas da corrosão em tubulações e armações. No Brasil, a sua ocorrência está relacionada, essencialmente, à exposição das estruturas ao ambiente marinho. Os íons cloreto não alteram o pH da água mas interagem com o metal através dos defeitos pontuais do filme passivo do aço, danificando-o localmente e expondo o aço ao meio^{55,56}.

Os ânions cloreto adsorvidos ou incorporados no filme passivo diminuem a estabilidade do filme, podendo levar à iniciação do pite. Três diferentes modelos são frequentemente adotados: adsorção local e solubilização do filme passivo; penetração dos ânions no filme através de suas vacâncias, enfraquecendo a ligação do óxido; e quebra do filme nos defeitos pontuais e deslocamento até a base metálica⁶⁰⁻⁶⁶. A presença de cloreto em uma solução ácida possui ação catalítica, pois geralmente provoca um aumento da corrente anódica na zona ativa e diminui a faixa de potencial da zona passiva por quebra da passividade devido à nucleação e propagação de pites, como apresentado na Figura

10⁴⁶. A iniciação da corrosão por pites ocorre a partir de um potencial crítico, E_{pit} , que é utilizado para avaliar a resistência à corrosão por pite^{46,65}. Quanto maior o E_{pit} , mais resistente é o material à esse tipo de corrosão localizada.

O Fe, em solução aquosa básica de NaCl, sofre corrosão acentuada por formação de $FeCl_3$ solúvel em água, que hidrolisa formando H_3O^+ e Cl^- , resultando então no $Fe(OH)_2Cl$ (cloreto básico de ferro) insolúvel⁶⁵. A observação in situ da superfície de aço carbono submetida à corrosão localizada devido ao ataque de cloreto foi realizada⁶⁶ através do uso de uma sonda acoplada à microscopia de varredura eletrônica e mapeamento da concentração de cloreto. Esta investigação analisou com precisão a morfologia da superfície, bem como a localização interfacial mais provável dos íons cloretos. O resultado indicou a presença de micropites metaestáveis, com ocorrência de forma aleatória mesmo em potencial de circuito aberto. O número e tamanho de micropites ativos sofreram alteração com tempo de imersão. Alguns micropites perderam a sua atividade enquanto outros coalesceram para formar cavidades de corrosão visíveis, cobertos de produtos de corrosão amarelo-castanho.

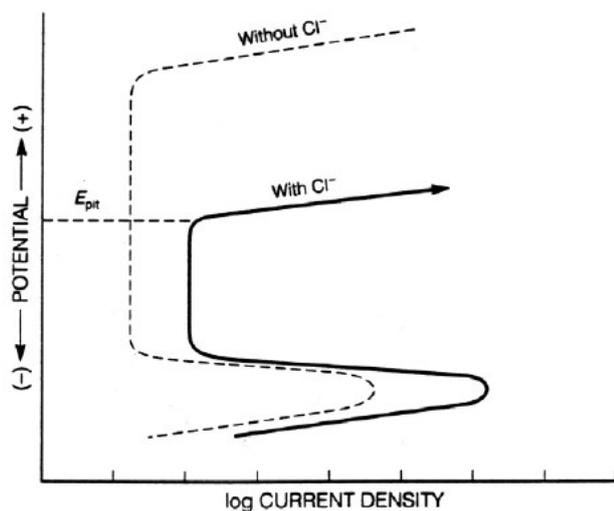
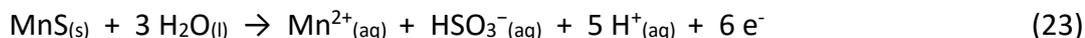


Figura 10. Curva de polarização ilustrativa quanto à ação catalítica dos íons Cl^- em relação ao potencial crítico de pite⁴⁶.

Também foi observada a presença de S e Mn acumulados nos sítios de corrosão. Além disso, o cloreto ficou concentrado nas mesmas áreas, indicando que as inclusões de MnS sobre o aço são os locais mais ativos para a adsorção de íons de cloretos e a iniciação

da corrosão por pites. A partir dessas observações, foi proposto que os pites iniciam nas inclusões de MnS, através das seguintes possíveis reações, de acordo com as equações (23-25)⁶⁶:



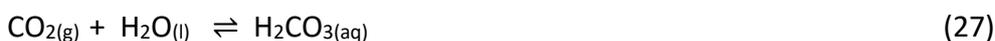
Em conformidade, esta dissolução é geralmente acompanhada por uma queda local do pH em torno das inclusões de MnS. A redução local do pH e o aumento da concentração de cloreto levam à nucleação e formação de células de corrosão ocluídas, de modo que H^+ , Cl^- e HSO_3^- ficam acumulados dentro do pite.

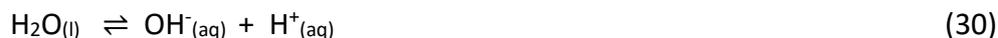
3.4.5.2 A ação de gás CO_2

Na indústria petroleira, a injeção de CO_2 é frequentemente usada na recuperação do óleo⁶⁷⁻⁷⁰. A água utilizada no processo também contém CO_2 , sendo então reciclada e reutilizada. Além disso, em águas ultra profundas, o teor de CO_2 alcança níveis elevadíssimos (10 a 40% v/v), conforme já mencionado.

O gás CO_2 livre de umidade é considerado corrosivo a temperaturas normais de transporte em sistema de produção de óleo e gás. Porém, quando o CO_2 é dissolvido na água, ocorre a formação de ácido carbônico (H_2CO_3) na fase aquosa, que ioniza e, em contato com uma superfície metálica, provoca corrosão eletroquímica acompanhada pela geração de incrustação inorgânica de FeCO_3 . O depósito de FeCO_3 pode ser protetor ou não, dependendo das condições de campo. As reações químicas envolvidas são exibidas através das equações⁴⁸:

a) Reações que ocorrem no seio da solução, equações (26-30):





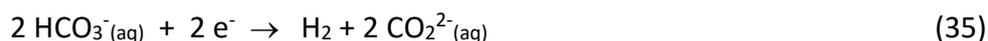
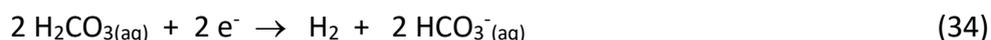
b) Transferência de massa das espécies corrosivas para a superfície do aço, equações

(31) a (33):



c) Reações eletroquímicas na superfície do aço, do tipo catódicas e anódicas:

Reações catódicas, equações (34) a (36):



Reação anódica, equação (37):



d) Transporte dos produtos de corrosão para o seio da solução é representado pelas equações (38) e (39):



Quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} ultrapassa o limite de solubilidade na solução aquosa, ocorre a precipitação de carbonato de ferro (FeCO_3), mantendo a concentração de equilíbrio da solução⁷¹⁻⁷³:



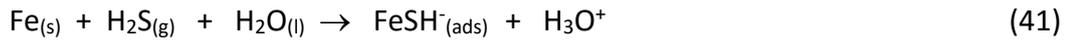
Trabalho recente⁷⁴ estudou o mecanismo de formação da camada de carbonato de ferro, medindo a taxa de corrosão do aço API X65 exposto à solução aquosa de NaCl (a 1% em massa) purgado com CO₂ a 2 atm, pH 6,6 e 80 °C em condições de fluxo turbulento, via técnicas eletroquímicas. As superfícies e seções transversais das amostras foram caracterizadas por meio de microscopia de varredura eletrônica (MEV) e análise de dispersão de energia por raios X (EDS). Os resultados confirmaram a nucleação e o crescimento da camada de carbonato de ferro, levando à queda da taxa de corrosão. A análise de superfície comprovou a presença de uma camada densa e uniforme de FeCO₃ de aproximadamente 20 µm de espessura após 120 horas em condições de fluxo turbulento.

De um modo geral, o tipo da corrosão por CO₂ varia de acordo com as condições ambientais específicas, sendo a temperatura e a pressão de CO₂ os fatores externos mais importantes. Além disso, em se tratando de águas profundas, além das altas concentrações de gases (CO₂ a H₂S), a presença de cloretos da água de injeção e dos fluidos de completação, constituem um cenário mais crítico à corrosão⁷⁵⁻⁷⁷.

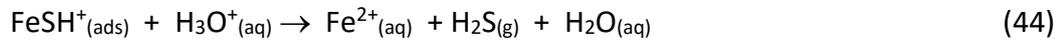
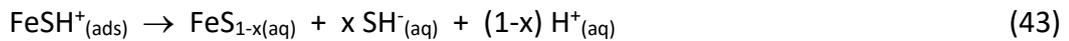
3.4.5.3 A Ação de H₂S

A corrosão em meio contendo H₂S é investigada com limitações devido à toxidez do gás e à relevância das reações, de difícil controle. A corrosão por pites, craqueamento e crevice e a permeação de hidrogênio foram estudadas em aço carbono^{78,79}, bem como as principais características dos produtos de corrosão⁸⁰. A corrosão por H₂S inicia na região intergranular do aço, devido à dissolução preferencial próxima a esta região, havendo formação de FeS na forma de tetragonal e cúbica, como produto de corrosão primário e secundário, respectivamente⁸¹.

Baseado em pesquisas e resultados encontrados^{75,81,82} através das técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e análise de dispersão de energia por raios X (EDS), o mecanismo mais provável de formação e de dissolução dos produtos de corrosão do aço carbono em soluções contendo H₂S com diferentes concentrações de HCl pode ser descrito pelas equações (41) e (42):



Onde o subscrito “ads” respresenta a adsorção na superfície do aço carbono. A espécie FeSH^+_{ads} na superfície do aço pode ser incorporada diretamente na camada de óxido externa do aço, de acordo com a equação (42), ou ser hidrolisado, resultando no Fe^{2+} e levando à oxidação dissolutiva do metal base devido à acidificação localizada, segundo as equações (43) e (44):



3.5 ASPECTOS IMPORTANTES DE INIBIDORES DE CORROSÃO

A prevenção da corrosão é questão indispensável para aplicação industrial de aço carbono, em termos de segurança operacional dos equipamentos e dutos, bem como por questões econômicas quando à necessidade de reposição de peças metálicas. Dentre numerosas medidas para a prevenção da corrosão, os inibidores de corrosão apresentam vantagens econômicas, alta eficiência, facilidade no manuseio e versatilidade de aplicação⁴⁷.

Os inibidores de corrosão são usualmente classificados em inorgânicos e orgânicos e, com base em conceitos eletroquímicos, em catódicos, anódicos e de adsorção. Os inibidores catódicos fornecem íons metálicos que reagem com a hidroxila existente no meio, resultando em compostos insolúveis, que dificultam a difusão do oxigênio e a migração iônica, resultando em uma acentuada polarização catódica, claramente observável nas curvas de polarização. Os principais exemplos de inibidores catódicos são os sulfatos de zinco, sulfatos de magnésio e sulfatos de níquel, cujos cátions formam com as hidroxilas, OH^- , hidróxidos insolúveis que recobrem a superfície^{47,83}. Os inibidores anódicos atuam retardando ou impedindo as reações anódicas, geralmente através da reação com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando a formação de um

filme aderente e insolúvel na superfície do metal, o que leva à polarização anódica. Os inibidores anódicos mais conhecidos são os cromatos (tóxicos) e os nitritos⁴⁷.

Os inibidores de adsorção incluem compostos que se adsorvem indistintamente sobre a superfície do metal, formando um filme que constitui uma barreira física ao meio corrosivo, ou polarizando os processos anódicos e os catódicos, ou seja, provocam tanto a polarização das reações de oxidação quanto às de redução sobre a superfície metálica. A eficiência da inibição depende da solubilidade do inibidor no meio e da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento das propriedades físicas e químicas do composto utilizado como inibidor e também o mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido^{56,84,85}.

Neste grupo estão incluídas as substâncias orgânicas com grupos fortemente polares. Tipicamente os inibidores orgânicos de adsorção possuem um grupo funcional que se adsorve na superfície do metal, geralmente átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, entre outros. Este grupo funcional possui átomos que podem doar elétrons para os orbitais "d" desocupados do metal localizados na superfície ou em locais de adsorção na superfície do óxido passivante, formando ligações covalentes coordenadas. O mecanismo de adsorção também pode ocorrer quando o heteroátomo aceita elétrons do orbital "p" do metal base, usando seus orbitais antiligantes, e ainda, por interação entre os elétrons π (da parte orgânica da molécula) e a superfície metálica, conforme ilustrado pela Figura 11, através do exemplo do inibidor de corrosão à base de indol^{86,87}.

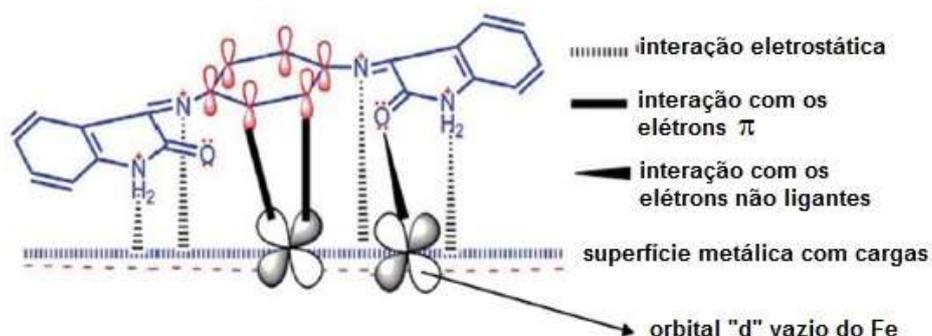


Figura 11. Mecanismo de adsorção proposto para a formação de filme de um indol sobre a superfície do aço carbono⁸⁷.

A grande maioria dos estudos de inibidores é centrada na inibição da corrosão de ferro e de aço de carbono, em meio ácido, presumivelmente por causa da grande utilização destes materiais em sistemas industriais e de infraestrutura. Muitos estudos assumem que o inibidor interage diretamente com a superfície metálica. Entretanto, a formação espontânea de um óxido passivante sobre a superfície de um metal ativo a partir da sua reação com oxigênio do ar ou da água indica que a adsorção do inibidor não ocorre sobre o metal nu, mas sim sobre a superfície do óxido. Ainda no caso de dissolução ativa do metal, sua superfície pode estar coberta por uma monocamada de oxigênio adsorvida ou outra espécie, como OH_{ads} , H_{ads} , Cl_{ads} . Por isso, é preciso estudar a interação do inibidor com a película de óxido ou com a espécie adsorvida, pois o mecanismo de adsorção pode ser substancialmente diferente daquele para a adsorção do inibidor sobre o metal sem passivação. Duas questões são importantes para o desenvolvimento de novos inibidores para a corrosão geral e localizada^{56,88-90}:

- Garantir uma mudança suficientemente grande na energia padrão de Gibbs, através da adsorção (geralmente quimissorção) do heteroátomo da molécula de inibidor na vacância de oxigênio ou na superfície de metal depassivado;
- Possuir capacidade de auto-deposição organizada, formando um mono (ou multi) camada, de espessura e densidade suficientes, que dificulte a passagem (de elétrons e de íons) entre a superfície do metal e o meio.

No desenvolvimento de novos inibidores de corrosão orgânicos, duas das mais importantes propriedades que a espécie orgânica deve apresentar são sua hidrofobicidade e sua hidrofiliçidade, porque elas determinam a tendência à formação de micelas em meios que são tipicamente encontrados na produção de petróleo ou gás. Esses inibidores são geralmente moléculas orgânicas tendo uma cauda de hidrocarboneto, portanto hidrofóbica, ligada a um grupo com heteroátomo de caráter hidrofílico. O conhecimento das condições do meio corrosivo (água, óleo, gás, pH, espécies corrosivas) são dados de entrada indispensáveis no desenvolvimento de um inibidor de corrosão efetivo pois, a partir destes dados, é delineado uma molécula com um balanço ideal entre as propriedades de hidrofobicidade e de hidrofiliçidade, já que estas determinam a solubilidade (ou dispersibilidade) no meio, e a tendência preferencial da formação da camada de molécula

do inibidor⁵⁶. A estrutura molecular, em termos destas propriedades, influencia diretamente a concentração efetiva do inibidor. A eficiência aumenta proporcionalmente com a dosagem e atinge um valor limite máximo. A partir deste ponto pode ocorrer um antagonismo, no qual, com uma dosagem maior, a efetividade decresce. Este fato pode ser explicado, pois com o excesso de moléculas, ao invés de monocamadas, há formação de bicamadas ou até mesmo micelas ou micelas inversas (bicamada micelar), como mostra a Figura 12, provocando desorção do inibidor aderido à superfície do metal, reduzindo o controle da corrosão^{56,91}.

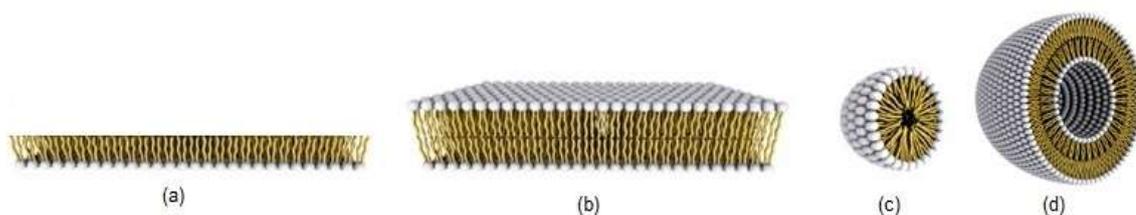


Figura 12. Modelos de formas de interação das moléculas de inibidor: (a) em monocamada; (b) em bicamadas; (c) em forma de micelas; (d) em bicamada micelar⁵⁶.

O grau de hidrofobicidade é consequência do tamanho e da configuração da cadeia carbônica que compõe a cauda da molécula do inibidor. A interação intermolecular de Van der Waals entre estas cadeias de hidrocarboneto é responsável pela ordenação e aproximação da estrutura na formação das monocamadas^{56,84,85}. A presença de grupos funcionais na molécula que resulta na hidrofiliabilidade da molécula, além de inferir capacidade de ancoragem à superfície, também contribui nas propriedades físicas e químicas da superfície modificada, e em especial, na cinética da formação do filme, de forma que as perdas por corrosão não cheguem a ficar em escala visível⁵⁶.

Recente estudo⁹¹ da ação sinérgica de cisteína e imidazolina sobre a corrosão do ferro, em solução de cloreto de sódio, saturada com CO₂, é um exemplo prático em relação à importância das propriedades de hidrofobicidade/hidrofiliabilidade, bem como, do tipo do heteroátomo. Nesta investigação via medidas de impedância eletroquímica, foi obtida uma resistência à polarização muito maior do que os respectivos valores obtidos para as moléculas em ação individual. A partir da análise de raio X, também foi evidenciado que as moléculas de cisteína são adsorvidas na superfície do metal rapidamente, formando um

filme prévio de caráter mais hidrofílico, e subsequentemente as moléculas de imidazolina, de menor mobilidade, se adsorvem entre os espaços vazios ou sobre o filme prévio, formando um filme compacto e mais hidrofóbico, dificultando a difusão das espécies corrosivas como cloreto. A particularidade de mecanismo de ação destes compostos orgânicos se deve, além do tamanho da cadeia, principalmente aos heteroátomos: o átomo de S tem 2 pares de elétrons livres, enquanto que o átomo de N possui somente um par e, além disso, o S é menos eletronegativo que N. Conseqüentemente, os átomos de S são mais doadores de elétrons aos átomos de Fe, para a formação da ligação covalente, que os átomos de N.

Pesquisas para o controle da corrosão provocada por meios salinos e meios ácidos têm sido conduzidas através do projeto de moléculas nitrogenadas^{86,88,92}. Na aplicação em poços de petróleo, imidazolinas e aminas quaternárias são consideradas bons inibidores de corrosão^{82,93,94,95}. Estes inibidores exibem inibição à corrosão por H₂S e CO₂ pela formação de filme na superfície do metal, sendo desorvidos muito lentamente⁹³⁻⁹⁶.

O uso de compostos químicos em uma variedade de aplicações tem sido também condicionado por preocupações ambientais e de saúde. Em conformidade, durante os últimos anos, os requisitos industriais para compostos químicos não se referem apenas a sua eficácia, mas também à segurança. Diante deste cenário, vários estudos têm focado no desenvolvimento de inibidores de corrosão ecologicamente amigáveis, não-tóxicos, livre de cromatos e metais pesados⁹⁷⁻⁹⁹. Muitas pesquisas têm empregado extratos de plantas¹⁰⁰⁻¹⁰² inclusive para meios ácidos¹⁰⁰. Derivados do tipo taninos, alcaloides, derivados nitrogenados, ácidos de origem natural^{103,104}, carboidratos e proteínas¹⁰⁵, assim como seus produtos de hidrólise, foram avaliados como possíveis inibidores para o controle da corrosão de metais em meio ácidos, bem como meios salinos.

3.5.1 Inibidores de Corrosão à base de Fósforo

Produtos derivados de fósforo, em especial fosfatos e fosfonatos (Figura 13) representam um considerável desafio e grande interesse no campo de remediação ambiental¹⁰⁶⁻¹¹⁰. Além disso, na área de mitigação da corrosão, se comparado com

compostos baseados em nitrogênio, os fosfocompostos tem apresentado maior efetividade¹¹¹.

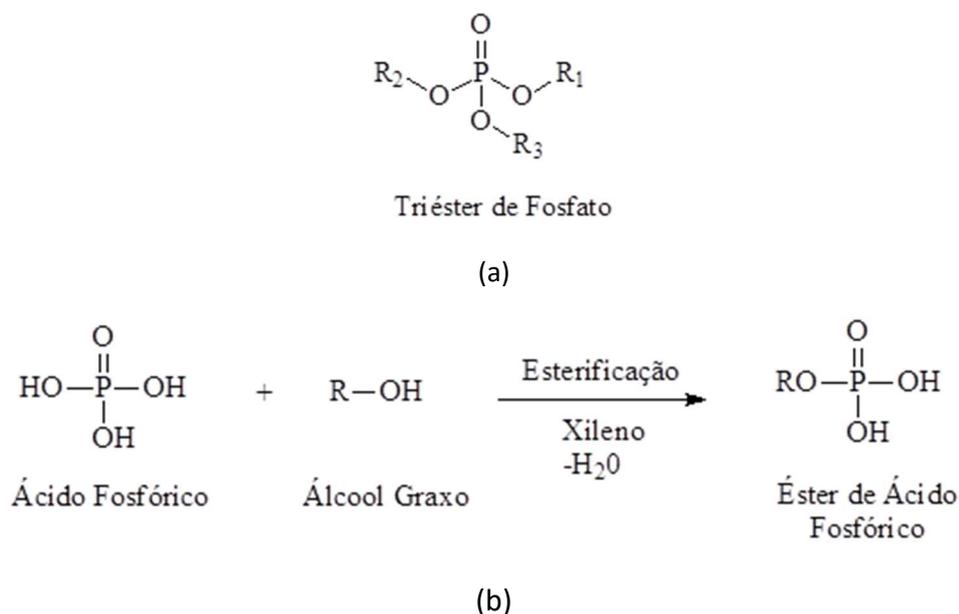


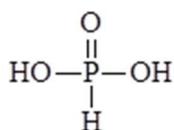
Figura 13. (a) Estruturas de uma triéster de fosfato; (b) exemplo de reação de obtenção de éster de ácido fosfórico (organo-fosfatos)¹¹³.

Os ésteres de fosfato são resultantes de reações de compostos orgânicos e ácido fosfórico (Figuras 13a e 13.b), nos quais uma molécula de fosfato pode apresentar até três substituições através dos hidrogênios ionizáveis (Figura 13a). Eles são ambientalmente degradáveis e possuem numerosas aplicações industriais devido a sua estabilidade, especialmente na presença de oxigênio^{112,113}. Devido às características inerentes a sua reatividade, variações de éster de fosfatos podem ser usados como inibidores de corrosão formadores de filme na indústria de óleo e gás^{114,115}.

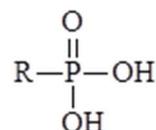
Para a compreensão dos mecanismos de adsorção dos inibidores de corrosão à base de organofosfatos, foram realizadas investigações¹¹⁶⁻¹¹⁷ sobre as interações de ésteres de fosfato de (trialquil ou triaril fosfatos) com a superfície metálica, utilizando técnicas de análises de superfície¹¹⁶. Foi verificado que fosfato de tricresil forma uma película de multicamada sobre o aço, atuando como controlador da difusão do ferro. Também foi observado que os organofosfatos reagem muito mais rapidamente com os óxidos do ferro passivado do que a superfície limpa¹¹⁶.

Novos inibidores de corrosão orgânicos biodegradáveis à base de fosfato, para aplicação em meios ácidos, foram propostos a partir da reação de álcoois graxos¹¹⁸ e ácido fosfórico, com subsequente neutralização com NaOH. Para esse tipo de inibidor foi proposto um mecanismo de adsorção com três formas de interações simultâneas: interação eletrostática (adsorção física) entre a carga negativa da cabeça aniônica da molécula (grupo fosfato) e a superfície de aço carbono carregada positivamente e também interação eletrostática entre o contraíon Na⁺ e a superfície de aço carbono carregada negativamente; interação química (quimissorção) entre os elétrons π (doador-receptor) dos átomos P e O e os orbitais “d” vazios da superfície dos átomos de ferro (inibição anódica) e, por fim, interação por meio da contribuição das cadeias alifáticas hidrofóbicas, que impediram a difusão das moléculas de água e dos íons da solução corrosiva, até a superfície metálica. Além disso, os resultados mostraram que, quanto maior o tamanho molar da cadeia hidrofóbica, na ordem C18 > C16 > C12 > C8, mais eficiente foi a atuação do inibidor.

Outra classe de compostos que apresentam potencial na ação de proteção contra a corrosão são os organocompostos derivados da reação com ácido fosforoso (Figura 14a), como por exemplo os fosfonatos R-PO(OH)₂, na forma ácida ou como ésteres (Figura 14b)^{85,119-122}. Recentemente, moléculas à base de ácido tetrafosfônico foram testadas em solução de NaCl 3% em massa, e reduziram a susceptibilidade do aço carbono à corrosão localizada¹²³. A ação inibidora foi promovida pela adsorção dos sais de ácidos fosfonocarboxílicos (monofosfonatos) à superfície do aço carbono, levando à formação de um filme protetor aderente ao metal que atua como uma barreira ao ataque dos íons cloretos, conforme evidenciado em outros trabalhos¹²⁴⁻¹²⁷.



(c)



(d)

Figura 14. (a) Ácido fosforoso; (b) estrutura típica de derivado orgânico de ácido fosfônico¹²¹.

Conforme mencionado anteriormente, um importante aspecto que deve ser levado em consideração quando do projeto de uma molécula orgânica inibidora da corrosão é o tamanho da cadeia hidrofóbica. Estudos^{85,118} mostram que, quanto maior o número de carbonos (até um determinado limite), mais forte é a interação entre as moléculas orgânicas e menor a capacitância da interface metal/meio, separados pelo filme de óxido passivante estabilizado pelas moléculas de inibidor. Investigações quanto à influência do tamanho da cadeia carbônica e da intensidade do grupo funcional foram conduzidas com uma série de moléculas de ácido alcano-monofosfônico ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$; $n=6, 7, 8$ e 10), bem como, do α,ω -ácido difosfônico ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{H}$; $n=7, 8$ e 9). A principal diferença encontrada foi que os monofosfonatos são capazes de formar uma monocamada hidrofóbica, enquanto que o difosfonato formaram uma fina camada multimolecular, devido às interações intermoleculares entre grupos fosfonatos. No entanto, não foi observada uma variação significativa da eficiência de inibição relacionada ao número de carbonos da cauda hidrofóbica⁸⁵.

O uso de derivados de sais ácido fosfônico, não tóxicos, também foi pesquisado, em combinação outros produtos, na inibição da corrosão¹²⁸, em meio salino e pH alcalino. Na presença do inibidor, foi observada uma diminuição significativa da densidade de corrente anódica na zona ativa de potenciais durante a polarização anódica e, em maiores dosagens, houve o aparecimento de um *plateau* de passividade. No entanto, estas dosagens não foram suficientes para controlar a corrosão localizada por pites. A análise da superfície evidenciou uma fina camada de óxido e a adesão de moléculas do inibidor.

Em países árabes, a dessalinização da água do mar tem sido a única alternativa para resolver problemas de abastecimento local, mas o processo resulta na corrosão dos equipamentos utilizados. Para isso, pesquisadores investigaram a ação de inibidores à base de ácido fosfonobutanotricarboxílico (TBTC), que também possuem ação inibidora de incrustações inorgânicas, realizando estudos com variação do pH e temperatura do meio salino. Foi observado que, à temperatura ambiente e pH neutro, a resistência à polarização (R_p) é alta, mas diminui com a diminuição do pH e com o aumento da temperatura devido à solubilização do filme de óxido e da exposição direta do metal base ao meio corrosivo¹²⁷.

Estudos de controle da corrosão em condições extremas foram realizados através do uso de compostos de poli-isobutileno succínico funcionalizados com ésteres de fosfato e derivados de óxido¹²⁹. Experimentos realizados em altas temperaturas, a fim de simular condições de uma coluna de destilação de petróleo, mostraram que houve controle da corrosão por ácido naftênico pela estabilização do filme de óxido pelo inibidor, na faixa de temperatura entre 350 e 450 °C.

A presente revisão mostra que, para o projeto de novos inibidores orgânicos, não tóxicos e ambientalmente amigáveis, para serem utilizados em sistemas de produção de petróleo, a natureza hidrofóbica/hidrofílica é um fator muito importante em sua habilidade e eficiência em inibir a corrosão metálica e, particularmente, do ferro e do aço carbono. Também mostra que deve ser dada atenção ao estado da superfície metálica exposta ao meio corrosivo, particularmente com respeito à presença de filmes de óxidos ou mesmo de espécies adsorvidas presentes, em função do pH e da composição do meio. Nesse sentido, o mecanismo de adsorção e de atuação do inibidor será bem diferente daquele em uma superfície metálica livre de qualquer outra espécie química. Na presença de um filme barreira, a adsorção do inibidor ocorrerá via sítios de adsorção na interface camada barreira/solução, através de vacâncias de oxigênio. Portanto, para aumentar a eficiência de adsorção e proteção, o inibidor proposto deve ter uma parte hidrofílica com grupos funcionais contendo oxigênio para fixação nessas vacâncias. Também deve possuir uma cadeia carbônica hidrofóbica para dificultar a difusão da solução aquosa contendo íons agressivos, cujo tamanho deve ser longo o suficiente para aumentar a adsorção física, mas até um limite que não conduza a sua insolubilidade, ou à formação de micelas, desencorajando a adsorção do inibidor.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020

A seguir é apresentada a parte experimental da avaliação da suscetibilidade à corrosão do aço AISI 1020 em solução de *packer fluid* e glioxal, em condições com ou sem inibidor de corrosão.

4.1.1 Soluções Utilizadas

4.1.1.1 Preparação do *Packer Fluid*

O preparo da solução de *packer fluid* foi baseado na metodologia Petrobras¹³⁰. A densidade desejada de 1,15 g/cm³ foi alcançada dissolvendo 242 g de NaCl P.A. (Nuclear) em 750 g de água deionizada. Foram adicionados 4,3 g de desemulssificante comercial (Dorf SR 1129, Dorf Ketal) à solução. O pH foi corrigido com solução de NaOH (25%) até uma faixa entre 8-9. Para alguns testes, foram adicionados 2,6 g do inibidor de corrosão comercial (ACP 85-Henkel), atingindo a densidade final de 1,186 g/cm³ (9,9 ppg) e o pH 8 a 9, como recomendado para o fluido de completação.

4.1.1.2 Glioxal Comercial

O glioxal grau comercial utilizado (BASF) está na forma de uma solução aquosa, apresentando concentração de 39,5-40,5%, pH 2,0-3,5 e densidade (a 20°C) 1,27 g/cm³.

4.1.1.3 Glioxal Purificado

O glioxal purificado foi obtido a partir do comercial, através da passagem em coluna com resina aniônica fraca (EDEP 10, Uralchimplas), de tamanho de partícula 0,4-2,0 mm, baseada em polietileno, poliamida e epicloridrina¹³². Primeiramente, a resina foi mergulhada em uma solução de NaOH (25%) durante 10 horas, a fim de ionizar os grupos hidroxila. Após este período, o sistema foi filtrado e lavado com água deionizada, até

retirada total do excesso de alcalinidade. A regeneração da resina foi feita através do uso de solução de NaOH 10%.

O glioxal comercial foi passado a uma velocidade média de 5,5 mL/min, por no mínimo três vezes pela coluna (diâmetro 10 mm, altura 500 mm) constituída de uma camada de resina de aproximadamente 150 mm. A purificação do glioxal pode ser verificada através da medição do pH (5,0-5,5).

4.1.1.4 Inibidor de Corrosão à Base de Poliol Fosfato

O poliol fosfato foi sintetizado no laboratório de pesquisa de acordo com o procedimento descrito anteriormente¹³². A reação de fosfatação foi realizada utilizando poliol derivado de óleo de soja, seguido de purificação por extração líquido-líquido por meio de éter dietílico e água numa proporção de 1:1. A fase orgânica foi separada e seca em sulfato de sódio anidro e o éter foi removido sob vácuo.

A caracterização foi feita via índice de acidez e teor de hidroxila. Os resultados obtidos para ambas as amostras quanto às análises de o índice de acidez, teor de hidroxila e teor de fósforo são apresentados na Tabela 1. As análises por cromatografia de permeação de gel (GPC) foram realizadas em um equipamento Viscotek modelo TDA302¹³² e os resultados indicaram a presença de moléculas com menor peso molar, encontradas em cerca de 350 g.mol⁻¹.

Tabela 1: Caracterização das amostras de poliol fosfato sintetizadas:

Poliol Fosfato	Índice de acidez (mg KOH/g)	Teor de Hidroxila (mg KOH/g)
2,5% H ₃ PO ₄	30,87	145,68
10% H ₃ PO ₄	124,68	53,7

A fim de tornar o novo inibidor compatível com o sistema de alta salinidade (fluido compressor), foi necessário modificar o poliol sintetizado por meio da sua neutralização até atingir um pH ligeiramente alcalino (pH 8,2). Para isso, 2,0244 g de poliol fosfatado

foram dissolvidos em 25 mL de solução de éter e etanol (2: 1, v/v). A solução foi titulada com NaOH 0,01 mol L⁻¹ usando fenolftaleína (alcoólica) a 1% como indicador até atingir a primeira alteração de cor para neutralização e obtenção de um produto solúvel em fluido compressor. A Figura 15 ilustra uma possível estrutura para o fosfato de poliálcool fosfato obtido.

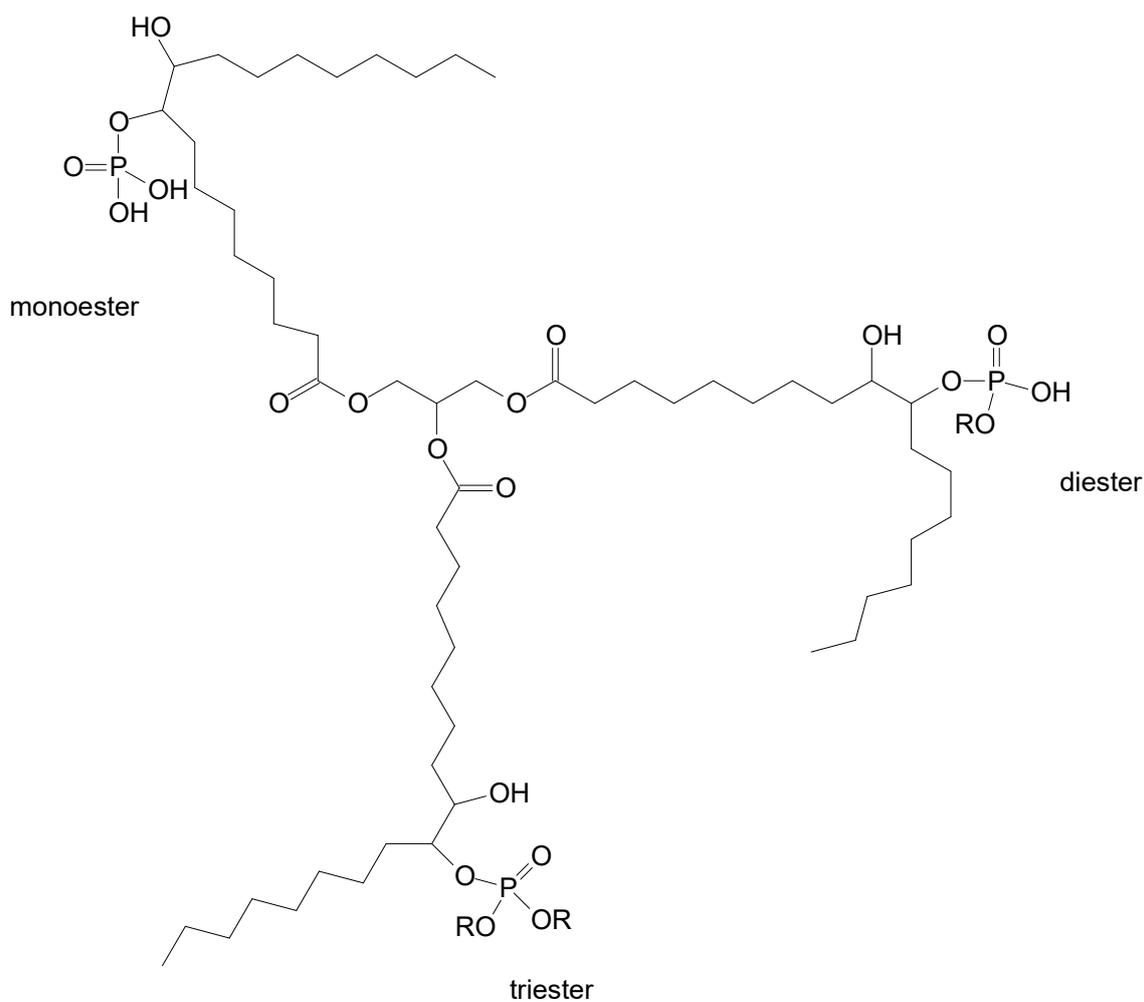


Figura 15. Possível estrutura do óleo de soja hidroxilado e fosforado¹³².

4.1.2 Técnicas de Avaliação da Corrosão

Para investigação da corrosão do aço 1020 em meio de *packer fluid* e glicoxal, na presença ou não de inibidor de corrosão, foram usadas técnicas eletroquímicas e de perda de massa. Os sistemas em estudo, para acompanhamento do comportamento à corrosão

ao longo do tempo de imersão, foram preparados a partir das soluções descritas no item 4.1.1, e foi medido o pH do sistema final, conforme detalhado na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas estudados durante a avaliação da corrosão do aço 1020 em solução de *packer fluid*, glioxal comercial ou purificado, contendo ou não inibidor de corrosão:

Identificação	<i>Packer Fluid</i> (% v/v)	Glioxal Comercial (% v/v)	Glioxal Purificado (% v/v)	Inibidor Corrosão Comercial (ppm)	Inibidor Corrosão Poliol (ppm)	pH final
B ^a	100	-	-	1000	-	2,44
GC ^a	50	50	-	1000	-	2,14
GP ^{a1}	50	-	50	1000	-	6,83
BB ^b	100	-	-	-	-	7,36
BB+P250 ^d	100	-	-	-	250 ^f	7,70
BB+P500 ^d	100	-	-	-	500 ^f	7,60
BB+P750 ^d	100	-	-	-	750 ^f	7,60
BB+P1000 ^d	100	-	-	-	1000 ^f	7,50
BA+GC ^c	50	50	-	-	-	3,00
BB+GC+P500 ^c	50	50	-	-	500 ^f	3,00
BB+GC ^c	50	50	-	-	-	7,40
BB+GC+P500 ^c	50	50	-	-	500 ^f	7,40
BB+GC ^c	50	50	-	-	-	7,40
BB+GC+P500 ^c	50	50	-	-	500 ^e	7,40
BB+GC+P500 ^c	50	50	-	-	500 ^f	7,40
BB+GC ^{d,g}	50	50	-	-	-	7,40
BB+GC+P500 ^{d,g}	50	50	-	-	500 ^f	7,40

(a) 0 a 120 dias de exposição; (a,1) 0 a 90 dias de exposição.

(b) 0,1 e 7 dias de exposição; (c) 0,1,7,14 dias de exposição.

(d) 0 a 24 horas de exposição; (e) Com poliol fosfato 2,5% de ácido fosfórico.

(f) Com poliol fosfato 10 % de ácido fosfórico; (g) atmosfera saturada com CO₂.

Onde: B= *packer fluid* puro, pH 2,44;

GC= glioxal comercial;

GP= glioxal purificado;

BB= *packer fluid* puro, pH neutro;

P250, P500, P750, P1000= dosagens de 250,500,750 e 1000 ppm respectivamente de poliol fosfato;

BA+GC= *packer fluid* com glioxal comercial, pH 3,00;

4.1.2.1 Análises Eletroquímicas

Experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 16): eletrodo de calomelano saturado (ECS; potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio igual a +0,242 V a 25 °C) como referência ao qual todos os potenciais são referidos, fio de platina como contra-eletrodo e, como eletrodo de trabalho, cupons de aço carbono AISI 1020 (dimensões: 4 cm x 1,3 cm x 1 mm). A composição do aço carbono AISI 1020 é (% em peso): 0,0830 C, 0,2130 Mn, 0,0160 P, 0,0130 S, 0,0120 Si, 0,0120 Cu, 0,0050 Ni, 0,0180 Cr, 0,0030 Mo, 0,0050 Sn, 0,0410 Al, 0,0038 N, 0,0030 Nb, 0,0010 V, 0,0110 Ti, 0,0035 B e balanço em Fe. Os cupons foram polidos com lixas # 400, # 600 e # 1200 e lavados com água destilada e secados com álcool. A fim de isolar a área exposta à solução, foi utilizada tinta comercial para metais (primer de óxido vermelho, anticorrosivo). Uma área retangular de aproximadamente 1 cm² foi deixada descoberta, enquanto a parte restante foi completamente pintada. Após a secagem da tinta, uma pequena borda com esmalte base incolor foi utilizada, para evitar que uma borda muito grossa da tinta ficasse diretamente em contato com a solução, podendo provocar corrosão por frestas devido à diferente aeração.



(a)



(b)



(c)

Figura 16. (a) Célula eletroquímica utilizada; (b) Cupom em aço AISI 1020 após polimento (b) Cupom em aço AISI 1020 após pintura final.

As medições de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) foram realizadas em um potenciostato acoplado a um Analisador de Resposta de Frequência (FRA) da Autolab, versão de software 4.8, interconectado com um computador, no potencial de corrosão (E_{corr}) aplicando uma onda senoidal de amplitude de 10 mV, na faixa de frequência entre 100 kHz e 100 mHz. Para cada amostra foram analisados 10 valores de frequência por década. Curvas de polarização potenciodinâmica para a análise de Tafel foram obtidas no mesmo potenciostato, com taxa de varredura potencial de $0,001 \text{ V s}^{-1}$ na faixa de potencial entre $-1,2 \text{ V}_{ECS}$ e $+ 0,5 \text{ V}_{ECS}$. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos de imersão, na solução de *packer fluid*, com ou sem glioxal, e na ausência ou na presença de inibidor, comercial ou à base de poliol fosfatado.

Experimentos sob atmosfera saturada com CO_2 foram também realizados. Primeiramente, a solução de *packer fluid* e glioxal (1:1) foi saturada com CO_2 , após 30 minutos de injeção do gás. Imediatamente, sob purga contínua de CO_2 , os eletrodos foram mergulhados, na célula eletroquímica descrita anteriormente. O sistema foi devidamente fechado a fim de impedir entrada de gás oxigênio do ar e um borbulhamento contínuo de CO_2 foi mantida durante 24h. No momento da realização dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, o borbulhamento foi cessado.

4.1.2.2 Avaliação da Corrosão via Perda de Massa

O monitoramento da corrosão dos cupons por perda de massa é uma técnica utilizada na avaliação dos processos de deterioração dos sistemas de produção de petróleo. Essa técnica (baseada na norma ASTM D2688-83) consiste basicamente na avaliação da taxa de corrosão determinada através de perda de massa sofrida por cupons provedores de corrosão. Os cupons utilizados foram de aço carbono AISI 1020 de dimensões 76 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 1,5 mm de espessura e com orifício em uma das extremidades de 5 mm de diâmetro. Todos os cupons foram polidos até a homogeneização da superfície através de lixas d'água, na sequência de granulometria #100, #320, #600 e #1200. Imediatamente após este polimento foram pesados (individualmente) e reservados.

Neste estudo da corrosão por perda de massa, foram usados os 3 primeiros sistemas (BB, GC, GP) da Tabela 2. Cada sistema foi dividido em 5 potes, de 200 mL cada. Em cada pote foram mergulhados 2 cupons (previamente preparados), suspensos por fio de nylon. Os cupons foram mantidos mergulhados por um período de até 30 dias, sendo retirados de cada solução após 1, 2, 7, 14 e 30 dias. Após a imersão, o cupom foi limpo em solução decapante com o auxílio de um aparelho de ultra-som e lavado com água deionizada, etanol e, por fim, diclorometano. Após, foram secos por alguns minutos com secador e pesados.

4.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As medições da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos cupons de aço carbono AISI 1020 foram realizadas após 7 dias de imersão em *packer fluid* e misturas de glioxal sem e com o inibidor de corrosão fosfato de poliálcool. Os cupons foram limpos em solução decapante com o auxílio de um aparelho de ultrassom e lavado com água deionizada, etanol e, por fim, diclorometano. Em seguida as superfícies foram metalizadas com fina deposição de ouro, para então serem examinadas via microscópio eletrônico Zeiss, modelo EVO MA10, com filamento de tungstênio, usando uma aceleração de elétrons de 15 keV.

4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE SEQUESTRO DO H₂S COM GLIOXAL COMERCIAL

Os produtos da reação de sequestro do H₂S pelo glioxal foram analisados, de acordo com os procedimentos a seguir descritos.

4.3.1 Obtenção do Produto de Reação do Glioxal com H₂S

Devido à toxicidade do gás H₂S, para condução da reação do glioxal com H₂S foi utilizada máscara de proteção individual específica e medições periódicas da qualidade do ar. Para a geração de H₂S¹³³, em erlenmeyer foi adicionado 400 mL de HCl p.a. (marca NEON) e aproximadamente 100 g de FeS em lentilhas, formando como produtos de reação:

FeCl_2 e H_2S . Com o sistema bem vedado, o gás sulfídrico gerado foi borbulhado em uma proveta contendo 70 mL de solução de glioal comercial, conforme representado na Figura 17. O sistema foi mantido desta forma, até completa saturação da reação e obtenção de um sólido branco.

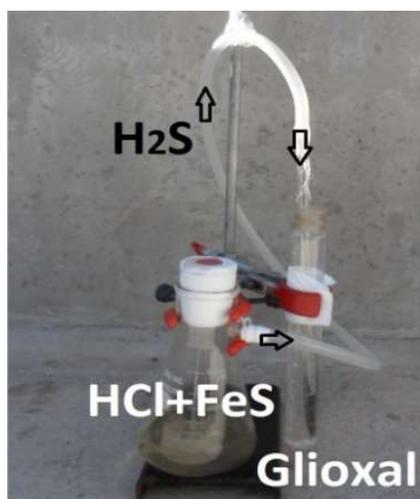


Figura 17. Foto do sistema utilizado para a geração H_2S e sua reação com glioal.

4.3.2 Caracterização do Produto de Reação do Glioal com H_2S

Após a finalização da reação, o produto formado (sólido branco) foi filtrado em papel filtro, seguido de lavagens com água deionizada. Em seguida foi seco a vácuo (bomba Prismatec, Modelo 131,1/4 CV, Vácuo máx 730 mbar) para envio às análises de caracterização.

4.3.2.1 Avaliação da Solubilidade em Água e Etanol

Os testes de solubilidade foram procedidos com o produto obtido no subitem 4.2.1., após seco a vácuo. Em um tubo de ensaio, foi colocado em torno de 1g de sólido e adicionado 3 mL do solvente a ser testado (etanol PA ou água deionizada) e agitado vigorosamente durante alguns minutos, acompanhando visualmente o comportamento do sistema a 20 °C. Foi adicionado solvente até ocorrência da dissolução completa da amostra.

4.3.2.2 Caracterização via Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige-21, com varredura na região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com as frequências de absorção expressas em cm^{-1} . O composto sólido formado (subitem 4.1.3.1) foi analisado na forma de pastilhas de KBr.

4.3.2.3 Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de massa (TGA-MS)

A análise foi realizada no Aparelho TGAQ5000-IR produzido pela TA Instruments e Espectrômetro de Massas Pfeiffer, utilizando N_2 ultra puro como gás de arraste, na vazão de 25 mL/min e porta-amostra de platina HT. Para a obtenção do espectro de massas foi realizada a varredura das massas atômicas 1 até a massa atômica 300 m/z com tempo de coleta de dados de 0,2 s em cada massa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de propor a viabilização do uso do glicoxal como sequestrante de H₂S para o sistema pré-sal, foi feito um estudo sobre a suscetibilidade à corrosão do aço 1020 em *packer fluid* com inibidor comercial, comparando os resultados com a adição de glicoxal comercial ou purificado a esse meio. As soluções investigadas foram:

- 100% de *packer fluid* com adição de inibidor de corrosão comercial na concentração de 1000 ppm.
- 50% de *packer fluid* e 50% de glicoxal comercial com adição de 1000 ppm de inibidor de corrosão comercial.
- 50% de *packer fluid* e 50% de glicoxal purificado com adição de 1000 ppm de inibidor de corrosão comercial.

Em uma segunda etapa, foi avaliada a ação do poliol fosfato como uma proposta de inibidor de corrosão para sistema de *packer fluid* contendo o glicoxal (grau comercial). Os seguintes meios foram testados:

- 100% de *packer fluid* com e sem adição de inibidor de corrosão à base de poliol fosfato nas concentrações de 250, 500, 750 e 1000 ppm.
- 50% de *packer fluid* e 50% de glicoxal comercial com adição de 500 ppm inibidor de corrosão a base de poliol fosfato.

As avaliações da suscetibilidade à corrosão foram feitas através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, curvas de polarização e análise de Tafel e testes de perda de massa. A análise da superfície do aço foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitos no Potencial de Corrosão (E_{corr}), com amplitude da onda senoidal de potencial igual a 10 mV e na faixa de frequência entre 100 kHz e 100 mHz.

Nessa última condição foi modificado o teor de fósforo (em H_3PO_4) na composição do inibidor para verificar sua influência na inibição da corrosão em meio de glioxal, bem como a influência da presença de CO_2 .

Todos os experimentos envolvendo técnicas eletroquímicas (impedância e análise de Tafel) foram feitos em triplicata. Uma vez obtidos os diagramas de impedância e de Tafel, e analisados os resultados, a curva intermediária foi escolhida como representante dos resultados daquele meio eletroquímico, desde que os parâmetros analisados nas três amostras apresentassem uma diferença de, no máximo, 10%. Para diferenças maiores, o ensaio foi repetido.

5.1 AVALIAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO AISI 1020 ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E POR PERDA DE MASSA

5.1.1 Sistema composto por *packer fluid* com adição de 1000 ppm inibidor de corrosão comercial

Os diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1020, no potencial de circuito aberto, ao longo de 120 dias de imersão em solução de *packer fluid* (B), contendo 1000 ppm inibidor comercial são apresentados na Figura 18a e 18b. A adição do inibidor de corrosão comercial (1000 ppm de ativo) diminui bruscamente o pH deste sistema devido à composição do inibidor que, conforme dados do fabricante, apresenta ácido clorídrico (1 a 10%) em sua composição.

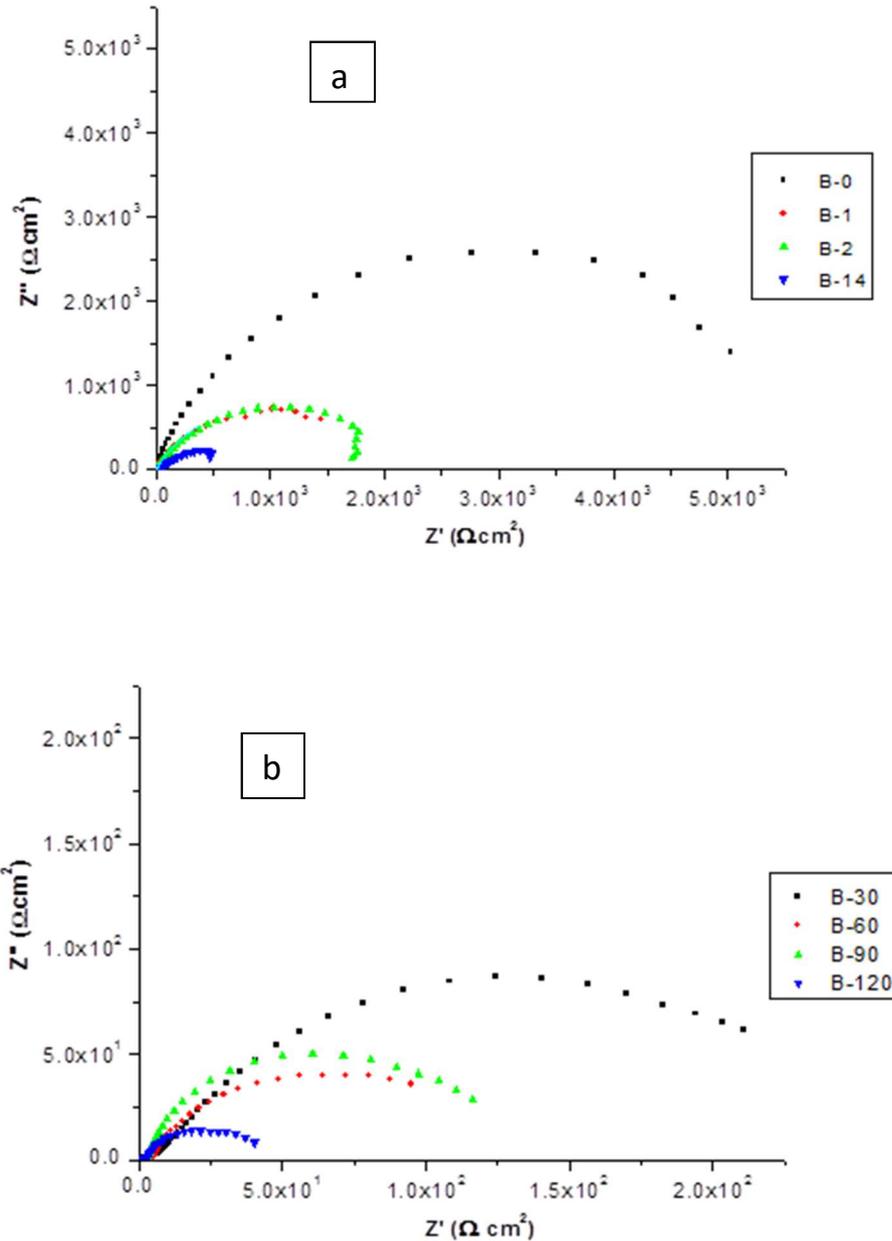


Figura 18. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em *packer fluid* contendo 1000 ppm de inibidor comercial (B), pH = 2,44; a) após 0, 1, 2 e 14 dias de imersão; b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão em OCP.

Ambos diagramas apresentam um arco capacitivo achatado devido à superfície sólida não homogênea do aço, causada por rugosidade ou espécies adsorvidas⁹⁰. O diâmetro do arco capacitivo diminui com o tempo de imersão e pode ser descrito pelo circuito equivalente $R_s (R_p Q)$, onde:

- R_s corresponde à resistência em altas frequências, associada à resistência da solução nas imediações do eletrodo de aço.
- R_p , a resistência à polarização, obtida em menores frequências, é uma função complexa determinada pelas taxas de transferência de carga, de transporte de massa e de reação química⁹⁰.
- Q é um elemento de fase constante ($CPE=Constant Phase Element$), relacionado a uma combinação apropriada de propriedades tanto da superfície do eletrodo quanto das espécies eletroativas adsorvidas⁸⁹. A impedância do CPE apresenta a seguinte forma, conforme equação (44):

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1} \quad (44)$$

onde $j = (-1)^{1/2}$ e $\omega = 2\pi f$. O expoente “n” varia entre 1 e -1. Quando $n = -1$, O CPE tem características de indutância, quando $n = 0$, o CPE tem características de resistência, quando $n = 1$, o CPE descreve uma capacitância e quando $n = 0,5$, o CPE descreve uma impedância de Warburg, associada ao transporte de massa. A Tabela 3 apresenta os valores de R_s , R_p , Q e n obtidos por simulação, a partir dos diagramas de Nyquist da Figura 18, no Potencial de Circuito Aberto ou Potencial de Corrosão (E_{corr}).

Tabela 3. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , Q e n para o aço 1020 ao longo do tempo de imersão em solução de packer fluid contendo 1000 ppm inibidor comercial, pH 2,44..

Dias	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)	Q (mF cm^2)	n
0	- 661	2,4	5,5	0,50	0,96
1	- 634	2,1	2,0	0,24	0,75
2	- 621	2,1	1,3	0,25	0,77
30	- 583	3,2	0,25	2,43	0,77
60	- 574	4,6	0,13	9,37	0,73
120	- 571	2,3	0,043	27,08	0,74

No momento da imersão, o arco capacitivo é incompleto com $n \approx 1$, indicando comportamento capacitivo correlacionado com as propriedades dielétricas do filme formado ao ar durante a preparação do eletrodo de aço. Ao longo do tempo de imersão, o E_{corr} aumenta devido provavelmente ao aumento da taxa da reação catódica. O diagrama de Pourbaix⁵⁴ para o ferro, apresentado anteriormente na Figura 9b, mostra que em solução aquosa de pH 2,44 e na faixa de potencial entre - 661 mV_{ECS} (= - 419 mV_{ENH}) e - 571 mV_{ECS} (= -329 mV_{ENH}), a condição termodinâmica favorável é a oxidação do Fe^o a Fe²⁺.

Entretanto, o diagrama não considera a presença de cloreto e do inibidor de corrosão, que podem afetar o equilíbrio termodinâmico. O cloreto, presente em alta concentração no *packer fluid* (6 M) ataca o filme prévio⁶⁶, dissolvendo-o na forma de FeCl₂, e libera sítios ativos catódicos, promovendo a reação de redução dos íons hidrogênio, às custas da oxidação do ferro. A capacitância do filme de óxido é definida com a equação (45):

$$C = (\epsilon \epsilon_0 A) / d \quad (45)$$

onde ϵ é a permissividade do óxido, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área em contato com a solução e d é a espessura do filme.

A capacitância (C) aumenta com o tempo de imersão devido à diminuição da espessura (d) e aumento da área do filme. O valor de “ n ” diminui, indicando a perda de propriedades isolantes e o transporte de solução e de produtos de corrosão, através de um filme poroso e com maior área de contato. Da mesma forma, a R_p diminui, conduzindo a uma maior corrente de corrosão (i_{corr}). Após 30 dias de imersão aparecem pites sobre a superfície do aço, justificando a grande diminuição de R_p e aumento de Q . Provavelmente, depois de decorrido esse tempo, o aço apresenta áreas sem cobertura óxido, que permitem o ataque do cloreto^{87,133} de acordo com o seguinte mecanismo (equações 46-49):





A solução apresenta variações em sua condutividade, principalmente após 30 dias, devido aos produtos de corrosão gerados na interface. Os produtos são muitas vezes de natureza coloidal, formados por espécies não dissociadas, que tendem a aumentar a resistência da solução (R_s) nas imediações do eletrodo de aço. Portanto, o inibidor comercial protege o aço 1020 nos primeiros dias de imersão, mas permite o ataque do cloreto e a corrosão por pites após 30 dias (Figura 19).



Figura 19. Imagem da região com pites do cupom (após 30 dias de imersão).

Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço carbono AISI 1020 em *packer fluid* com inibidor comercial são apresentadas nas Figuras 20a e 20b. Os valores de E_{corr} sofreram menor variação e foram mais negativos que aqueles obtidos por impedância. A polarização foi iniciada em potenciais catódicos até potenciais anódicos e o E_{corr} foi obtido no valor de corrente igual a zero. Portanto, o início da varredura em potenciais catódicos pode ter promovido a redução de óxidos iniciais presentes na superfície do aço, levando o E_{corr} para valores mais negativos.

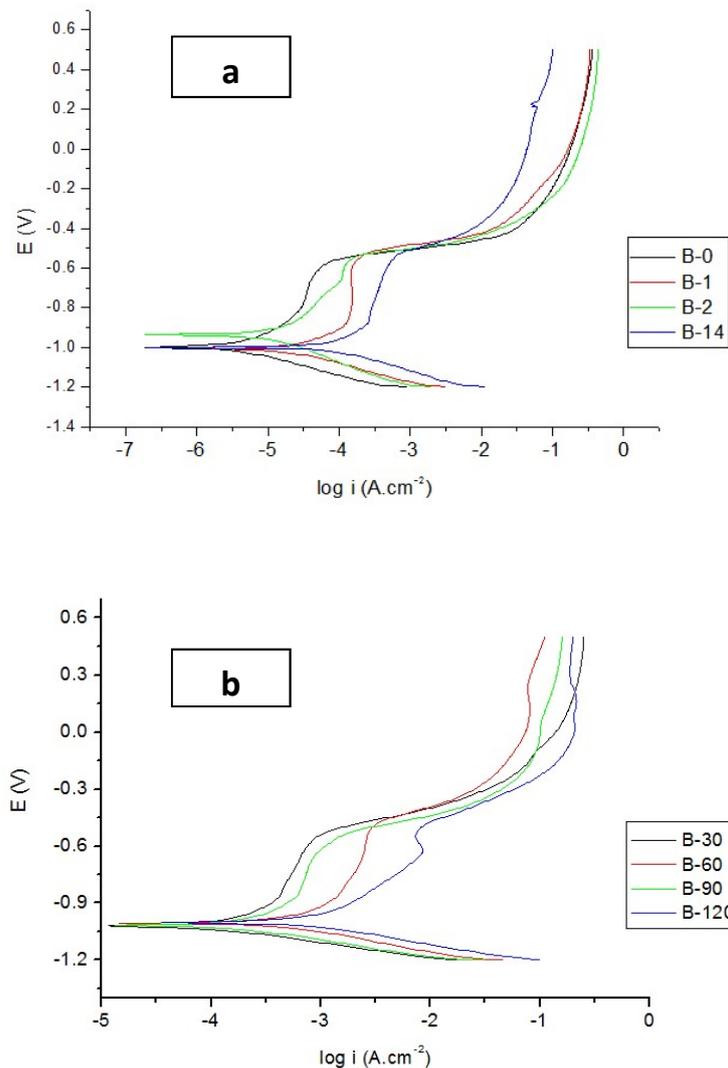


Figura 20. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em packer fluid + inibidor comercial (B), pH = 2,44: (a) 0, 1, 2 e 14 dias de imersão; (b) 30, 60, 90 e 120 dias de imersão. $V=1\text{mVs}^{-1}$

As correntes catódicas são atribuídas à redução do hidrogênio e aumentam com o tempo de imersão do eletrodo, comprovando a liberação de sítios ativos catódicos sobre o aço. No início da polarização anódica, a corrente aumenta devido à oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) e em aproximadamente $-900\text{ mV}_{\text{ECS}}$ tende a um valor aproximadamente constante devido à passivação, provavelmente provocada pelo depósito de produtos de corrosão sobre a superfície do aço e estabilizada pelo inibidor comercial.

Quanto maior o tempo de imersão, antes da polarização, maior a corrente de oxidação através da camada passiva, demonstrando que o filme prévio é danificado e perde suas propriedades de barreira. Independentemente do tempo de imersão, em $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a corrente aumenta devido à corrosão por pites. Portanto, a nucleação do pite parece estar associada a um potencial de desorção do inibidor comercial e adsorção do cloreto, que penetra através dos produtos de corrosão e ataca a matriz metálica⁸⁷.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de corrosão obtidos a partir dos experimentos potenciodinâmicos.

Tabela 4: Parâmetros de corrosão para o aço carbono AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução de *packer fluid* contendo inibidor comercial, pH 2,44.

Dias	E_{corr} (V_{ECS})	i_{corr} (μAcm^{-2})	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
0	- 1,0	4,4	97	237	2,0
1	- 1,0	24	90	153	0,33
2	- 0,9	14	135	338	0,17
30	- 1,0	78	108	232	0,13
60	- 1,0	133	86	316	0,11
120	- 1,0	450	114	268	0,033

Como já verificado nos resultados de impedância, quanto maior o tempo de imersão em solução com alta concentração de cloreto em circuito aberto, maior o ataque à superfície metálica, menor R_p e maior a corrente de corrosão. Os valores das inclinações das retas de Tafel, tanto anódica (b_a) quanto catódica (b_c), variaram de um experimento para outro porque os resultados são estocásticos, já que os corpos de prova apresentaram corrosão por pites após 30 dias de imersão em circuito aberto. Corrosão localizada *a priori* interfere nos resultados dos experimentos de polarização, mas pode ser observado que as inclinações catódicas, em qualquer tempo de imersão, são menores que as anódicas. Esse resultado corrobora com aqueles já obtidos por impedância, pelos quais os sítios ativos catódicos são preferencialmente liberados, facilitando as reações de redução à custa da

corrosão localizada do ferro. A reação de produção de H₂ ocorre de acordo com o mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel¹³⁴ (equações 50-52).



Quando ocorre a primeira reação (Volmer), de redução do H⁺ em um sítio ativo e sua adsorção, é a etapa determinante da cinética, o valor de b_c associado é próximo ao teórico, de 118 mV/dec, conforme encontrado para 120 dias (Tabela 4). Os mais altos valores de b_a podem ser um indicativo de que o inibidor comercial é de natureza anódica.

As R_p obtidas por polarização potenciodinâmica são da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas por impedância eletroquímica, embora os valores sejam um pouco menores, provavelmente devido à redução de óxidos prévios, provocando decapagem metálica ou tornando o filme mais delgado e a consequente diminuição de sua resistência.

Na Figura 21 é apresentado o gráfico da perda de massa para os cupons submetidos ao sistema de *packer fluid* contendo inibidor comercial ao longo de 30 dias de exposição (imersão).

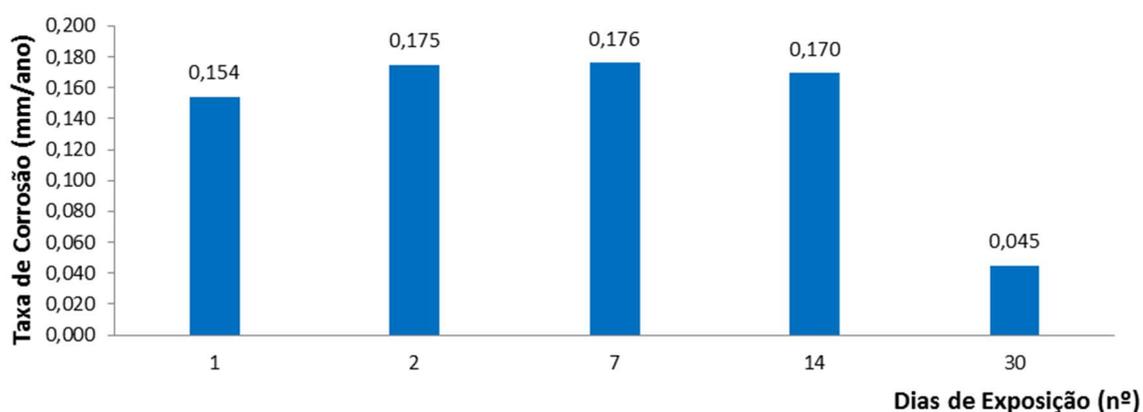


Figura 21. Gráficos da Perda de Massa para o aço AISI 1020 em *packer fluid* + inibidor comercial, pH = 2,44; para o período de 1 a 30 dias de imersão.

A taxa de corrosão (mm/ano) foi calculada seguindo as recomendações da norma NACE RP 0775/87 (2005)¹³⁵, como apresenta a equação (53) abaixo:

$$TC = 3,65 \cdot 10^5 \frac{\Delta M}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (53)$$

onde: TC = taxa de corrosão, em mm/ano; S = área exposta da superfície, em mm²; t = tempo de exposição, em dias; ρ = densidade, em g/cm³.

Esta norma¹³⁵ apresenta a classificação qualitativa das taxas de corrosão uniforme para sistemas em campos de produção de petróleo, sendo descrita como: baixa < 0,025 mm/ano; moderada, entre 0,025 e 0,126 mm/ano; alta, entre 0,127 e 0,254 mm/ano; severa > 0,254 mm/ano. O sistema de *packer fluid*, contendo altíssimo teor de cloretos (6M), apresenta uma taxa de corrosão classificada como alta. O diagrama de Pourbaix para o ferro (Figura 9b) mostra que, no pH 2,44 e na faixa de E_{corr} medido (Tabela 4), a condição termodinamicamente favorável é a oxidação do Fe⁰ a Fe²⁺, o que explica a perda de massa e a alta taxa de corrosão, mesmo na presença de inibidor comercial. A menor taxa de corrosão após 30 dias de imersão pode ser causada pelos produtos de corrosão depositados sobre a superfície do corpo de prova que atuaram como uma barreira à entrada de cloreto.

5.1.2 Sistema Composto por Packer Fluid, Glioxal Comercial e Adição de 1000 ppm de Inibidor de Corrosão Comercial, pH 2,14

Quando glioxal comercial (GC) é adicionado ao *packer fluid* contendo inibidor de corrosão comercial, com composição de 50% em volume de *packer fluid* e 50% de glioxal sem nenhum tratamento prévio, o pH da solução decresce para 2,14 devido à acidez proveniente dos resíduos ácidos originados durante a síntese do glioxal^{37,38}. Da mesma forma, a concentração de cloreto é reduzida à metade (3 M) e a de glioxal diminui de 40% para 20% em volume. A Figura 22 apresenta o diagrama de Nyquist obtidos com o tempo de imersão.

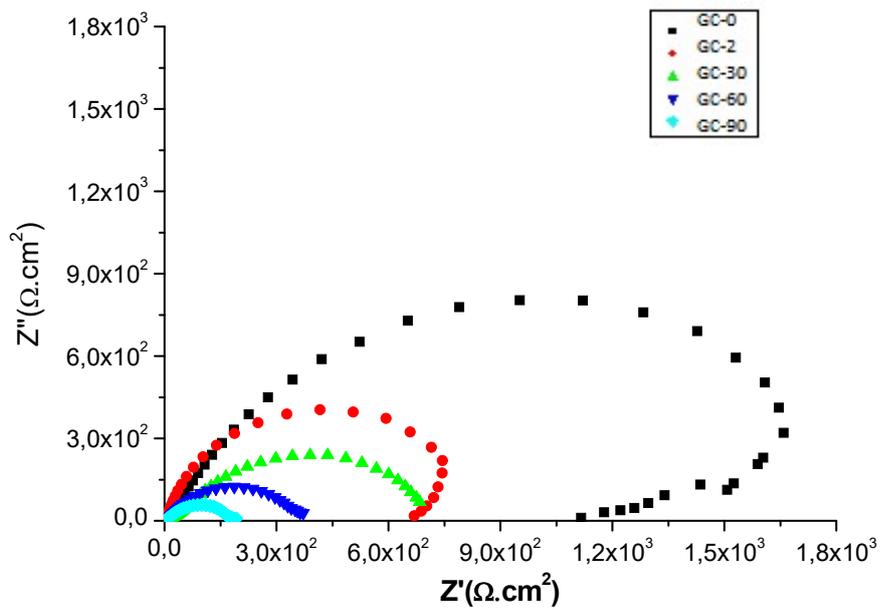


Figura 22. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50% em volume de *packer fluid* + inibidor comercial e 50% de glioxal comercial (GC), pH = 2,14, após 0, 2, 30, 60 e 90 dias de imersão, OCP.

Nos dois primeiros dias de imersão o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo na alta frequência, associado às propriedades dielétricas do filme de óxido formado ao ar e, provavelmente, estabilizado pelo inibidor comercial, e um arco indutivo na baixa frequência, que pode ser atribuído a processos faradaicos localizados¹³⁶⁻¹³⁸ e à corrosão localizada. O circuito equivalente que pode ser associado¹³⁸ a essa resposta de impedância é descrito como $R_s(Q_1[R_1(R_2L)])$, representado esquematicamente na Figura 23.

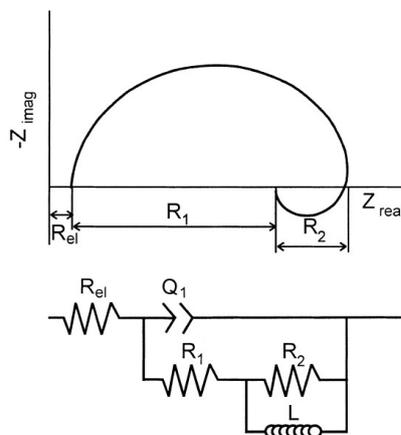


Figura 23. Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente $R_s(Q_1[R_1(R_2L)])$ ¹³⁸.

No circuito equivalente, R_s é a resistência em altas frequências associada à solução nas proximidades do eletrodo de aço AISI 1020. Q , R_1 , R_2 e L são elementos de circuito que descrevem a impedância total do processo faradaico. Q é o CPE que descreve as propriedades dielétricas do filme de óxido sobre o eletrodo ou a dupla camada elétrica formada entre o metal e a solução, R_1 é a resistência à polarização (R_p) na interface metal/óxido/solução ou metal/solução, e a soma R_1+R_2 corresponde à resistência à transferência de carga (R_{tc}), relacionada diretamente com a densidade de corrente de corrosão. L é a indutância do processo de corrosão localizada, também interpretada como um elemento de circuito com impedância negativa em um sistema eletroquímico¹³⁶. A Tabela 5 apresenta os valores de R_s , R_p , R_{tc} , Q e n obtidos a partir dos diagramas de Nyquist da Figura 22, no Potencial de Circuito Aberto ou Potencial de Corrosão (E_{corr}).

Tabela 5. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* contendo inibidor comercial e 50% de glixal comercial, pH 2,14.

Dias de imersão	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	R_{tc} (k Ω cm ²)	Q (mF cm ²)	n
0	- 606	2,4	1,1	1,9	0,026	0,82
2	- 608	3,0	0,67	0,85	0,086	0,82
30	- 584	4,8	0,73	-	0,336	0,78
60	- 598	3,6	0,39	-	0,349	0,77
90	- 584	3,9	0,21	-	0,201	0,75

A presença do arco indutivo nos primeiros dois dias de imersão mostra que a solução contendo glixal é mais corrosiva, provocando dissolução do óxido e oxidação da base metálica. A partir do 2º dia, o arco indutivo desaparece, e o diâmetro do arco capacitivo diminui, mostrando que a impedância total do sistema diminui, facilitando os processos de oxidação do metal e redução do eletrólito. Para o sistema contendo glixal, os valores de E_{corr} são menos negativos do que em *packer fluid* sem glixal, indicando que a reação de redução dos íons hidrogênio é despolarizada, isso é, ocorre em potenciais menos negativos, provavelmente devido a maior acidez do meio.

Os resultados de polarização potenciodinâmica do aço 1020 em meio de *packer fluid* contendo glixal comercial são apresentados na Figura 24. A partir destes gráficos pode ser observado que o E_{corr} é mais negativo que os observados nos experimentos de impedância devido à redução de óxidos prévios no início da polarização catódica.

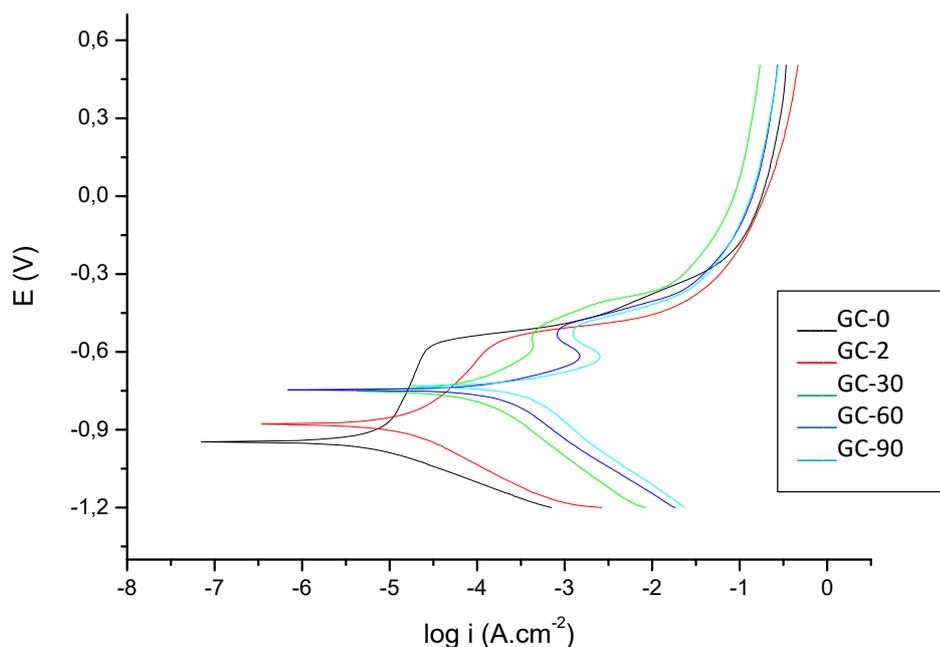


Figura 24. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em 50 % em volume de *packer fluid* + inibidor comercial e 50 % de glixal comercial (GC), pH = 2,14, após 0, 2, 30, 60 e 90 dias de imersão.

Durante a polarização, as correntes catódicas aumentam com o tempo de imersão, comprovando o aumento da atividade de sítios catódicos. Na varredura anódica, a corrente aumenta e tende a um valor constante devido à passivação provocada provavelmente pela deposição de produtos de corrosão, até -500 mV_{ECS} , quando ocorre quebra da passivação devido à corrosão por pites.

Quanto maior o tempo de imersão, mais estreita é a região de potencial correspondente à passivação. Os parâmetros de corrosão obtidos a partir dos experimentos de Tafel são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de corrosão para o Aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* contendo inibidor comercial e 50 % de glixal comercial, pH 2,14.

Dias	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mv/dec)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
0	- 670	15	247	125	0,81
2	- 656	45	315	133	0,48
30	- 748	73	229	156	0,22
60	- 748	182	227	95	0,068
90	- 738	175	232	91	0,065

Pode ser observada uma maior inclinação de Tafel para o processo catódico, evidenciando que a reação de produção de H₂ ocorre através de uma camada sobre o eletrodo de aço, de produtos de corrosão e/ou óxido. Mas, diferentemente do caso anterior (100 % *packer fluid*), a inclinação de Tafel para o processo anódico e a R_p são menores, resultando em pites e corrosão generalizada, aparentemente facilitada em relação à solução de *packer fluid*. Portanto, a presença do glixal resultou em uma maior ação corrosiva para o aço AISI 1020, embora a concentração de cloreto tenha reduzido à metade em relação ao meio só com *packer fluid*, provavelmente devido ao maior índice de acidez.

Os resultados para a avaliação da corrosão por perda de massa foram acompanhados por um período de até 30 dias de imersão, conforme é apresentado na Figura 25.

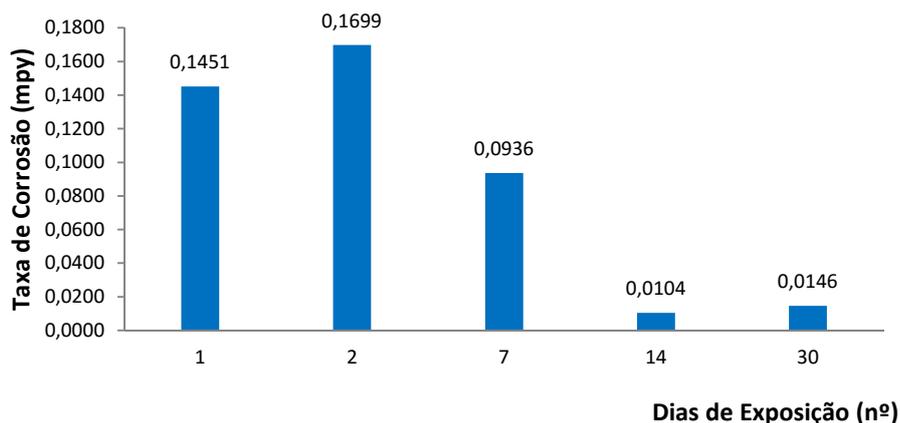


Figura 25. Gráficos da Perda de Massa para o aço 1020 em 50 % *packer fluid* + 50 % glixal comercial com inibidor comercial, pH = 2,14 para o período de 1 a 30 dias de imersão.

Embora, para os dois primeiros dias, os resultados sejam semelhantes aos encontrados para o sistema sem glixal comercial (Figura 22), a taxa de corrosão a partir do 7º dia diminui significativamente ao longo do tempo de imersão, podendo ser classificada a partir daí como uma baixa taxa de corrosão. Este fato pode estar relacionado com a menor concentração de cloreto e sua dificuldade em difundir até a superfície do corpo de prova devido à barreira dos produtos de corrosão formada nos primeiros dias de imersão.

5.1.3 Sistema Composto por *Packer Fluid*, Glixal Purificado e Adição de 1000 ppm de Inibidor de Corrosão Comercial, pH 6,83

Os resultados anteriores indicaram que a adição de glixal, sequestrante de H₂S do petróleo pré-sal proposto, torna o *packer fluid* mais corrosivo, provavelmente devido à diminuição do pH do meio. Com o objetivo de verificar se o aumento da corrosividade é devido a maior acidez, testes de corrosão foram feitos com glixal purificado, ou seja, após passar por uma coluna de resina trocadora catiônica, que retém os ácidos orgânicos livres no produto comercial. Com isso, o pH do sistema (GP) *packer fluid* + glixal purificado + inibidor comercial aumentou para 6,83. A Figura 26a mostra os diagramas de Nyquist do aço obtidos até 7 dias de imersão, e a Figura 26b, de 30 a 120 dias.

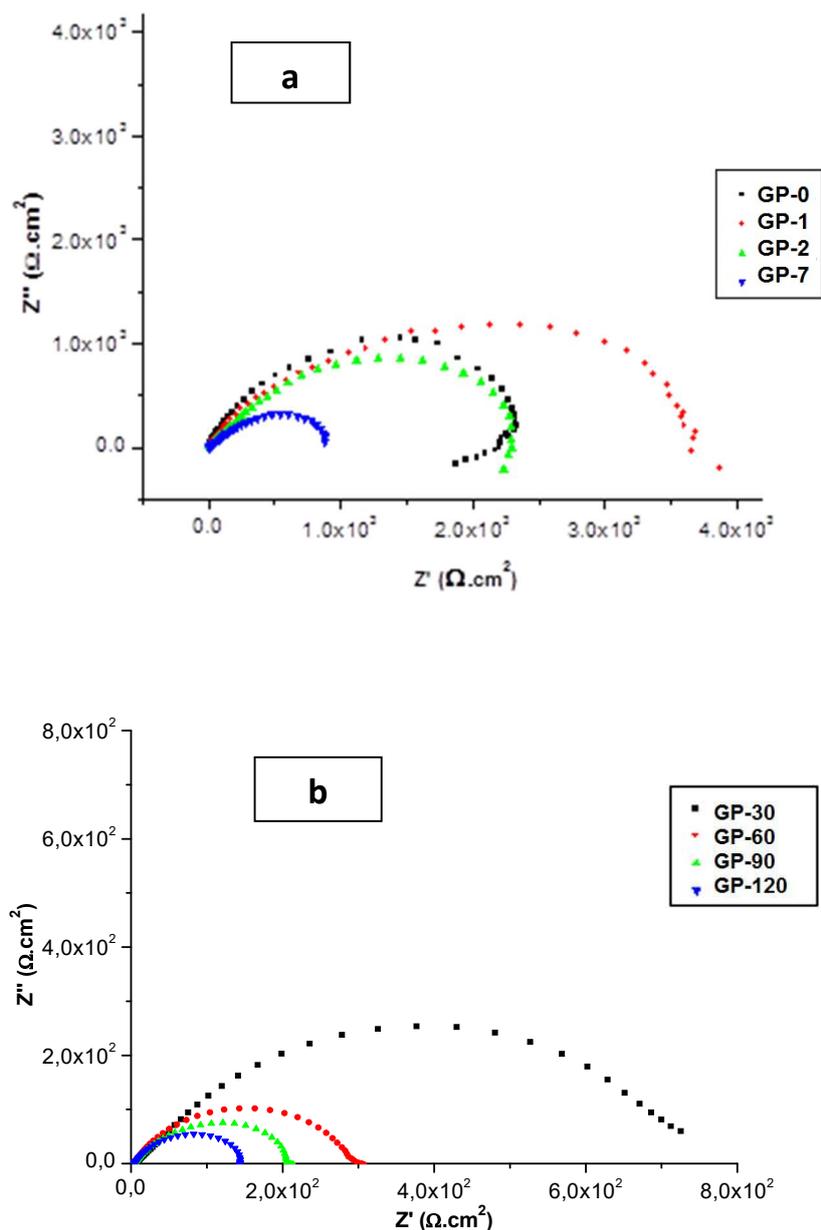


Figura 26. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50 % em volume de *packer fluid* + inibidor comercial e 50 % de glioxal purificado (GP), pH = 6,83: a) após 0, 1, 2 e 7 dias de imersão; b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão.

Os diagramas obtidos no momento da imersão e após 1 e 2 dias apresentam um arco capacitivo achatado nas altas frequências e um arco indutivo nas baixas frequências. O arco capacitivo inicial está associado às propriedades dielétricas do filme de óxido formado ao ar, enquanto que o arco indutivo pode ser atribuído a processos faradaicos localizados¹³⁶⁻¹³⁸, como corrosão localizada e dissolução metálica. De modo semelhante aos resultados da solução com glioxal comercial, o circuito equivalente que pode ser

associado¹³⁸ a essa resposta de impedância pode ser o mesmo já descrito: $R_s(Q[R_1(R_2L)])$, mostrado na Figura 23. A Tabela 7 apresenta os valores de R_s , R_p , R_{tc} , Q e n obtidos a partir dos diagramas de Nyquist da Figura 26(a e b), no Potencial de Circuito Aberto ou Potencial de Corrosão (E_{corr}).

Tabela 7. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50 % em volume de *packer fluid* contendo inibidor comercial e 50% de glixal purificado, pH 6,83.

Dias	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	R_{tc} (k Ω cm ²)	Q (mF cm ²)	n
0	- 548	2,7	1,9	2,7	0,019	0,80
1	- 560	4,2	4,0	4,1	0,018	0,67
2	- 561	3,7	2,2	2,5	0,123	0,75
30	- 596	3,5	0,82	-	0,523	0,74
60	- 597	2,4	0,27	-	0,594	0,79
120	- 585	3,0	0,15	-	0,758	0,78

Os valores seguem a mesma tendência do sistema anterior, com glixal não purificado, com a mesma ordem de grandeza para os elementos de impedância, ou seja, a impedância do sistema diminui com a imersão, permitindo ataque generalizado e localizado com pites a partir do 30° dia.

Com o tempo de imersão, tanto o arco capacitivo quanto o arco indutivo diminuem de diâmetro, mostrando uma diminuição da impedância faradaica total do sistema eletrodico devido à ação deletéria do cloreto componente do *packer fluid*. A partir do 7º dia de imersão, o arco indutivo desaparece, permanecendo apenas o arco capacitivo, que pode ser descrito pelo circuito equivalente $R_s(R_pQ)$. A partir do 7º dia até 120 dias de imersão, a R_p é maior e Q é menor que para o sistema sem glixal (100% *packer fluid*), mostrando claramente o efeito benéfico do aumento do pH devido à purificação do glixal. Portanto, óxidos passivantes termodinamicamente estáveis nesse pH, estabilizados pelo inibidor comercial, podem retardar o ataque do cloreto em circuito aberto. Entretanto, no

30º dia de imersão os eletrodos de aço apresentaram em sua superfície corrosão por pites, demonstrando a pouca efetividade do inibidor de corrosão comercial em impedir a ação do cloreto.

Os gráficos de Tafel obtidos por polarização potenciodinâmica do aço AISI 1020 na solução de *packer fluid* contendo glicoxal purificado são mostrados na Figura 27a (até o 7º dia) e 27b (do 30º dia ao 120º dia).

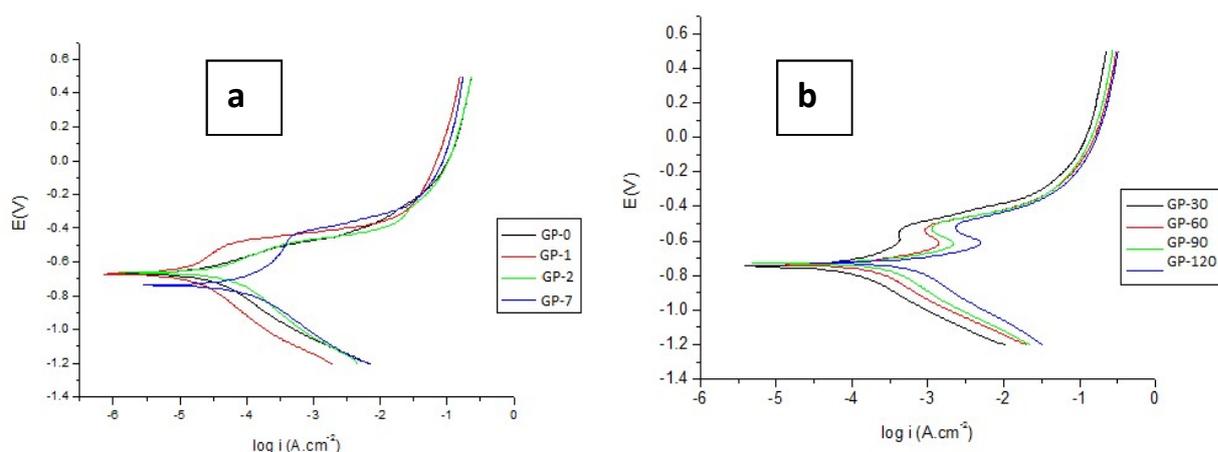


Figura 27. Gráficos de Tafel para o aço 1020 em 50% em volume de packer fluid + inibidor comercial e 50% de glicoxal purificado (GP), pH = 6,83: (a) após 0, 1, 2 e 7 dias de imersão; (b) após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão.

Quanto maior o tempo de imersão antes da polarização, maiores as correntes catódicas. Na varredura anódica, a corrente aumenta continuamente, para até 2 dias de imersão, com aparecimento de pites. Para 7 ou mais dias de imersão, é observada uma zona passiva que inicia em $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, quando a corrente aumenta bruscamente devido à corrosão por pites. Esses resultados confirmam aos encontrados por impedância, com aparecimento do arco indutivo nos primeiros dois dias devido à dissolução metálica. Com o tempo de imersão, há a formação de um óxido passivante através do qual ocorre a oxidação do ferro, que se rompe em potenciais mais elevados, com a formação de pites.

Os parâmetros de corrosão obtidos são apresentados na Tabela 8. Novamente, o E_{corr} originado por extrapolação das retas anódica e catódica são mais negativos que os obtidos por impedância, devido à redução de óxido prévio na varredura catódica inicial. Assim como para o sistema com glicol comercial, a corrente de corrosão é maior do que o meio somente com *packer fluid* (e inibidor corrosão comercial) e aumenta com o tempo de imersão.

Tabela 8. Parâmetros de corrosão para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* contendo inibidor comercial e 50% de glicol purificado, pH 6,83.

Dias	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mv/dec)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
0	- 670	30	256	148	2,4
1	- 668	31	260	136	0,68
2	- 664	35	277	132	0,66
30	- 748	70	226	110	0,18
60	- 738	163	232	107	0,078
120	- 728	520	256	114	0,028

A R_p é da mesma ordem de grandeza daquelas dos experimentos de impedância e também diminui com o tempo de imersão. Porém, as inclinações de Tafel apresentam resultado inverso, ou seja, b_a é menor e b_c é maior do que no meio sem glicol, indicando que a reação catódica foi dificultada e a reação anódica facilitada na presença de glicol. Valores de b_c maiores que 180 mV/dec indicam que a reação de produção de H_2 toma lugar no metal coberto por uma camada superficial de óxido ou de um complexo óxido-inibidor, que atua como uma barreira de energia potencial para o transporte de carga. Ao mesmo tempo, valores de b_c altos mas constantes significa que a área disponível para a reação de H_2 também é constante⁸⁶, enquanto b_a diminui com o tempo de imersão, indicando que a reação de oxidação do ferro foi facilitada.

Na Figura 28 são apresentadas as taxas de corrosão ao longo de 30 dias, para o sistema contendo glixal purificado. As perdas de massa foram menores que aquelas encontradas para o sistema com glixal comercial (até o 7º dia), sendo inicialmente classificada como corrosão moderada e, nos últimos dias, baixa. A diminuição da taxa de corrosão comprova a presença de óxido passivante sobre o ferro no pH 6,83, que retarda o ataque do cloreto.

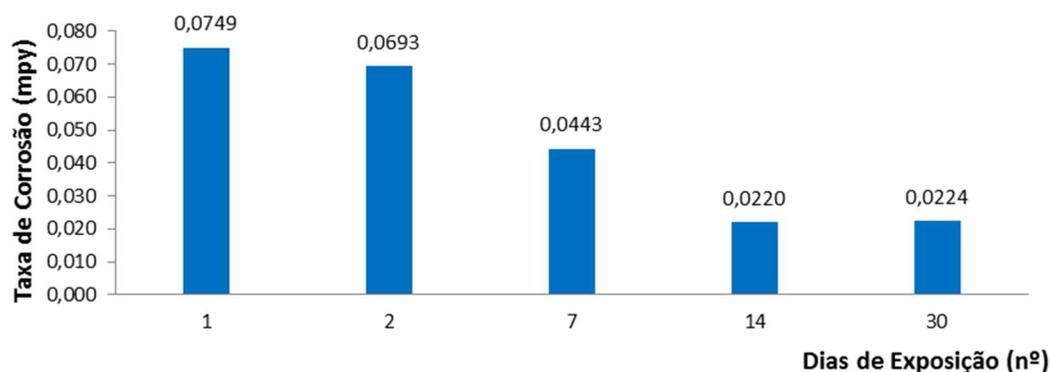


Figura 28. Gráficos da perda de massa para o aço 1020 em 50% em volume de *packer fluid* + inibidor comercial, e 50% de glixal purificado (GP), pH = 6,83, para o período de 1 a 30 dias de imersão.

Conforme pode ser observado através das medidas eletroquímicas e por perda de massa, embora tenha contribuído parcialmente, a elevação do pH não resultou em uma ação anticorrosiva suficientemente eficiente para o aço 1020 em *packer fluid*. Isso pode significar que o principal fator que leva à deterioração do material das tubulações que transportam o *packer fluid* até a camada pré-sal é a elevada concentração de cloreto contida no *packer fluid*.

Águas salinas com alto pH permitem a passivação do ferro, contribuindo para diminuir a suscetibilidade à corrosão em um dado meio, mas podem levar à precipitação de materiais e incrustações que dificultam a transferência de massa e de calor. Por outro lado, águas salinas de baixo pH evitam precipitações (incrustações), mas podem diminuir a proteção contra a corrosão porque os óxidos passivantes são menos estáveis. Os presentes resultados mostram que o inibidor deve proteger os materiais de condutos contra a

corrosão localizada provocada pelo cloreto de forma mais significativa que a questão do valor do pH, já que a elevação do pH da mistura *packer fluid* + glixal não foi suficiente para evitar a nucleação de pites após 30 dias de imersão.

A partir destes resultados, foi decidido trabalhar com glixal comercial, já que o custo relacionado com a sua purificação e a quantidade de resíduos gerados na operação não são compensados por uma esperada diminuição na suscetibilidade à corrosão do aço AISI 1020. Os resultados também apontam para uma ação do glixal como gerador de corrosão, em relação ao *packer fluid* puro. Uma possibilidade é a competição do glixal com o inibidor comercial na adsorção sobre a superfície do metal e manutenção do filme de óxido, fato baseado na diminuição da constante de Tafel anódica.

Conclusão Parcial:

Testes de impedância eletroquímica no potencial de corrosão para o aço AISI 1020 em packer fluid contendo um inibidor comercial apontaram para corrosão generalizada com nucleação de pites após 30 dias de imersão, com diminuição da resistência à polarização e aumento da capacitância associada ao filme inicial de óxido formado sobre o aço. A polarização potenciodinâmica evidenciou que as reações catódicas são facilitadas em relação às anódicas, com o tempo de imersão. Durante a oxidação é observada uma zona passiva de aproximadamente 400 mV_{ECS}, com $E_{p\text{ite}}$ em -500 mV_{ECS}. A corrente de corrosão aumenta e a resistência à polarização diminui com o tempo de imersão. Quando glixal comercial é misturado ao packer fluid, os testes de impedância mostraram um arco indutivo nos dois primeiros dias de imersão, associado à solubilização oxidativa do ferro, mas que desaparece devido ao depósito de produtos de corrosão. A polarização potenciodinâmica mostrou uma inversão em relação aos resultados com packer fluid, isso é, as reações catódicas foram polarizadas e as anódicas facilitadas. A região passiva diminuiu para 100 mV_{ECS} com $E_{p\text{ite}}$ semelhante ao sistema só com packer fluid. Os mesmos resultados foram observados com glixal purificado. Provavelmente os produtos de corrosão depositados sobre as áreas catódicas dificultaram as reações de redução. A elevação do pH do glixal purificado não foi suficiente para diminuir a suscetibilidade à corrosão do aço 1020 em meio de packer fluid, evidenciando que a principal causa da

corrosão é a alta concentração de cloreto. A presença de glicoxal torna o meio mais corrosivo provavelmente porque compete com o inibidor comercial em sua adsorção sobre a superfície do aço, mas sem ação inibidora.

5.1.4 Packer Fluid com e sem Adição de 250, 500, 750 e 1000 ppm de Poliol Fosfato

Na busca de um sequestrante para o H₂S durante a extração do petróleo em poços pré-sal que não contivesse nitrogênio em sua formulação, como aqueles atualmente utilizados, à base de triazina, e considerando que o glicoxal, embora corrosivo, pode ser uma alternativa viável, foi feita uma investigação visando a troca do inibidor comercial, por um inibidor a partir de fonte renovável.

O inibidor comercial, quando utilizado em soluções contendo triazina (pH na ordem de 12), não causa muita alteração do pH. Quando da adição deste no *packer fluid*, este causa uma diminuição drástica de pH, onde o ferro apresenta menor estabilidade em relação à passivação.

O objetivo foi testar um inibidor ambientalmente amigável, derivado da epoxidação do óleo de soja, sendo então este poliol fosfatado através da reação com ácido fosfórico. Testes preliminares de polímero obtido com e sem a fosfotação indicaram o aumento da sua capacidade de adsorção e proteção, quando fosfatado, testados como filme polimérico sobre o aço AISI 1020, em meio de NaCl 3,5%.

O poliol foi titulado com NaOH para produzir sal solúvel em água. Soluções contendo 250, 500, 750 e 1000 ppm de poliol fosfato foram feitas e misturadas ao *packer fluid*. Os valores da concentração de inibidor a serem testados são próximos ao utilizado do inibidor comercial (de 350 ppm). A Figura 29 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço 1020 em *packer fluid* na ausência de poliol fosfato, ou com a adição de 250, 500, 750 e 1000 ppm de poliol fosfato, após 24 horas de imersão. A Figura 30 mostra o diagrama de Bode (log Z x log f) para os mesmos sistemas

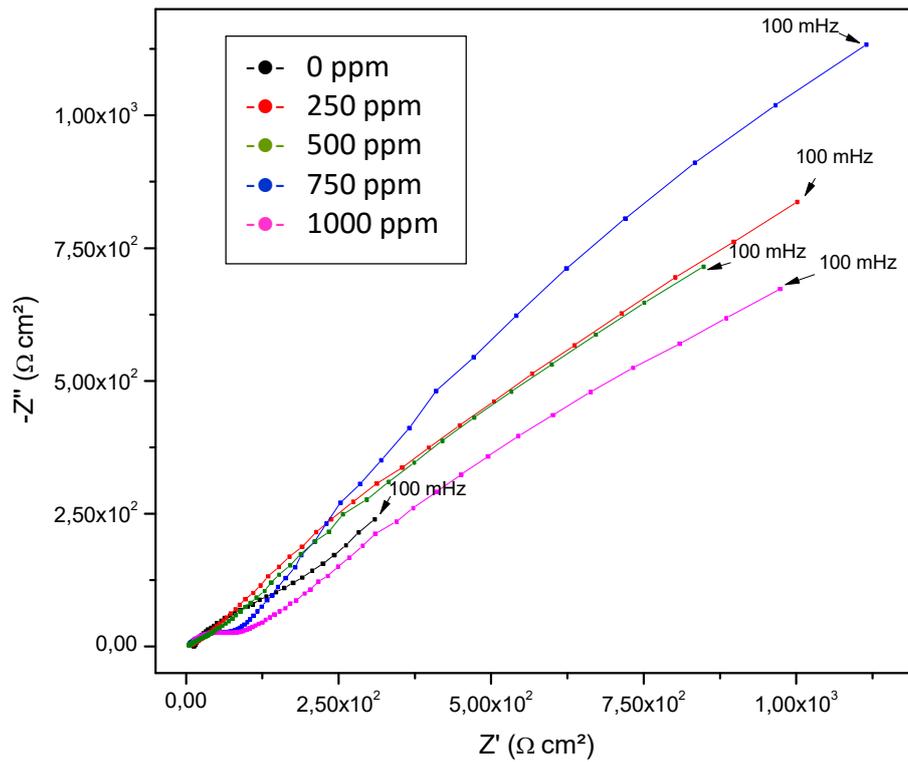


Figura 29. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em *packer fluid* (BB) com diferentes concentrações de poliol fosfato, pH = 7,36, após 24 h de imersão.

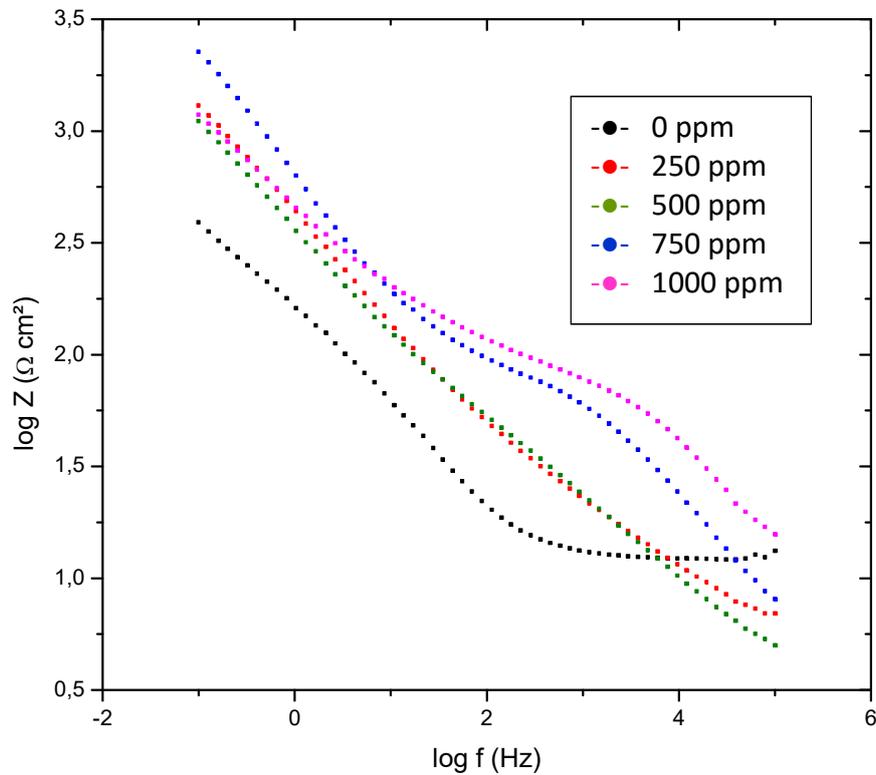


Figura 30. Diagramas de Bode para o aço 1020 em *packer fluid* (BB) com diferentes concentrações de poliol fosfato, pH = 7,36, após 24 h de imersão.

Todos os diagramas apresentam um arco capacitivo achatado devido à superfície não homogênea do aço, causada por rugosidade ou espécies adsorvidas⁸⁹. No sistema contendo apenas *packer fluid*, o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo, na alta frequência, associado com a capacitância da dupla camada elétrica e com a resistência à transferência de carga do processo de corrosão. Na baixa frequência, o diagrama apresenta um arco capacitivo incompleto, acoplado ao anterior, indicando o processo de transporte de massa através da camada de óxido de ferro¹²³, presente no momento da imersão, e formado durante a preparação do corpo de prova. Com a adição de diferentes concentrações do inibidor, há o acoplamento dos dois arcos em um único arco, incompleto e com diâmetro maior. Os diagramas de Bode para os mesmos sistemas (Figura 30) mostram que a reta capacitiva predomina a resposta do sistema, com impedância total que aumenta com a concentração de inibidor. R_s , obtido a partir dos diagramas de Nyquist e correspondente à resistência na alta frequência, está associada com a resistência da solução nas proximidades do eletrodo de aço. R_p , a resistência à polarização, corresponde ao diâmetro do arco capacitivo e é uma função complexa determinada pela transferência de carga, transporte de massa e taxas de reação química⁹⁰. A capacitância do sistema foi calculada através de $C = (2\pi f Z)^{-1}$ com Z obtido no diagram de Bode em 100 Hz.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos a partir das Figuras 29 e 30. Com a adição do poliol fosfato o pH da solução aumentou, apresentando valores iguais $7,6 \pm 0,1$, provavelmente devido à hidrólise do ânion fosfato. Os valores do potencial de corrosão são maiores do que em meio sem inibidor, comprovando a estabilização da camada de óxido existente sobre a superfície do aço devido à adsorção do inibidor. R_s é maior na ausência de inibidor devido à acumulação de produtos de corrosão coloidais não dissociados sobre a superfície do aço, que diminui a condutividade da solução. R_p aumenta com a adição de inibidor, comprovando sua eficiência contra o ataque de cloreto. Não é observado um aumento gradual de R_p com o aumento da concentração de inibidor. Entretanto, é evidente a diminuição da capacitância da interface metal/solução. Estes resultados evidenciam a presença de um óxido formado ao ar ou na solução, que é estabilizado pelo poliol fosfato e atua como uma barreira contra o ataque de cloreto.

Tabela 9. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbono AISI 1020 após 24h de imersão em *packer fluid* com diferentes concentrações de poliol fosfato.

$C_{inibidor}$ (ppm)	pH	E_{corr} (mV _{SCE})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	C (μ F cm ⁻²)
0	7,4	-698	12,3	0,23	76,9
250	7,7	-588	6,0	6,72	31,9
500	7,6	-581	6,8	6,70	28,6
750	7,6	-567	6,1	7,49	16,7
1000	7,5	-584	6,1	6,46	12,8

A fim de obter mior informação sobre a interação entre as moléculas de poliol fosfato e a superfície do aço, as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Frumkin foram testadas. A isoterma de Langmuir é a que melhor descreve o comportamento do aço em meio ao poliol fosfato. Essa isoterma é definida conforme a equação (53)¹³⁷:

$$\theta = \frac{K_{ads} C_{inh}}{1 + K_{ads} C_{inh}} \quad (53)$$

no qual C_{inib} é a concentração de inibidor, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e θ é a fração de cobertura da superfície. Essa fração θ foi determinada comparando os valores de capacitância da interface metal/solução na presença e na ausência de inibidor, por meio da equação (54)¹³⁹:

$$\frac{C}{C^0} = \frac{A_{inh}}{A^0} = \frac{1 - \theta}{1} \quad (54)$$

onde C e C^0 correspondem às capacitâncias da interface metal/solução com e sem inibidor, A_{inh} a área com inibidor e A^0 a área sem inibidor. A Tabela 10 apresenta os valores de θ obtidos nas diferentes concentrações de inibidor. A análise por cromatografia por permeação com gel (GPC) indicou, para o poliol fosfato, a presença de moléculas com baixo

peso molecular, sendo encontrada uma massa molar média igual a 350 g/mol¹³². Desta forma, foi possível transformar concentração em ppm para concentração molar.

Tabela 10. Fração da superfície coberta (θ) para o aço AISI 1020 em diferentes concentrações de inibidor.

C_{inibidor} (ppm)	C_{inibidor} (mol L ⁻¹)	θ	C/θ (mol L ⁻¹)
250	$7,14 \times 10^{-4}$	0,585	$12,21 \times 10^{-4}$
500	$14,28 \times 10^{-4}$	0,628	$22,74 \times 10^{-4}$
750	$21,3 \times 10^{-4}$	0,783	$27,37 \times 10^{-4}$
1000	$28,57 \times 10^{-4}$	0,853	$34,30 \times 10^{-4}$

A Figura 31 mostra a isoterma de Langmuir obtida. O valor de K_{ads} , obtido a partir da intercepção da reta com o eixo das abcissas, é 1553,87. A Energia Livre padrão, (ΔG°), foi calculado através da equação (55):

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (55)$$

onde o numeral 55,5 é a concentração da água na solução, R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (298 K).

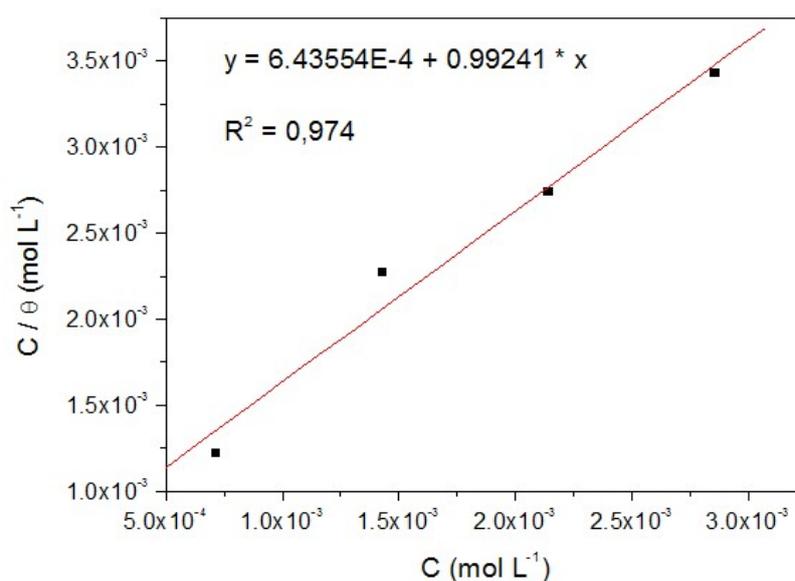


Figura 31. Isoterma de Langmuir para o aço carbono AISI 1020 em diferentes concentrações do inibidor poliol fosfato.

O valor obtido para ΔG° foi $-28,14 \text{ kJ mol}^{-1}$, evidenciando a forte interação por adsorção entre o aço e as moléculas de inibidor. Os resultados demonstram que a superfície do aço pode estar coberta por uma camada de óxido formada ao ar durante a preparação do corpo de prova. A parte externa da camada, em contato com o *packer fluid*, hidrata de acordo com a equação (56):



Portanto, o filme é composto por uma camada barreira interna e uma camada hidratada externa, em contato com a solução. De acordo com o Modelo dos Defeitos Pontuais, de D. D. Macdonald⁵⁶, a camada barreira interna presente no ferro e no aço apresenta propriedades de semicondutor do tipo “n,” devido à alta concentração de defeitos doadores ($10^{21} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), como cátion metálico intersticial ou vacâncias de oxigênio. Assim, o filme não é perfeitamente protetor e, quando imerso em *packer fluid*, o aço AISI 1020 sofre corrosão uniforme, por afinamento do filme e perda de metal, e também corrosão por pites. Além disso, os íons cloreto atravessam poros e falhas do filme e atingem a superfície metálica, reagindo de acordo com o mecanismo descrito pelas equações 46 a 49.

Quando o inibidor proposto é adicionado à solução de *packer fluid*, a situação é revertida (Figuras 29 e 30). Na presença de poliol fosfato os arcos capacitivos aumentam de diâmetro, indicando aumento da resistência à polarização relacionado à adsorção do inibidor e seu caráter protetor. De acordo com a isoterma de Langmuir, com o aumento da concentração de inibidor mais moléculas são uniformemente adsorvidas, formando uma monocamada que cobre toda a superfície metálica. Não há interações laterais entre as moléculas de inibidor adsorvidas. O alto valor de K_{ads} evidencia que, no equilíbrio físico adsorção \rightleftharpoons dessorção, e dessorção é defavorável. O valor obtido para ΔG° indica que a adsorção do inibidor é um processo espontâneo de adsorção física e química, envolvendo reações complexas sobre a superfície metálica. A adsorção pode ocorrer tanto sobre a camada barreira interna quanto na camada hidratada porosa, via vacâncias de oxigênio, de acordo com a equação (57):



De acordo com essa equação, ocorre uma interação química entre o oxigênio do grupo fosfato ($R - OP(OR)OO^-$) e a vacância de oxigênio ($V_O^{\cdot\cdot}$) do óxido que cobre a superfície metálica. Além disso, a interação hidrofóbica entre a parte de hidrocarbonetos do inibidor e a fase aquosa também deve ser levada em consideração. Os grupos fosfatos estão distribuídos ao longo da cadeia de hidrocarboneto do polioliol. Assim, enquanto os grupos fosfato estão quimicamente adsorvidos através das vacâncias de oxigênio, a cadeia de hidrocarboneto forma uma barreira hidrofóbica sobre a superfície do metal, que dificulta o acesso do eletrólito à base de cloreto.

Conclusão Parcial:

A análise por Impedância no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão demonstra que o polioliol fosfato inibe a corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de packer fluid. Essa propriedade é confirmada pelo aumento da resistência à polarização e diminuição da capacitância, indicando a presença de um filme sobre a superfície metálica que atua como uma barreira contra o ataque por cloreto, após imersão. O processo de adsorção do inibidor sobre o aço segue a isoterma de Langmuir. O alto valor de K_{ads} indica que a dessorção não é favorecida. O alto valor negativo de ΔG° mostra uma interação físico-química complexa entre as moléculas do inibidor e a superfície metálica. Os grupos fosfato estão quimicamente adsorvidos através das vacâncias de oxigênio do filme de óxido, enquanto a cadeia de hidrocarboneto forma uma barreira hidrofóbica que dificulta a intrusão do eletrólito contendo cloreto.

5.1.5 Packer Fluid + Glixal Comercial + Inibidor Polioliol Fosfato, pH 3,0

Após a comprovação da ação inibidora do polioliol fosfato contra a corrosão do aço 1020 em meio de *packer fluid*, foi selecionada a concentração de 500 ppm para os testes com glixal comercial, por ser a mais próxima da concentração do inibidor comercial utilizado. Os diagramas de Nyquist obtidos ao longo de 14 dias de imersão são apresentados nas Figuras 32a, sem polioliol e 32b, com polioliol.

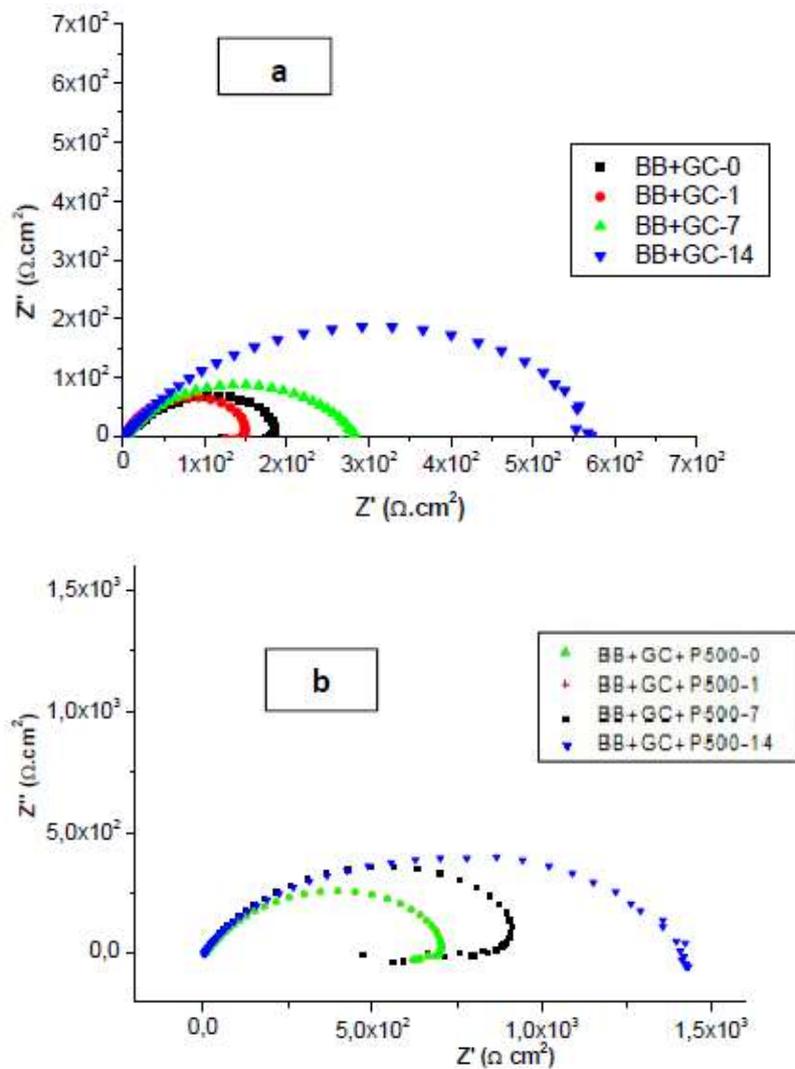


Figura 32. Diagramas de Nyquist para o aço 1020 em 50% em volume de *packer fluid* (BB) e 50 % de glioxal comercial (GC) após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão: (a) sem inibidor de corrosão e pH = 3,0; b) com 500 ppm de poliol fosfato, pH = 3,0.

No sistema sem inibidor, os gráficos apresentam um arco capacitivo nas altas frequências, que aumenta de diâmetro com o tempo de imersão, e um arco indutivo nas baixas frequências, que tende a desaparecer ao longo do tempo. O arco capacitivo está associado a um filme de óxido prévio ou a produtos de corrosão depositados sobre a superfície metálica, enquanto que o arco indutivo mostra a oxidação do metal, provavelmente através de uma camada porosa. Os dados de impedância foram tratados através do circuito $R_s(R_pQ)$, na ausência do arco indutivo, ou $R_s(Q_1[R_1(R_2L)])$, na sua presença. A Tabela 11 apresenta os valores encontrados.

Tabela 11. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q e n para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* e 50% de glioxal, na ausência de inibidor, pH 3,0.

Dias de imersão	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	R_{tc} (k Ω cm ²)	Q (μ F cm ⁻²)	n
0	-578	3,2	0,12	0,19	50	0,82
1	-582	2,9	0,12	0,15	220	0,93
7	-556	3,3	0,28	-	50	0,71
14	-597	3,4	0,60	-	42	0,74

Quando 500 ppm de poliol fosfato são adicionados ao meio (tempo “0” e de “1” dia ficam sobreponíveis) o comportamento é semelhante (Figura 32b), mas o arco capacitivo apresenta maior diâmetro, comprovando a eficácia da adição do inibidor. A Tabela 12 apresenta os parâmetros de impedância obtidos a partir do tratamento dos dados experimentais, como anteriormente descritos.

Tabela 12. Valores de E_{corr} , R_s , R_p , R_{tc} , Q , n e θ para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* e 50% de glioxal, na presença de 500 ppm de poliol fosfato, pH 3,0.

Dias de imersão	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	R_{tc} (k Ω cm ²)	Q (μ F cm ⁻²)	n	θ
0	-531	3,1	0,27	0,60	4,6	0,77	0,91
1	-526	4,1	0,58	0,60	5,6	0,75	0,97
7	-543	9,9	0,87	-	6,7	0,72	0,87
14	-553	11,6	1,34	-	4,0	0,64	0,90

Comparando os valores das Tabelas 11 e 12, pode ser verificado que a adição do poliol fosfato aumentou o E_{corr} , indicando a presença de óxido sobre a superfície do metal, ou a desativação de sítios catódicos. A resistência da solução próxima à superfície do eletrodo, a resistência à polarização e a resistência à transferência de carga também

aumentaram, enquanto que a capacitância diminuiu, indicando a presença de uma barreira física ao processo de corrosão, provavelmente devido a um filme de óxido prévio estabilizado pelo inibidor.

A visualização das Tabelas 5 e 12 permite comparar as eficiências dos dois inibidores, o comercial e o poliol fosfato, nas mesmas condições, inclusive quanto à faixa de pH. O E_{corr} e a resistência da solução são maiores em presença de poliol, entretanto, a resistência à polarização é maior em meio contendo inibidor comercial. Contudo, R_p diminui com o tempo de imersão com o inibidor comercial e aumenta, com o poliol. O que mais chama a atenção nos resultados experimentais é o valor da capacitância, muito menor e mais estável em meio com poliol. Esses resultados indicam fortemente a adsorção do poliol sobre um filme prévio, reformando-o e estabilizando-o. O grau de cobertura θ foi calculado através dos valores de capacitância sem e com inibidor, mostrando 90% de cobertura. Após 14 dias de imersão, todos os corpos de prova apresentaram perda do brilho metálico, mas não houve constatação da presença de pites.

Conclusão Parcial

Comparando os resultados dos testes de impedância no potencial de corrosão para o aço 1020 em meio contendo 50 % em volume de packer fluid e 50% de glioxal, com e sem poliol fosfato em pH 3,0, o aumento da resistência à polarização e a diminuição da capacitância indicam o caráter inibidor do poliol. Já a comparação entre os dois inibidores, comercial e poliol, nas mesmas condições experimentais, atestam o efeito do poliol sobre os valores de capacitância, indicando sua forte adsorção sobre a superfície metálica ou sobre o óxido prévio, atuando como um dielétrico entre o metal e a solução.

5.1.6 Packer Fluid + Glioxal Comercial + Inibidor Poliol Fosfato, pH 7,4

O poliol fosfato apresentou propriedades inibidoras à suscetibilidade à corrosão do aço 1020 em meio de *packer fluid* contendo glioxal comercial. Entretanto, o valor da resistência à polarização é menor que no mesmo meio contendo inibidor comercial. Conforme apresentado na Tabela 12, altos valores de R_p foram obtidos em meio de *packer*

fluid, mas em pH levemente alcalino. Portanto, com o objetivo de tentar ajustar as condições para aumentar a eficiência do inibidor, testes de impedância no E_{corr} foram feitos para o aço 1020 imerso em solução 50 % em volume de *packer Fluid* + 50 % de glioxal comercial, com e sem 500 ppm de poliol fosfato e com o pH ajustado em 7,4 por adição de NaOH. Os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos no potencial de corrosão ao longo de 14 dias de imersão são apresentados nas Figuras 33 (sem poliol) e 34 (com poliol).

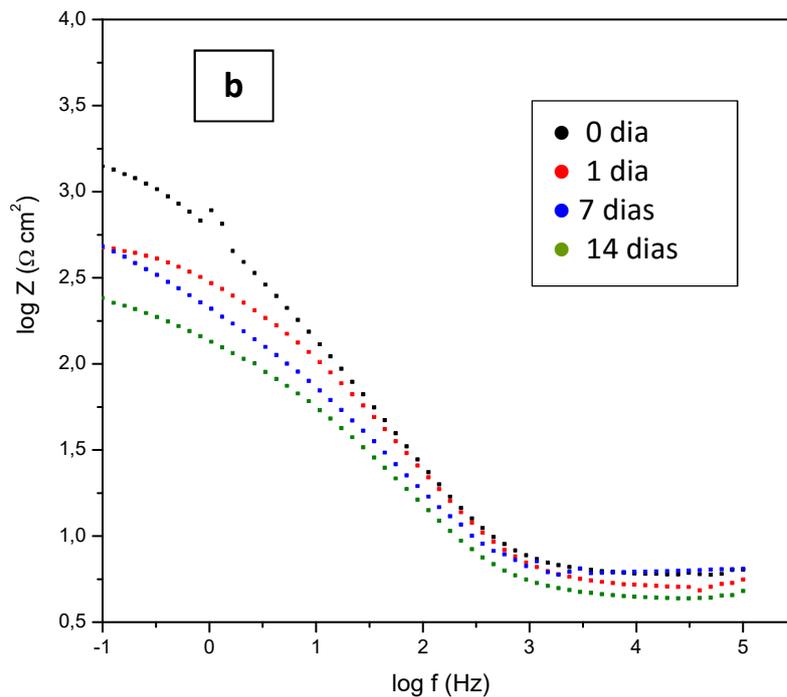
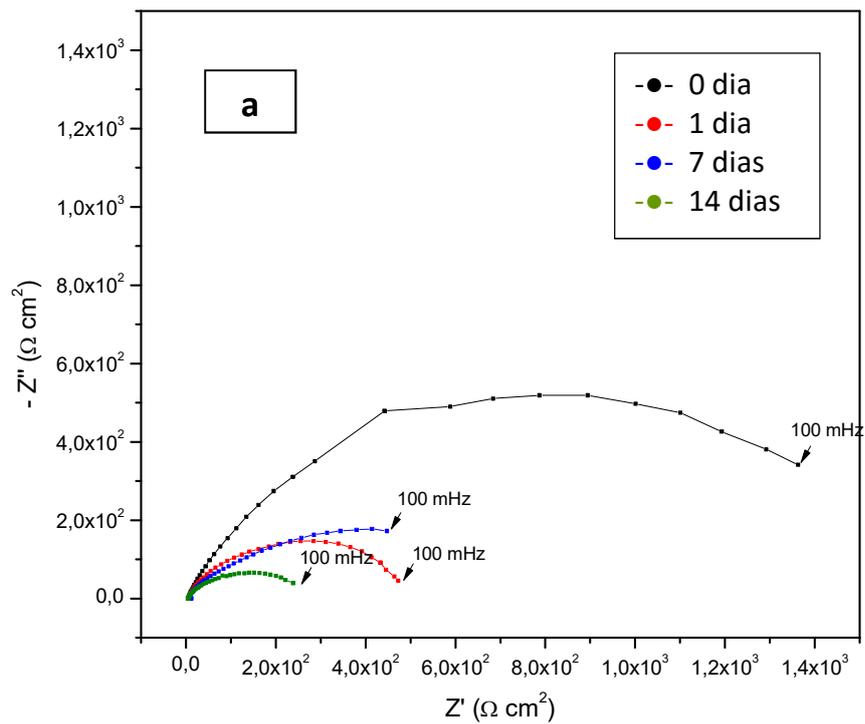


Figura 33. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em *packer fluid* (50%) e glicol comercial (50%) no E_{corr} , pH 7,4.

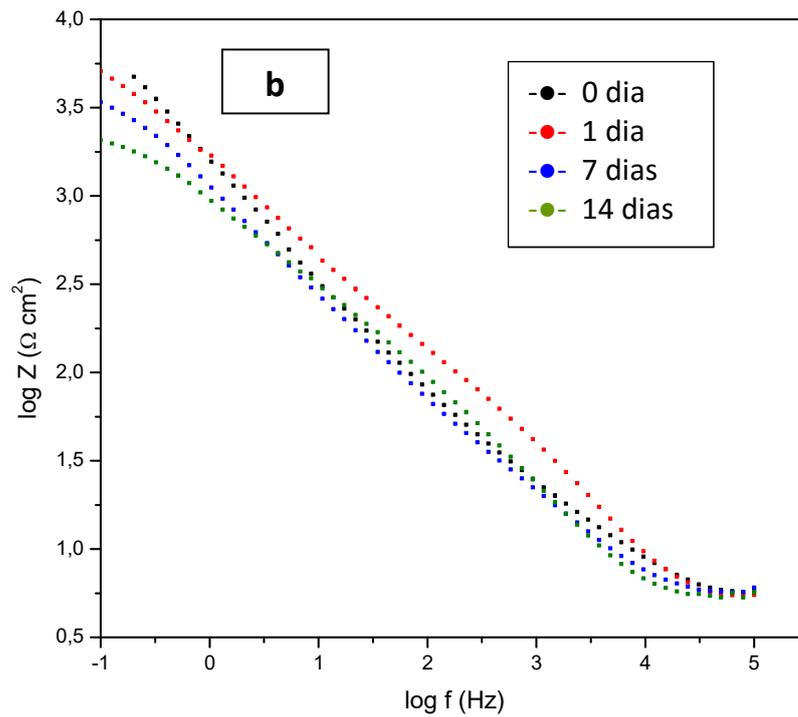
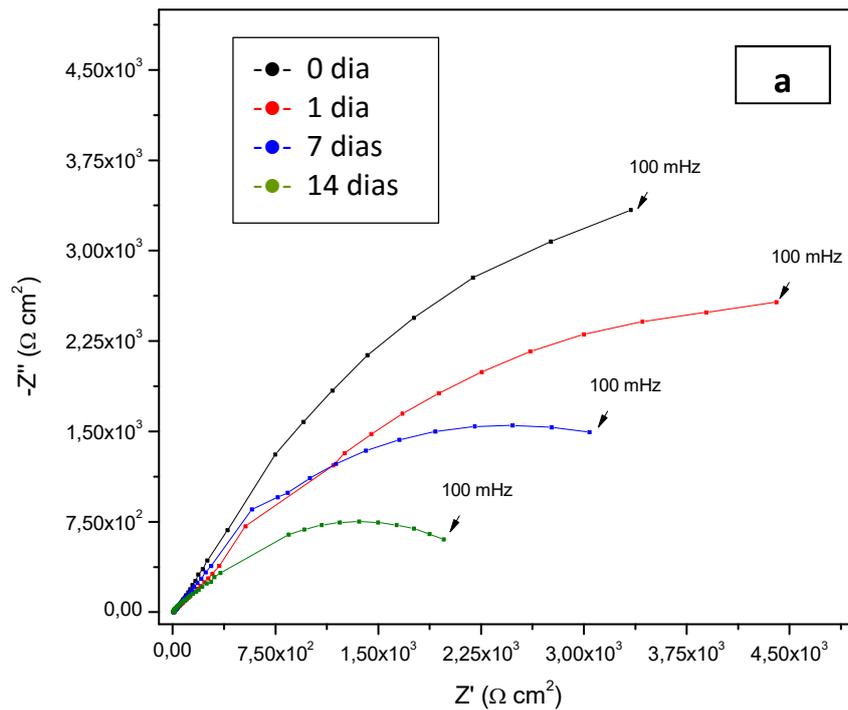


Figura 34. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em *packer fluid* (50%) e glioxal comercial (50%) contendo 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH 7,4.

No sistema sem inibidor, o diagrama de Nyquist (Figura 33b) apresenta um arco capacitivo que diminui de diâmetro com o tempo de imersão. O arco capacitivo está associado com o filme de óxido prévio ou produtos de corrosão depositados sobre a superfície do metal. Os diagramas de Bode (Figura 33a) para o mesmo sistema apresenta um patamar na alta frequência, relacionado com R_s , e outro, na baixa frequência, relacionado com R_p , separados por uma reta inclinada na região das frequências intermediárias, que representa a reatância capacitiva. Quando 500 ppm de poliol fosfato é adicionado ao meio (Figura 34a), o comportamento é similar, mas o arco capacitivo apresenta diâmetro maior, evidenciando a efetividade do inibidor. Nos diagramas de Bode (Figura 34b), a reatância capacitiva predomina na faixa de maiores frequências, indicando a presença de um filme entre a superfície metálica e a solução. Dados de impedância foram obtidos a partir dos diagramas de Nyquist (R_s e R_p) e dos diagramas de Bode (C). A capacitância foi calculada através de $C = (2\pi fZ)^{-1}$. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 13. Comparação dos parâmetro de impedância para o aço carbono AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em misturas de 50% *packer fluid* e 50% glioxal sem e com 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH = 7,4.

Dias de imersão	$C_{inibidor}$ (ppm)	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	C (μ F cm ⁻²)	θ
0	0	-664	5,1	1,6	59,3	
	500	-460	5,7	11,2	7,9	0,87
1	0	-644	5,3	0,70	71,6	
	500	-526	6,2	10,7	10,3	0,86
7	0	-629	6,0	0,46	87,5	
	500	-562	6,4	5,7	12,8	0,85
14	0	-612	4,7	0,27	108,1	
	500	-581	6,0	2,4	14,4	0,87

Na Tabela 13 é possível verificar que a adição do poliol fosfato aumenta o E_{corr} , podendo indicar ou a presença de óxido sobre o metal ou a desativação de sítios catódicos. A R_s exibe valores um pouco maiores, provavelmente porque a cadeia carbonada hidrofóbica e apolar provoca uma diminuição da condutividade iônica nas proximidades da superfície do eletrodo de aço. A resistência à polarização também aumenta, enquanto a capacitância diminui, indicando a presença de uma barreira contra o processo de corrosão, provavelmente devido à presença de um filme de óxido estabilizado pelo inibidor. Estes resultados confirmam a adsorção do poliol sobre o óxido, reformando-o e estabilizando-o.

Com o tempo de imersão há uma diminuição da R_p e um aumento da capacitância, tanto na presença quanto na ausência de poliol. Entretanto, na presença de poliol, R_p é maior e C é menor do que na solução sem inibidor, para qualquer tempo de imersão. O grau de cobertura, θ , calculado através dos valores de capacitância com e sem inibidor (equação 54), é $86 \pm 1\%$, independentemente do tempo de imersão. A comparação dos parâmetros de impedância para o aço AISI 1020 em *packer fluid* (Tabela 9) e em mistura de *packer fluid* e glioxal (Tabela 13) para o primeiro dia de imersão e concentração de inibidor igual a 500 ppm, mostra um aumento de R_p , uma diminuição de C e um aumento de θ , provavelmente devido à redução de cloreto da mistura, de 6 M para 3 M. Portanto, o poliol fosfato é efetivo na inibição da corrosão do aço ainda na presença de glioxal a 20% em volume.

Os diagramas de Tafel, obtidos para o aço AISI 1020 em misturas de *packer fluid* e glioxal durante 14 dias de imersão, são apresentados na Figura 35 (sem inibidor) e 36 (com inibidor). Na ausência de inibidor, a varredura catódica apresenta a onda relacionada à redução da água em presença de oxigênio, conforme equação (58):



A varredura anódica apresenta uma região ativa, onde ocorre a oxidação do Fe a espécies Fe(II), seguida de passivação, sem evidência do Potencial de Flade (E_F). Isso indica a presença de um óxido prévio, formado em contato com o ar e que não sofre redução durante a varredura catódica. Em aproximadamente -300 mV_{ECS} ocorrem rompimento do

filme e corrosão por pites. Quanto maior o tempo de imersão, maiores as correntes catódica, anódica e através da camada passiva que, devido à ação do cloreto, sofre afinamento e/ou aumento da porosidade.

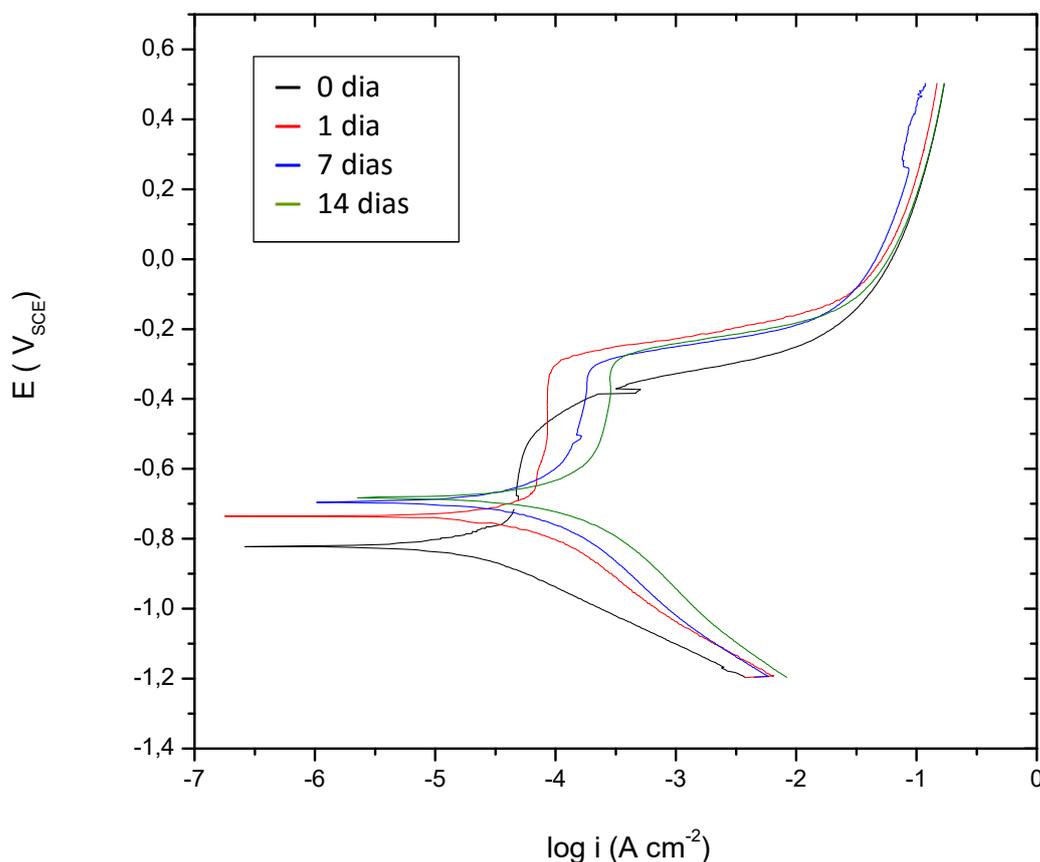


Figura 35. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão em 50% em volume de packer fluid 50% de glioxal, pH = 7,4. $v = 0,001\ V/s$.

Com a adição de inibidor (Figura 36), a varredura catódica apresenta menores valores de corrente, indicando a adsorção do inibidor e estabilização do filme de óxido que dificulta a transferência de carga entre o metal e as espécies da solução adjacente. Durante a varredura anódica pode ser observada uma zona ativa de potencial seguida por passivação e ruptura do filme, com aparecimento de pites, para o momento da imersão ou após um dia. Nas análises feitas após 7 e 14 dias de imersão, há uma diminuição de ambas as correntes anódica e catódica, bem como aumento do E_{corr} . Após a polarização, o aço apresenta pites.

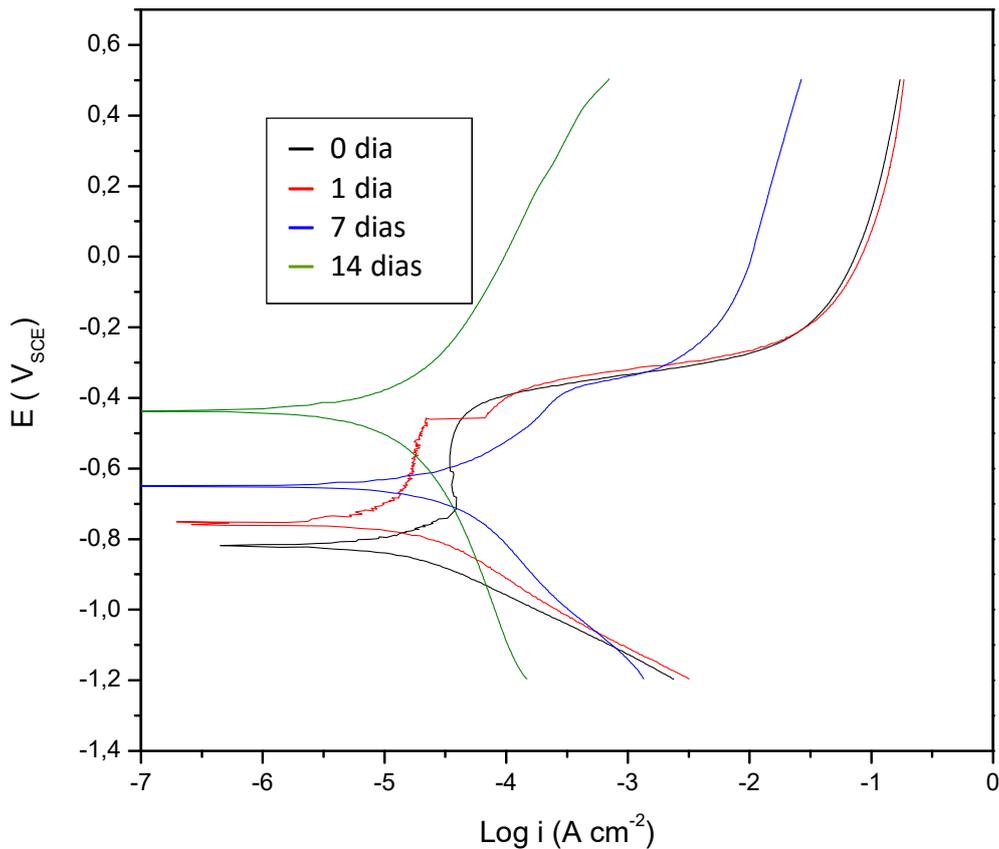


Figura 36. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 0, 1, 7 e 14 dias de imersão em 50% em volume de *packer fluid* 50% de glixal contendo 500 ppm de poliol, pH = 7,4. $v = 0,001$ V/s.

Os parâmetros de Tafel obtidos são apresentados na Tabela 14. Os valores de E_{corr} são mais negativos que os obtidos por Espectroscopia de Impedância, provavelmente porque a varredura do potencial iniciou em potenciais negativos ($-1,2$ V_{ECS}), ocorrendo redução parcial do filme de óxido formado ao ar. A análise de Tafel mostra que, em soluções com inibidor, o aço AISI 1020 apresenta maiores valores para os parâmetros de Tafel, maiores E_{corr} e menores correntes de corrosão, indicando a presença de uma barreira que dificulta a oxidação do Fe para Fe²⁺ ou Fe³⁺. Essa barreira surge da presença de poliol fosfato sobre o filme de óxido, estabilizando-o, e, como resultado, a ação do cloreto é diminuída ou retardada. O aumento nos parâmetros de Tafel (b_a e b_c) indica que o poliol fosfato é um inibidor de adsorção do tipo misto, porque dificulta tanto os processos catódicos quanto os processos anódicos que ocorrem sobre a superfície do metal. Como já

discutido, mesmo na presença de glicoxal, o inibidor se adsorve pela fixação do oxigênio do grupo fosfato nas vacâncias de oxigênio do óxido passivante, formando uma barreira física que dificulta o transporte da solução até a superfície do metal.

Tabela 14. Parâmetros de corrosão para o aço AISI 1020 ao longo do tempo de imersão em solução 50% em volume de *packer fluid* e 50% de glicoxal, com ou sem poliol fosfato, pH 7,4.

Dias de imersão	C _{inibidor} (ppm)	E _{corr} (mV _{SCE})	I _{corr} (μA cm ⁻²)	b _a (mV dec ⁻¹)	-b _c (mV dec ⁻¹)	ϕ (%)
0	0	-822	7,5	67	65	
	500	-820	5,4	91	67	28
1	0	-736	12,0	70	53	
	500	-758	3,8	109	116	68
7	0	-696	11,2	59	52	
	500	-651	2,5	156	156	78
14	0	-684	18,0	54	50	
	500	-438	3,3	120	147	92

Assumindo as condições de adsorção de Langmuir, como já demonstrado, o grau de cobertura (θ) pode ser definido de acordo com a equação (59):

$$\theta = \frac{K_{ads} K_{sol}}{1 + K_{ads} K_{sol}} \quad (59)$$

De acordo com I.B. Obot et al.⁵⁶ essa fórmula fornece uma relação analítica entre o grau de cobertura (θ) da superfície e as constantes termodinâmicas de adsorção (K_{ads}) e de formação de micela (K_{sol}).

A fim de alcançar a cobertura total ($\theta \rightarrow 1$), o produto $K_{ads} K_{sol} \gg 1$. Se a solução de inibidor tem uma forte tendência a formar micelas, K_{sol} é muito pequeno, de modo que K_{ads} deve ser muito grande para alcançar essa condição ($\theta \rightarrow 1$). Entretanto, K_{sol} reflete um balanço entre o caráter hidrofílico do grupo que forma a “cabeça” da micela e o caráter

hidrofóbico da “cauda” da micela. O inidor à base de poliol possui grupos fosfato hidrofílicos ao longo da cadeia carbonada. Esse *design* aumenta a hidrofilicidade, evitando a formação de micelas e permitindo que um maior grau de cobertura da superfície metálica seja alcançado. Ao mesmo tempo, a cadeia carbonada hidrofóbica atua como uma barreira que dificulta a penetração de água e cloreto.

A eficiência de inibição (φ) foi calculada a partir dos valores de corrente de corrosão, usando a equação (60):

$$\varphi = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (60)$$

onde i_{corr}^0 e i_{corr} representam a corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidor, respectivamente. Os valores de φ são apresentados na Tabela 14 e indicam que a eficiência de inibição aumenta com o tempo de imersão. Isso acontece porque a ação deletéria do cloreto sobre o aço, na ausência do inibidor, aumenta gradualmente, enquanto que, na presença de inibidor, a corrente de corrosão atinge um valor quase estacionário a partir do primeiro dia de imersão.

A Figura 37 mostra as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço AISI 1020 após 7 dias de imersão em mistura de *packer fluid* e glioxal, com e sem inibidor. Na ausência de inibidor, o aço apresenta uma superfície heterogênea com produtos de corrosão e pites. Na presença de inibidor, a superfície é mais homogênea, sem produtos de corrosão e poucos pites. Estas imagens confirmam a ação inibidora do poliol sobre o aço em misturas de *packer fluid* e glioxal.

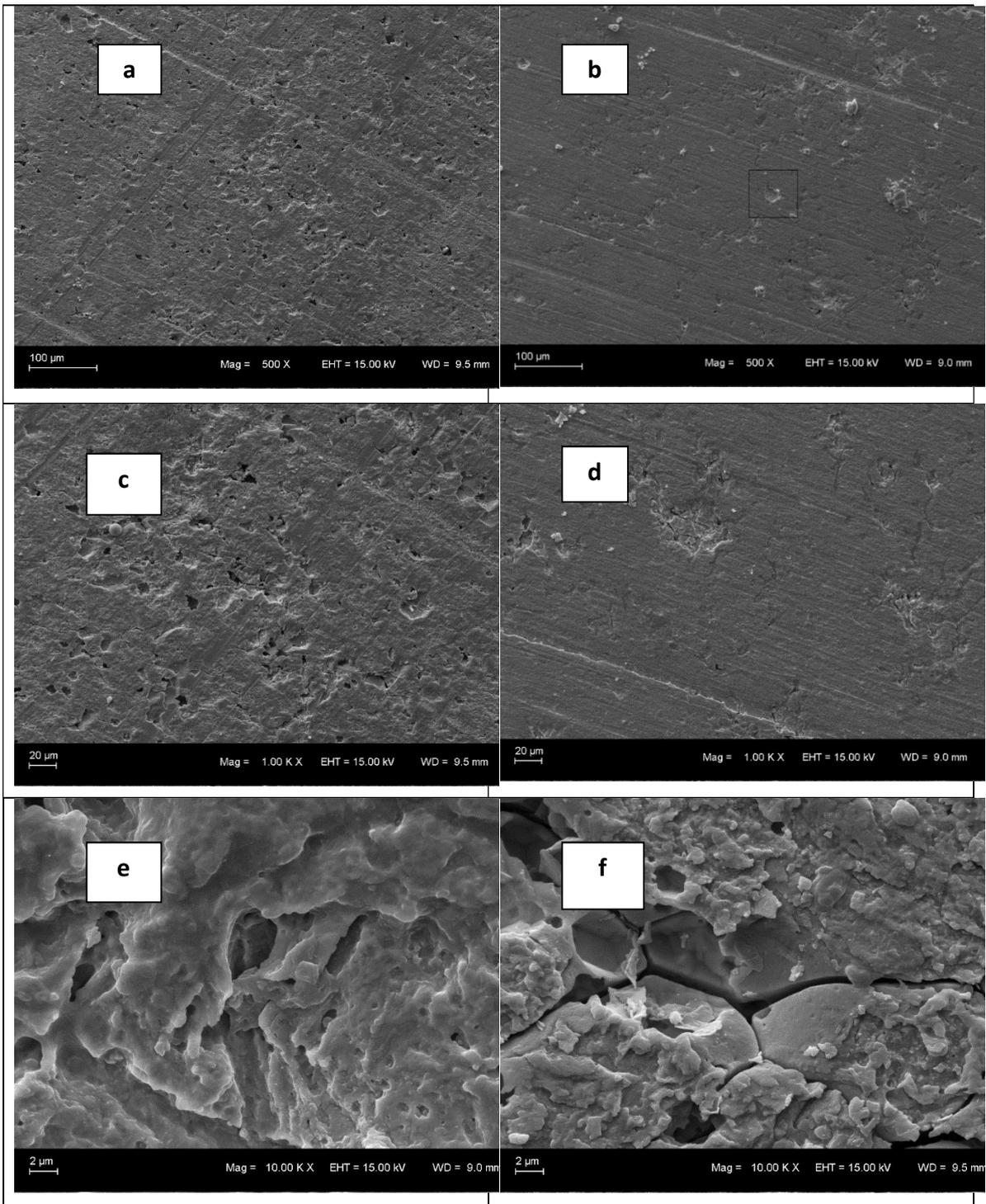


Figura 37. Imagens via MEV da superfície do aço AISI 1020, após 7 dias de imersão na mistura *packer fluid* e glicol (50 % em volume): (a) sem inibidor, ampliada 500X; (b) com 500 ppm de inibidor ampliada 500X; (c) sem inibidor, ampliada 1000X; (d) com 500 ppm de inibidor de corrosão ampliada 1000x, (e) sem inibidor, ampliada 10000x; (f) com 500 ppm de inibidor ampliada 10000x.

Conclusão Parcial:

Testes de impedância para o aço AISI 1020 no potencial de corrosão em solução de 50 % em volume de packer fluid e 50 % de glioxal com e sem poliol fosfato mostram que o pH interfere diretamente nos valores de resistência à polarização, e que a presença do inibidor, independentemente do pH, interfere no valor de capacitância. Para um alto valor de R_p é necessário um pH onde um filme de óxido seja estável, e para um baixo valor de C , é necessário estabilizar esse óxido contra a solubilização provocada pelo cloreto através da adsorção do poliol fosfato. Ao longo do tempo de imersão, R_p diminui e C aumenta, mas de forma mais marcante no meio sem inibidor, de modo que o grau de cobertura, na presença de inibidor, se mantém constante ($0,86 \pm 0,010$). Na análise de Tafel, os valores de E_{corr} são maiores e de i_{corr} são menores na presença de inibidor, para qualquer tempo de imersão. Da mesma forma, as constantes de Tafel (b_a e b_c) são maiores em presença do inibidor, atestando-o como um inibidor de corrosão do tipo misto, isto é, que se adsorve tanto sobre áreas catódicas quanto anódica.

5.1.7 Packer Fluid + Glioxal Comercial + Inibidor poliol fosfato, pH 7,4: influência do teor de fosfato

Testes de impedância eletroquímica foram feitos com amostras do aço AISI 1020 para três sistemas: solução 50 % de packer fluid e 50 % de glioxal comercial com pH ajustado a 7,4 por adição de NaOH sem inibidor e com 500 ppm de inibidor, contendo 2,5 ou 10 % de fósforo em H_3PO_4 durante o processo de fosfatação do poliol. As análises foram realizadas durante 14 dias de imersão nessas soluções e teve por objetivo avaliar o efeito da quantidade de grupos fosfato acoplados à cadeia de hidrocarboneto na ação inibidora do poliol.

As Figuras 33 e 34, já discutidas, mostram os diagramas de impedância obtidos para o aço AISI 1020 em misturas de packer fluid e glioxal sem e com 500 ppm de inibidor, respectivamente. Na Figura 34, o teor mássico de fósforo na molécula de inibidor, na forma de H_3PO_4 , é de 10%. A Figura 38 (a e b) mostram os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos

ao longo do tempo de imersão do aço AISI 1020 com inibidor à base de poliol fosfato contendo 2,5 % de H_3PO_4 .

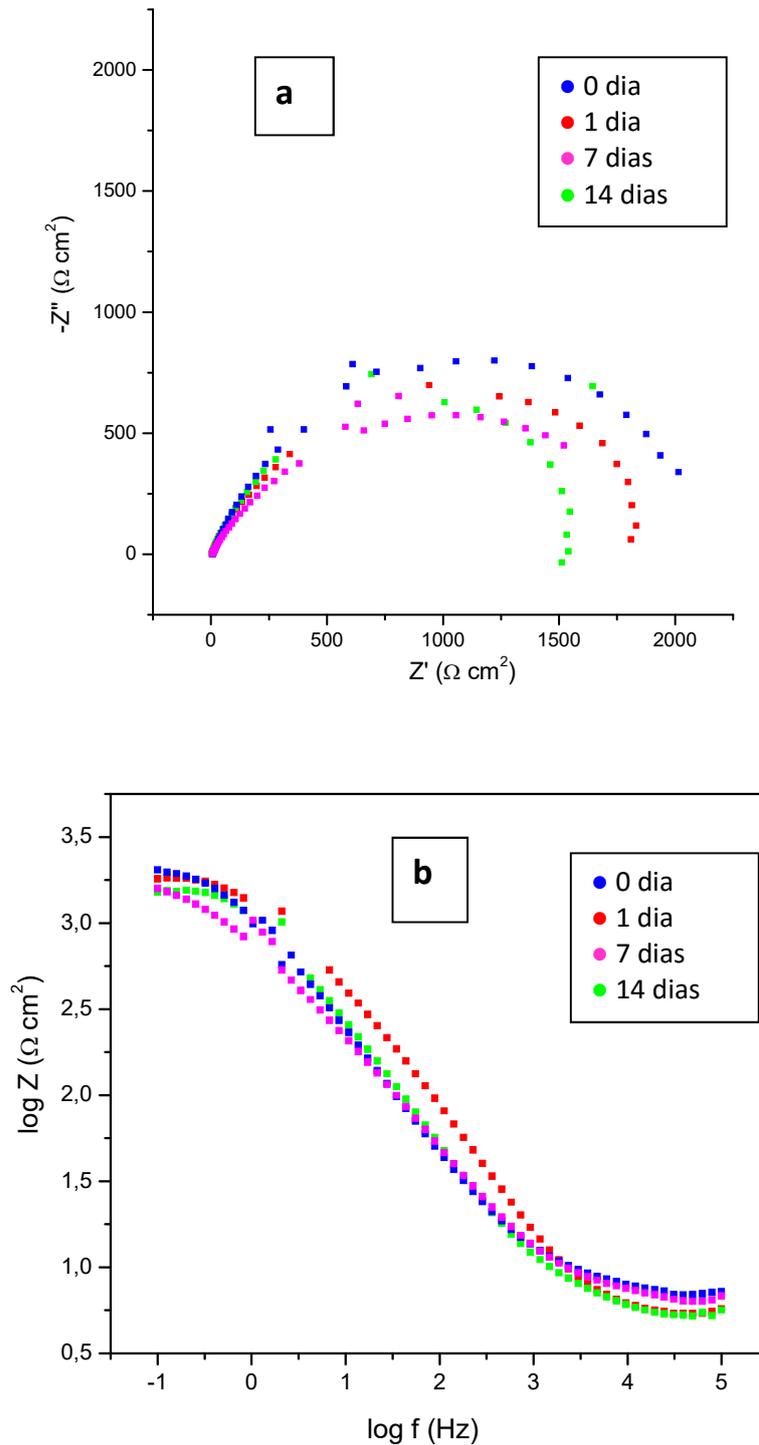


Figura 38. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em *packer fluid* (50 %) e glixal comercial (50 %) contendo 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , pH 7,4. Teor de $H_3PO_4 = 2,5 \%$.

Os diagramas de impedância para o aço AISI 2010 em meio contendo poliol com 2,5 % em H_3PO_4 apresentam o mesmo formato daqueles com poliol com 10 % em P (Figura 34): em Nyquist, um arco capacitivo incompleto, que representa a interface metal/filme/solução; em Bode, um patamar na alta frequência, que representa R_s , a resistência da solução nas proximidades do eletrodo de aço, uma reta inclinada na média frequência, relacionado com a capacitância da interface metal/filme/solução, que muda de inclinação na baixa frequência. Nessa região, a impedância está relacionada com a R_p , a resistência à polarização na interface metal/filme. Os dados de impedância foram tratados da mesma forma como feito com os dados experimentais apresentados nas Figuras 33 e 34. R_s e R_p foram avaliados a partir dos diagramas de Nyquist, e C foi calculada através de $(2\pi fZ)^{-1}$. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos, conjuntamente com os sistemas sem inibidor e com inibidor à base de poliol com 10% em P.

A análise dos valores obtidos mostra valores intermediários entre o sistema sem inibidor e o sistema com inibidor a 10 % de P. A presença de poliol fosfato na proporção de 2,5% em P não provocou mudanças significativas no E_{corr} em relação ao sistema sem inibidor. Os valores entre -656 mV_{ECS} ($= -414 \text{ mV}_{ENH}$) e -611 mV_{ECS} ($= -369 \text{ mV}_{ENH}$) correspondem, no diagrama de Pourbaix, ao aço passivado por um óxido duplo de Fe(II) e Fe(III), tipo espinélio. Portanto, os valores do potencial de corrosão, para essa concentração de fósforo no inibidor, estão mais relacionados com o pH da solução. Todavia, a R_p é maior do que no meio sem inibidor, indicando que o poliol já exerce uma barreira que dificulta o processo de corrosão. O efeito inibidor também é comprovado pelos menores valores de capacitância, em relação ao meio sem inibidor. Com o tempo de imersão, R_p diminui e C aumenta, mas de forma menos drástica do que na ausência do inibidor. O grau de cobertura calculado para esse teor de P é menor do que para inibidor com 10 % de P. Isso indica a presença de um filme de óxido menos estabilizado, que não cobre totalmente a superfície do metal, expondo áreas catódicas e permitindo a oxidação do ferro. Os resultados apontam para o importante papel do ânion fosfato na adesão química do inibidor nas vacâncias de oxigênio do óxido de ferro, levando a uma maior estabilização do óxido passivante.

Tabela 15. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbon AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em misturas de 50 % packer fluid e 50 % glioxal sem e com 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , $pH = 7,4$, com 2,5 % ou 10% de P em H_3PO_4 .

Dias de imersão	$C_{inibidor}$ (ppm)	E_{corr} (mV _{ECS})	R_s ($\Omega\text{ cm}^2$)	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	C ($\mu F\text{ cm}^{-2}$)	θ
0	0	-664	5,1	1,6	59,3	
	500 (2,5 %)	-656	5,3	2,2	10,3	0,83
	500 (10 %)	-460	5,7	11,2	7,9	0,87
1	0	-644	5,3	0,70	71,6	
	500 (2,5 %)	-640	5,2	2,1	15,3	0,79
	500 (10 %)	-526	6,2	10,7	10,3	0,86
7	0	-629	6,0	0,46	87,5	
	500 (2,5 %)	-628	6,8	1,9	17,3	0,80
	500 (10 %)	-562	6,4	5,7	12,8	0,85
14	0	-612	4,7	0,27	108,1	
	500 (2,5 %)	-611	6,2	1,6	18,7	0,83
	500 (10 %)	-581	6,0	2,4	14,4	0,87

Conclusão Parcial:

Testes de impedância para o aço AISI 1020 no potencial de corrosão em solução de 50 % em volume de packer fluid e 50 % de glioxal sem inibidor à base de poliol, e com inibidor contendo 2,5% ou 10% de teor de P em H_3PO_4 , evidenciam a influência do grupo fosfato na eficiência da proteção contra a corrosão provocada pela alta concentração de cloreto. Quanto maior a concentração de P, ou seja, maior o número de ânions fosfato ligados à cadeia de hidrocarboneto, maior a resistência à polarização, menor a capacitância e maior o grau de cobertura da superfície metálica. Essa tendência se mantém, mesmo após 14 dias de imersão. Os resultados evidenciam o papel do fosfato, em promover a estabilização do filme de óxido de ferro por adsorção química, através da ligação do oxigênio ligado ao fósforo e as vacâncias de oxigênio do filme de óxido defeituoso. Portanto,

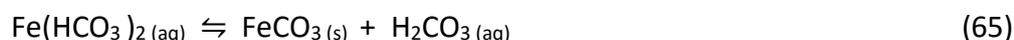
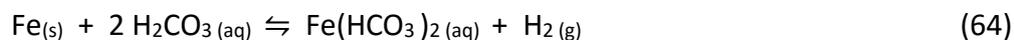
quanto maior o número de grupos fosfato, mais aderente é a molécula e maior seu efeito barreira contra a corrosão.

5.1.8 *Packer Fluid* + Glioxal Comercial + Inibidor polioli fosfato, pH 7,4: influência da presença de CO₂

Na indústria do petróleo, o gás CO₂ pode estar presente, dissolvido no óleo. A corrosão provocada pelo CO₂ leva à deterioração de equipamentos e tubulações de aço carbono, resultando em acidentes e alto custo. A solubilização do CO₂ gera H₂CO₃, de acordo com:



O seguinte mecanismo é proposto para a corrosão do aço carbono, provocada pelo CO₂¹⁴⁰ :



Em meio aquoso saturado com CO₂, o produto de corrosão gerado é o carbonato ferroso, que tem baixa solubilidade e precipita sobre a superfície do aço, formando um filme de produtos de corrosão que atua como barreira, separando o aço do meio agressivo. Entretanto, a estabilidade do filme depende do pH do meio. Em pH ácido, o filme se dissolve e perde suas propriedades protetoras. Além disso, independentemente do pH, o filme de produtos de corrosão é poroso e ânions agressivos podem atravessá-lo e reagir com a matriz metálica. Ânions cloreto são preferencialmente adsorvidos sobre a superfície metálica, em relação a HCO₃⁻ ou CO₃²⁻, desfavorecendo a formação de FeCO₃¹⁴¹. Por essa razão, foi verificada a influência da presença de CO₂ sobre a eficiência de inibição do polioli fosfato em meio de *packer fluid* e glioxal. Corpos de prova de aço AISI 1020 foram deixados em imersão na mistura de *packer fluid* e glioxal, com e sem inibidor, durante 24 horas com borbulhamento de gás CO₂. Após, o borbulhamento foi cessado e foram realizados

experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 39 (a e b) apresenta os resultados obtidos, na presença e na ausência de inibidor poliol fosfato.

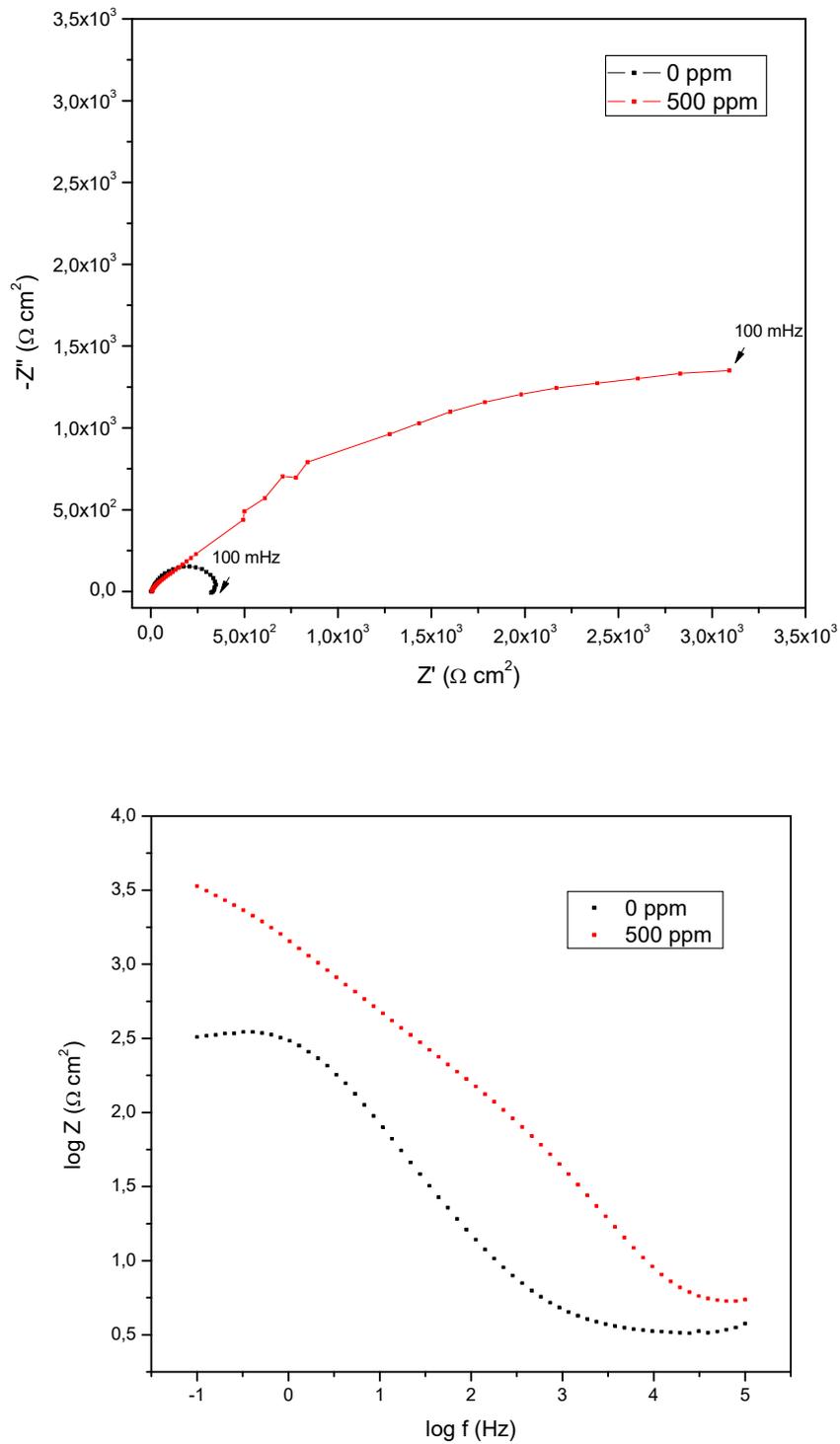


Figura 39. Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço carbon AISI 1020 em *packer fluid* (50 %) e glicol comercial (50 %) com e sem 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr} , após 24 horas de imersão com borbulhamento de CO_2 .

Na ausência de inibidor, o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo fechado, que representa a interface metal/solução, caracterizado pela resistência de solução (R_s), pela capacitância da dupla camada elétrica (C) e resistência à polarização (R_p). Em Bode, R_s e R_p são determinados nos patamares de impedância na alta e na baixa frequência respectivamente, separados pela reta inclinada na faixa de frequência intermediária, que representa a capacitância C . Quando inibidor é adicionado ao meio, o arco capacitivo aumenta de diâmetro e é incompleto na baixa frequência, indicando um maior efeito capacitivo. O mesmo resultado é visualizado em Bode, com a reta capacitiva dominando praticamente toda a faixa de frequência onde a impedância foi avaliada. Esse resultado indica a presença de uma camada protetora entre a superfície do metal e a solução. Na ausência de inibidor, o filme de óxido pré-existente, formado durante a preparação do eletrodo de trabalho, não é estável, se dissolvendo e não conferindo proteção. O cloreto de adsorve preferencialmente aos íons carbonato e bicarbonato, atacando a matriz metálica (equações 46 a 49). Em meio com inibidor, o filme de óxido prévio é estabilizado pela adsorção química do oxigênio do grupo fosfato nos defeitos do óxido, e pela adsorção física da parte apolar do inibidor. Essa camada protetora retarda o efeito dos íons cloreto.

A Tabela 16 apresenta uma comparação dos parâmetros de impedância, obtidos a partir de Nyquist (R_s e R_p) e Bode (C), e da fração de cobertura da superfície do aço (θ), calculada a partir da capacitância (equação 54), para os sistemas com e sem inibidor (500 ppm), e com e sem borbulhamento de gás CO_2 . Na ausência de inibidor, a R_s é menor na solução com CO_2 , em relação à solução sem CO_2 . Na presença de CO_2 há formação de H_2CO_3 (Equações 61 e 62), um ácido fraco que se ioniza, conforme a Equação 63. A ionização aumenta a condutividade da solução, e a resistência R_s diminui. O E_{corr} e a R_p diminuem, enquanto C aumenta, indicando que, em presença de CO_2 a solução é mais corrosiva, pois a reação de oxidação é facilitada. Com o borbulamento de CO_2 e formação de ácido carbônico, o pH da solução diminui de 7,4 para 5,6. Em meio ácido, o produto de corrosão $FeCO_3$ é solúvel e não confere proteção ao aço contra o ataque do cloreto. Na presença de inibidor à base de poliol fosfato, os parâmetros de impedância mudam drasticamente. Independentemente da presença de CO_2 , o E_{corr} é maior, indicando presença de filme de óxido protetor ou desativação de sítios catódicos, levando à proteção do metal. A R_s é

menor em meio com inibidor e CO₂ devido ao aumento de concentração iônica relacionada à presença dos íons H⁺, HCO₃⁻ e CO₃²⁻. A R_p é maior em meio com inibidor, independentemente da presença de CO₂. Entretanto, mesmo com alto valor, R_p diminui quando há borbulamento de CO₂. O fato marcante é o pequeno valor da capacitância, em relação à ausência de inibidor, e que não sofre influência do CO₂, nem do pH do meio. Isso indica a presença de uma barreira física, dielétrica, entre o aço e a solução, com uma fração de cobertura alta.

A Figura 40 apresenta os diagramas de Tafel obtidos para o aço AISI 1020 após 24 de imersão em *packer fluid* e glioxal, com e sem inibidor, com borbulamento de CO₂. Na presença de inibidor, a reação de redução dos íons H⁺ é polarizada, provavelmente pelo bloqueio dos sítios catódicos por adsorção do poliol fosfato. Na varredura anódica, a corrente da zona passiva na presença de inibidor é menor mas, após rompimento do filme e nucleação de pites, os diagramas são semelhantes.

Tabela 16. Comparação dos parâmetros de impedância para o aço carbon AISI 1020 em misturas de 50% *packer fluid* e 50% glioxal com ou sem 500 ppm de poliol fosfato, no E_{corr.} - Influência do CO₂.

CO ₂	C _{inibidor} (ppm)	E _{corr} (mV _{ECS})	R _s (Ω cm ²)	R _p (kΩ cm ²)	C (μF cm ⁻²)	θ
s/ CO ₂	0	-644	5,3	0,70	71,6	
c/ CO ₂	0	-674	3,2	0,35	111,5	
s/ CO ₂	500	-526	6,2	10,7	10,3	0,86
c/ CO ₂	500	-534	5,3	5,9	10,2	0,91

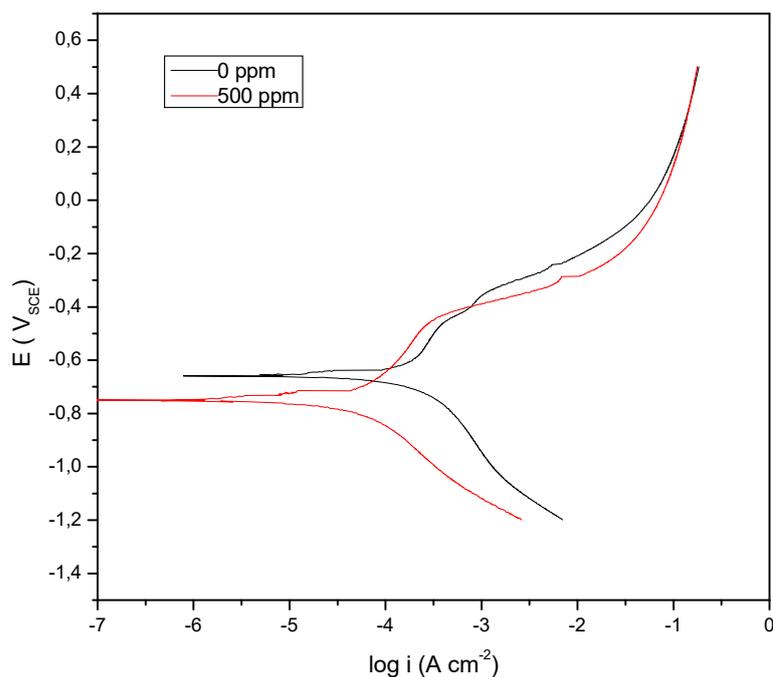


Figura 40. Gráficos de Tafel para o aço 1020 após 1 dia de imersão em 50% em volume de *packer fluid* 50% de glioxal contendo 500 ppm de polioliol, na presença de CO₂. $v = 0,001 \text{ V/s}$.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros de Tafel obtidos a partir dos diagramas. Os valores de E_{corr} são mais negativos que nos experimentos de impedância porque a varredura iniciou em potenciais negativos. Com a baixa velocidade de varredura do potencial, o aço AISI 1020 permaneceu um tempo sob polarização catódica, podendo ter ocorrido a redução e o afinamento do filme de óxido inicial. Os resultados obtidos corroboraram aqueles de impedância eletroquímica. Na ausência de inibidor, o meio com CO₂ apresenta maior corrente de corrosão e menores constantes de Tafel, tanto anódica quanto catódica, mostrando despolarização dos processos de transferência de carga que ocorrem através da interface metal/solução, ou seja, oxidação do Fe e redução da água. Com a adição de inibidor à base de polioliol fosfato, a corrente de corrosão diminui e as constantes de Tafel aumentam, indicando a presença de um filme de óxido e inibidor adsorvido que protege o aço. Na presença de CO₂ dissolvido, a corrente volta a aumentar

e as constantes de Tafel diminuem, mas não na mesma ordem de grandez do meio com CO₂ e sem inibidor. Portanto, o inibidor retarda a corrosão do aço AISI 1020, mesmo na presença de CO₂.

Tabela 17. Comparação dos parâmetros de corrosão para o aço carbon AISI 1020 em misturas de 50% packer fluid e 50% glioxal com 500 ppm de poliol fosfato, pH = 7,4. Influência do CO₂.

Dias de imersão	C _{inibidor} (ppm)	E _{corr} (mV _{SCE})	I _{corr} (μA cm ⁻²)	b _a (mV dec ⁻¹)	-b _c (mV dec ⁻¹)	φ (%)
s/ CO ₂	0	-736	12,0	70	53	
c/ CO ₂	0	-674	15,9	42	43	
s/ CO ₂	500	-758	3,8	109	116	68
c/ CO ₂	500	-752	5,2	72	44	67

Conclusão Parcial:

A avaliação do efeito do CO₂ sobre a corrosão do aço AISI 1020 em meio de packer fluid e glioxal e sua inibição por poliol fosfato foi realizada após 24 de imersão com borbulhamento contínuo do gás. Testes de impedância mostram que em meio sem inibidor, a resistência à polarização diminui e a capacitância aumenta em relação ao meio sem CO₂ devido à diminuição do pH e da formação de FeCO₃ solúvel e não protetor. Com a adição do inibidor, a resistência a polarização é menor na presença de CO₂ dissolvido, mas maior do que na ausência de inibidor. Entretanto, a capacitância tem um baixo valor, semelhante ao sistema sem CO₂ e com inibidor. Portanto, a presença do gás não impede a estabilização do filme de óxido pelo poliol fosfato. A análise por Tafel confirma os resultados de impedância, apresentando menor corrente de corrosão e maiores constantes de Tafel para o meio com CO₂ e com inibidor. O poliol fosfato inibe a corrosão do CO₂ presente no petróleo, em meio de misturas de packer fluid e glioxal.

5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO SEQUESTRO DO H₂S COM GLIOXAL

A literatura apresenta a reação do glicoxal^{35,142}, com H₂S seguindo a proporção de 3 mols de C₂H₂O₂ (ou seus hidratos) para 2 moles de H₂S, resultando como produto de reação o *trans,trans,4,4',5,5'*-tetrahidroxi-2,2'-(1,3-tioxolano), conforme Figura 41.

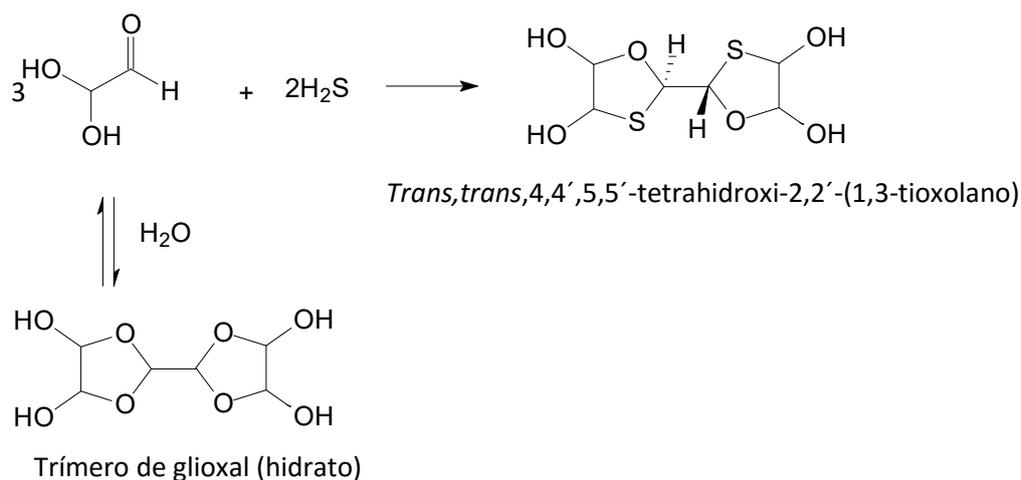


Figura 41. Possível produto da reação dos hidratos de glicoxal com H₂S³⁵.

Durante todo o processamento do petróleo, desde sua extração até o refino, é indispensável conhecer a solubilidade e estabilidade térmica dos produtos resultantes da remoção desse gás, a fim de evitar impactos como a decomposição térmica liberando H₂S, CS₂, S^o, entre outros compostos tóxicos ou contaminantes ao sistema, assim como a deposição de material ao longo das linhas ou equipamentos. Diante da necessidade de estudo quanto aos possíveis impactos do produto de sequestro do H₂S, foi realizado o experimento de obtenção e caracterização dos compostos.

Quando H₂S foi borbulhado na solução de glicoxal 40% (6,89 mol/L) à temperatura ambiente, foi observada, ao longo do tempo, a formação de um sólido cristalino branco (Figura 42).



Figura 42. Imagem do produto da reação do glioxal com H₂S, obtido em laboratório.

O sólido cristalino foi caracterizado via análise de infravermelho¹⁴³ (Figura 43) em comparação ao glioxal puro, a fim de verificar possível resíduo do agente sequestrante junto ao produto de sequestro. As principais diferenças entre o espectro do glioxal e o sólido cristalino são as vibrações de deformação axial atribuídas à ligação C-S¹⁴⁴, que ocorrem entre 700 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹, de intensidade menor que as típicas ligações C-H. Alta intensidade das bandas de OH na região de 3365-3370 cm⁻¹ para o produto de sequestro era esperada diante da presença de quatro grupos hidroxilas. Da mesma forma, era esperada uma intensidade menor para o glioxal, já que foi desidratado. Entretanto, a presença da banda a 1631 cm⁻¹, característica do grupo C=O, indica a presença de glioxal não reagido no produto de sequestro.

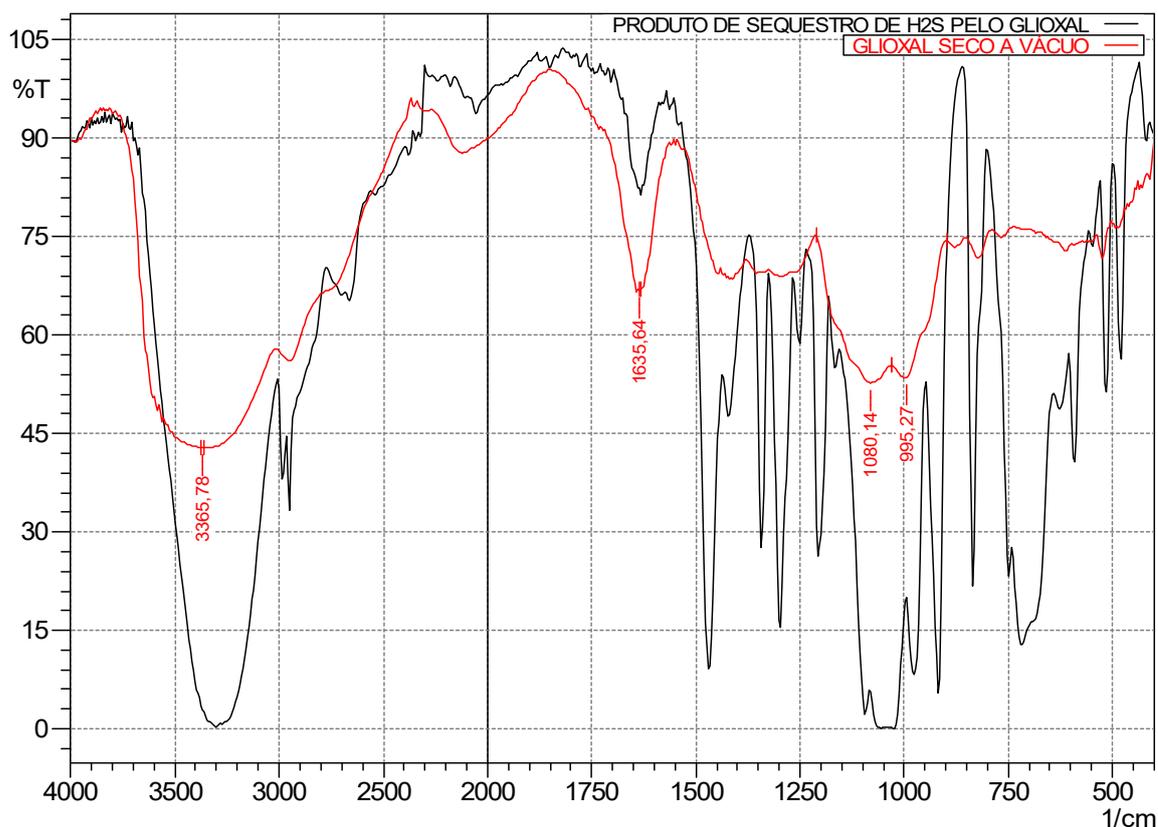


Figura 43. Infravermelho do (-) glixal seco a vácuo e (-) do produto de sequestro do H₂S pelo glixal.

O glixal é muito solúvel em etanol e água (>100 mg/mL a 22°C)¹⁴², já o sólido obtido (produto da reação do glixal com H₂S) apresentou baixíssima solubilidade em etanol (<10 mg/mL a 20°C) e insolubilidade em água, além disso, a amostra do produto de sequestro apresentou ponto de fusão muito superior (154-157°C) ao glixal (50,4°C)¹⁴². Estes resultados sugerem que, a ocorrência de resíduo de glixal presente neste sólido cristalino, é muito baixa.

É importante conhecer as propriedades térmicas dos produtos envolvidos no tratamento químico do petróleo, pois a extração no sistema Pré-Sal pode atingir temperaturas de aproximadamente 140°C, assim como durante o processamento de refino pode-se atingir temperaturas maiores ainda. Por estes motivos, foi analisada a estabilidade térmica do produto de reação do glixal com H₂S, via análise de TGA e TGA-MS (Figura 44 e 45).

Conforme é apresentado na literatura¹⁴⁵⁻¹⁴⁷, o glicoxal é estável até aproximadamente 150°C, resultando em produtos de menor massa molecular (CH_2O , CO_2 , CO , H_2). Já quanto ao produto de reação do glicoxal com H_2S , foi observado experimentalmente (Figura 44) que este apresenta perda de massa desde a temperatura inicial, atingindo o máximo de perda de massa a 160-170 °C. O produto apresentou duas grandes perdas: a primeira perda mássica de 51,45% até 330°C, sendo apenas 2% de perda no intervalo de temperatura 50 – 100°C, possivelmente devido à umidade residual. A partir de 330°C, houve uma perda de aproximadamente 40,87%, restando um resíduo de 7,68%.

Diante de solubilidade e estabilidade térmica, é esperado que o produto resultante da reação do glicoxal com H_2S permaneça disperso na fase oleosa, possa alcançar as operações de refino.

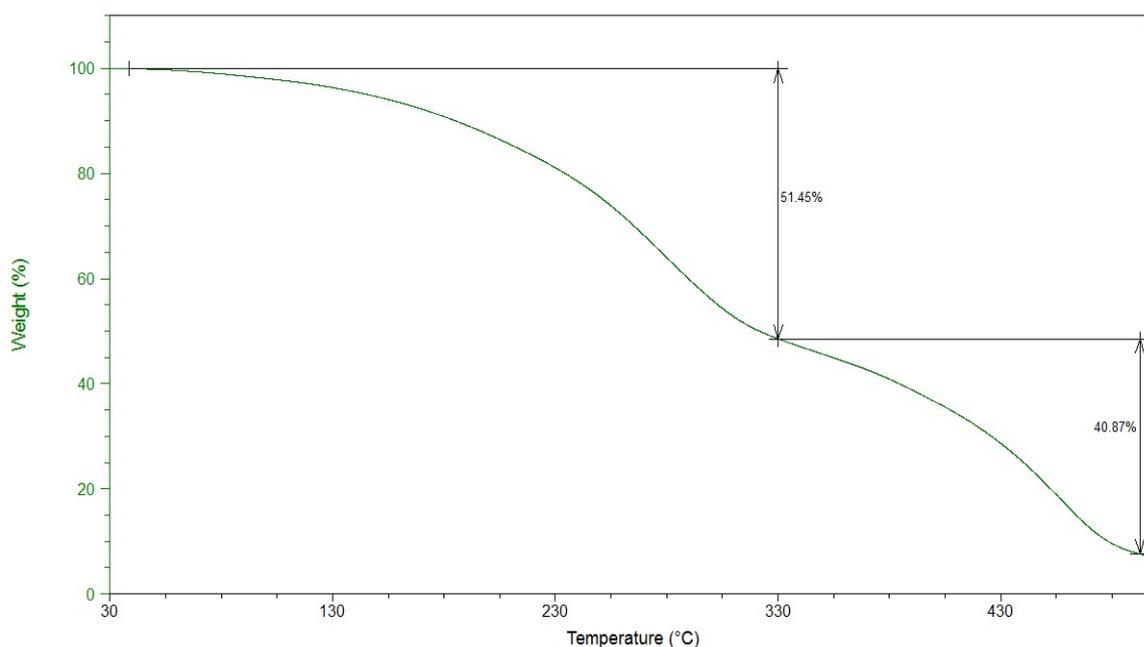


Figura 44. Termograma do produto de reação do glicoxal com H_2S , 10°C/min até 500°C.

A análise de espectrometria de massas realizada simultaneamente com a análise de termogravimétrica (TGA), (Figura 44), através da varredura das massas atômicas de 1 a 250 (m/e) dos gases emanados com tempo de coleta de dados de 0,2s em cada massa (Figura

45). Foi observada a presença dos fragmentos $H_2S=33/34$ m/e; $CH_2O= 30$ m/e, na primeira perda de massa, porém com intensidades consideravelmente baixas. Durante toda a análise não foi identificado o sinal m/e =76, referente aos fragmentos de CS_2 , gás indesejável, em especial no processo de craqueamento, por contaminar catalisadores, além da corrosividade de seus subprodutos. Devido a isso pode-se considerar que o fragmento a 44/45 m/e, que apresenta uma maior intensidade, corresponde a perda de CO_2 , e não de CS/CS^+ .

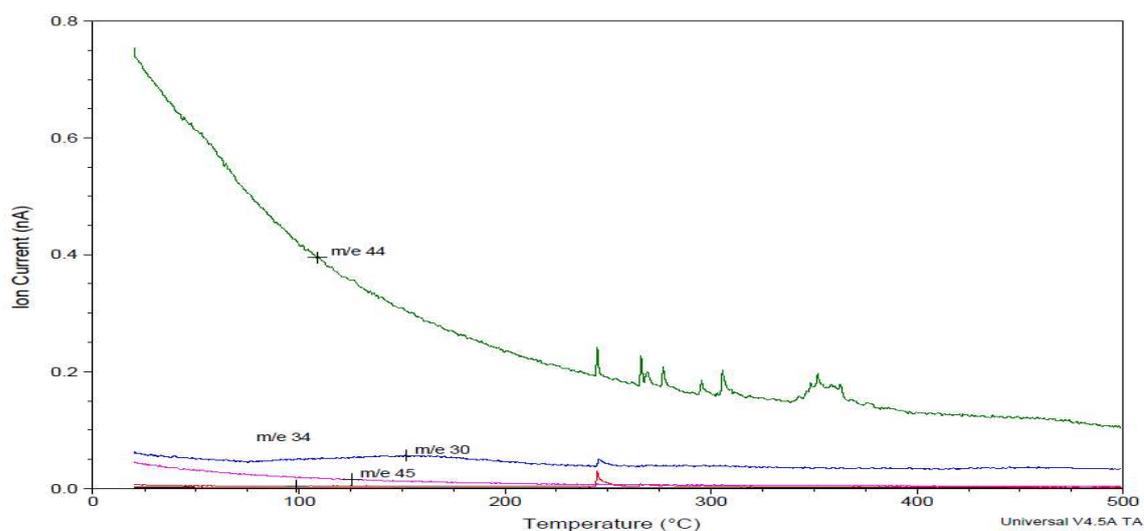


Figura 45. Espectro de Massas (via TGA/MS) do produto de reação do glicoxal com H_2S , $10^\circ C/min$ até $500^\circ C$.

Conclusão Parcial: O produto da reação de sequestro do H_2S pelo glicoxal apresenta uma perda de massa superior a 50% até $300^\circ C$, e um estudo mais aprofundado quanto aos seus possíveis impactos no refino deve ser realizado. A decomposição do produto não apresentou liberação de CS_2 , inconveniente identificado aos tratamentos com triazina.

6 CONCLUSÃO

No presente estudo foi avaliada a eficiência de inibição à corrosão do aço carbono 1020 em meio de *packer fluid* por poliol fosfatato, composto obtido a partir de fontes renováveis e ambientalmente amigável, com o propósito de viabilizar a utilização de glicol na mitigação do gás H₂S, proveniente das jazidas de petróleo brasileiro.

Os testes iniciais foram realizados em meio contendo glicol e um inibidor comercial, para fins de comparação dos parâmetros eletroquímicos com o inibidor proposto. Testes de impedância eletroquímica no potencial de corrosão para o aço 1020 nos sistemas estudados mostraram que:

- i) O meio com *packer fluid*, mesmo contendo o inibidor de corrosão (comercial), apresentou corrosão generalizada com nucleação de pites após 30 dias de imersão.
- ii) A adição de glicol comercial ao *packer fluid* tornou o meio mais corrosivo devido à diminuição do pH, além de, provavelmente, competir com o inibidor comercial em sua adsorção sobre a superfície do aço, mas sem ação inibidora. Houve uma diminuição da região passiva para 100 mV_{ECS} com E_{pite} semelhante ao sistema só com cloretos.
- iii) Para o meio contendo *packer fluid* e glicol purificado, a elevação do pH (devido à retirada dos ácidos orgânicos residuais do glicol) não foi suficiente para diminuir a suscetibilidade à corrosão do aço 1020 em meio de *packer fluid*, evidenciando que a principal causa da corrosão é a alta concentração de cloreto.
- iv) Independente da presença ou não de inibidor de corrosão, o pH interfere diretamente nos valores de resistência à polarização. Para um alto valor de R_p é necessário um pH onde o filme de óxido (da passivação prévia) seja estável.
- v) Ao longo do tempo de imersão, a R_p diminui e C aumenta para o sistema *packer fluid* e glicol, mas de forma mais marcante no meio sem inibidor.

Um novo inibidor de corrosão ecologicamente amigável foi desenvolvido a partir de fonte renovável, à base de poliol fosfato. Os resultados experimentais levam as seguintes conclusões quanto ao seu desempenho no controle da corrosão para meios contendo cloretos e glicol:

- i) O poliol fosforado apresenta melhor desempenho como inibidor de corrosão do aço 1020 em meio de *packer fluid* do que o inibidor comercial, mantendo desempenho também superior ao longo do tempo de imersão;
- ii) Mesmo em pH 3,0 para meio contendo 50% em volume de *packer fluid* e 50% de glioxal comercial, o poliol fosfato desenvolveu propriedade inibidora à corrosão, conforme observado pelas medidas eletroquímicas.
- iii) O inibidor proposto possui forte adsorção sobre a superfície metálica ou sobre o óxido prévio, atuando como um dielétrico entre o metal e a solução. A presença do inibidor, independentemente do pH do meio, interfere no valor de capacitância significativamente. O inibidor de poliol fosfato se adsorve de acordo com a isoterma de Langmuir, formando uma monocamada sobre a superfície do óxido, estabilizando-a. O alto valor de K e o valor negativo de ΔG° evidenciam a forte ligação entre a molécula de inibidor, via átomos de oxigênio dos grupos fosfato e vacâncias de oxigênio do filme de óxido prévio existente sobre a superfície do aço.
- iv) Os parâmetros de Tafel evidenciam que o inibidor proposto é do tipo misto (se adsorve tanto na região anódica, quanto na catódica)
- v) O poliol fosfatado com 10% de H_3PO_4 controlou melhor a corrosão que o poliol com apenas 2,5% de H_3PO_4 . O teor de grupos P (ou ânions fosfato) interfere diretamente na eficiência inibidora do poliol, pois resultam em maior resistência à polarização, menor capacitância e maior grau de cobertura, evidenciando que estes grupos promovem a estabilização do filme de óxido de ferro por adsorção química, através das ligações de oxigênio (ligado ao fósforo) e as vacâncias de oxigênio do filme de óxido defeituoso.
- vi) Quando glioxal é adicionado ao *packer fluid* contendo 500 ppm de inibidor poliol fosfato, e o pH é ajustado na faixa neutra, conforme recomendado para o uso de fluidos de complementação, a ação inibidora se mantém. Portanto, o poliol se adsorve preferencialmente ao glioxal, fazendo uma barreira física que protege o metal contra a ação do glioxal e do cloreto.

A presença de gás CO_2 intensifica a corrosão do aço AISI 1020 em meio de *packer fluid* e glioxal, conforme verificado através dos testes de impedância, pela diminuição dos

valores da resistência à polarização e aumento da capacitância, se comparados com o meio sem CO₂. Este fato é devido à diminuição do pH e à consequente formação de FeCO₃ solúvel, não protetora. A adição do inibidor ao mesmo sistema promove um controle da corrosão. Portanto, a presença do gás não impede a estabilização do filme de óxido pelo poliálcool fosfato. A análise por Tafel confirma os resultados de impedância, apresentando menor corrente de corrosão e maiores constantes de Tafel para o meio com CO₂ e com inibidor. O poliálcool fosfato inibe a corrosão do CO₂ presente no petróleo, em meio de misturas de packer fluid e glioxal.

Quanto ao produto da reação de sequestro do H₂S pelo glioxal, embora este possua uma mediana estabilidade térmica, apresentando uma perda de massa superior a 50 % até 300 °C, não libera o H₂S sequestrado, mostrando um comportamento quimicamente estável e irreversível. A análise de TGA/MS não evidenciou a liberação de CS₂, gás indesejado na cadeia petroquímica.

Os resultados mostram que a utilização do inibidor de corrosão à base de poliálcool fosfato pode viabilizar a utilização de glioxal na mitigação de H₂S de poços de petróleo brasileiro.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morais, J. M.; *Petróleo em Águas Profundas: Uma História Tecnológica da Petrobras na Exploração e Produção Offshore*; Brasília: Ipea Petrobras; **2013**
2. Figueredo, A.M.F.; Mohriak, W.U.; *A Tectônica Salífera e as Acumulações de Petróleo da Bacia de Campos*, In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Anais; Rio de Janeiro, **1984**; 1380-1394
3. Aslanian, D.; Moulin, M.; Olivet, J.L.; Unternehr, P.; Matias, L.; Bache, F.; Rabineau, M.; Nouzé, H.; Klingelhoefer, F.; Contrucci, I.; Labails, C.; *Brazilian and African Passive Margins of the Central Segment of the South Atlantic Ocean: Kinematic Constraints, Tectonophysics*; 468, **2009**, 98–112
4. Nakano, C. M. F.; Pinto, A. C. C.; Marcurro, J. L. .; Minami, K.; *Pré-Salt Santos Basin – Extended Well Test and Production Pilot in the Tupi Área – The Planning Phase*, in OTC, Offshore Conference; Houston, **2009**
5. Formigli, J. M.; Pinto, A. C.; Almeida, A. S.; *Santos Basin’s Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead.*, In: Offshore Conference Technology Conference, OTC, Houston, Texas, **2009**
6. Bruhm, C.H.L.; Gomes, J.A.T.; Lucchese, Jr.C.D.; Johann, P.R.S.; *Campos Basin: Reservoir Characterization and Management: Historial Overview and Future Challenges*, In: Offshore Technology Conference, OTC, Houston, Texas, **2003**
7. Estrella, G.O.; *Pré-Sal: Conhecimento, Estratégia e Oportunidades*, In: Fórum Nacional/INAE, 20; Edição Extraordinária, Rio de Janeiro, **2008**
8. Gouveia, F.; *Tecnologia Nacional para Extrair Petróleo e Gás do Pré-sal; Conhecimento & Inovação*, vol.6, n.1; **2010**; 30-35
9. Brum, M.C.; Portela, N.A.; Morigaki, M.K.; Sad, C.M.S.; Takahashi P.M.; Castro, E.V.R.; *Análise de Sequestrantes de CO₂ em Petróleo do Pré-sal: Uma Investigação Inicial*; anais 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Sociedade Brasileira de Química (SBQ); Águas de Lindóia, São Paulo, **2012**
10. Taylor, G.; Magalhães, A.A.O.; Bustamante, F.C.R.; Bonfim, A.L.C.; *Development and Evaluation of a Novel, Rapid and Highly Efficient H₂S Scavenger to Meet The Challenges of Pre-Salt Offshore Application in Brazil*, anais in SPE International Symposium of Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, **2015**

11. Beltrão, R.L.C.; Sombra, C.L.; Lage, A.C.V.M.; Netto, F. Jr.; Henriques, C.C.D.; Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil; in OTC Offshore Conference Technology Conference, Houston, Texas, **2009**, 4-7
12. Mainier, F. B.; Rocha, A. D. A.; H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre; anais 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás; Rio de Janeiro; **2003**
13. Walter, F. R; Rowe, J. A.; Corrosion Effects of Hydrogen Sulphide and Carbon Dioxide in Oil Production, in World Petroleum Congress, Houston, Texas; **1956**
14. John, D.; Flow Dependence of Carbon Dioxide Corrosion Rates and the Interference of Trace Dissolved Oxygen; Corrosion Conference/NACE, Nashville; **2007**
15. Zea, L.; Jepson, P.; Kumar, R.; Role of Pressure and Reaction Time on Corrosion Control of H₂S Scavenger, SPE International Oilfield Corrosion Conference, Aberdeen, UK; **2008**
16. Leppin, D.; Natural Gas Production: Performance of Commercial Technology for Removing Small Amounts of Hydrogen Sulfide; *Society of Petroleum Engineers*; **1995**; 523-533.
17. Lee, J., Kumar, R.; Laboratory Study of Hydrogen Sulfide Removal in Slug Flows in a High Pressure Crude Oil Loop; *Journal of Petroleum Science and Engineering*; 103; **2013**; pag.72–79
18. Mendez, C.; Magalhães, A. A. O.; Ferreira, P. A.; Bastos, E. C.; Youll, P.; H₂S Scavengers Injection: A Novel Evaluation Protocol to Enhance the Integrity of Production Lines. Offshore Technology Conference 2009, Houston, EUA ; **2009**
19. Magalhães, A. A. O.; Bonfim A. L. C.; Pré-Qualificação de Sequestrantes de H₂S para injeção em Poços de Petróleo; anais INTERCORR/ ABRACO; Fortaleza, Ceará; **2010**
20. Bactarte, F., Secher P.R.; Felix, A.; Qualification Testing of Flexible Pipes for 3000m Water Depth; in OTC Offshore Technology Conference **2009**; Houston.
21. Gingras, J.; Zerafati, S.; Plastic Materials for Fuel- Handling Applications, *Plastic Engineering* , **2012**
22. Soegaard, E. G.; Investigation of Fouling Formation during H₂S Scavenging with 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine; Master Thesis in Chemical Engineering, University: Esbjerg Institute of Technology – Aalborg University, **2011**
23. Bakke, J. M.; Buhaug, J.; Riha J.; Hydrolysis of 1,3,5-Tris (2-hydroxyethyl)hexahydro-s-triazine and its reaction with H₂S; *Ind. Eng. Chem. Res.*,40, **2001**; 6051-6054

24. Edmonson, J.G., Lehrer S.E.; Advances in Neutralizing Amine Technology, in Corrosion Congress/NACE, Houston, Texas, **1994**
25. Rue, J.R.; Edmondson, J.G.; Control of Salt Initiated Corrosion in crude unit overhead Systems; in Corrosion Congress/Nace; Houston, Texas, **2001**
26. Bagdasarian, A; Richmond, C.A.; Feather, J.; Hull, B.; Stephenson, R.; Strong, R.; Crude Unit Corrosion and Corrosion Control; Corrosion Congress/NACE, Houston, Texas; **1996**
27. Clarida, D.; Johnston, J.; McConnell, M.; Strong, R.; Corrosion and Fouling Experiences in Crude Units Using Low Base Strength Neutralizers, in Corrosion Congress/NACE, Houston, Texas; **1997**
28. Edmondson, J. G.; Lehrer S. E., Neutralizing amines with low salt precipitation potential; US Patent 5,211,840, **1993**.
29. Garcia J.M.; Lord, S.A.; Chemistry and Impacts Of Commonly Used Amine-Based H₂S Scavengers on Crude Unit Towers and Overheads, in Corrosion Congress; Nashville, Tennessee; **2007**
30. Sumentry, M.; Tedjawidjaja, H.; Case study: Calcium Carbonate-scale Inhibitor Performance Degradation Because of H₂S Scavenger Injection in Semoga Field; Oil and Gas Facilities Congress, Indonesia; **2013**; 40-45
31. Nasr-El-Din, H. A; Kelkar, S. K.; Samuel, M.; Development and Field Application of a New Hydrogen Sulfide Scavenger for Acidizing Sour-Water Injectors, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA; **2007**
32. Lehrer, S.; Jovancicevic, V.; Braman, S. C.; Soos, L.; Macleod, J.; Kurrasch, J.; New Hydrogen Sulfide Scavenger Development for Downhole Mixed Production Applications - Lab and Field Data, in Society of Petroleum Engineers; **2015**
33. Norman M.S; B.; Robert, M.; Scavenging of Hydrogen Sulphide: US Patent 5601700; **1997**
34. Amosa, M.K.; Mohammed, I.A.; Yaro, S.A.; Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry – A Review; *Nafta* 61 (2); **2010**; 85-92
35. Bedford, C. T.; Fallah, A.; Mentzerb, E.; Williamson, F.A ; The First Characterization of a Glyoxal-Hydrogen Sulfide Adduct, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1035-1036
36. Alar, V.; Juraga, I.; Runje, B.; Alar; Z.; Influence of Glyoxal on Localized Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Spring Water. *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech.*; 40(12); **2009**; 910-912

37. Esih, I.; Alar, V.; Rajhenbah, D.; Pitting Liability Testing and the Risk of Technical Failures presented at Eurocorr 2006, Maastricht, the Netherlands, **2006**
38. Rosso, R.; Gronchi, P.; Centola, P.; Pilot Plants Tests for Glyoxal Production: Reactor Thermal Behavior; *React. Kinet. Catal. Letter*; **48** (2); **1992**; 655-611
39. Hoffmann, W.; Sauer, W.; A Continuous preparation of Glyoxal; Basf Aktiengesellschaft; US 4511739; **1985**
40. Smith, C.; Skibinski, D.; Packer Fluid; US Patent 7219735; **2007**
41. Thomas, J.E.; Fundamentos de Engenharia de Petróleo; Interciência; 2^a. Ed; Rio de Janeiro, **2001**
42. Van, Z. R., Harrison, D. J.; Compressible packer fluids and methods of making and using same; Patente WO 2011/080506 A1 – 8; **2010**
43. Oliveira, M. C. K.; Pereira, A. Z. I., Baptista, I. P., Joia, C. J. B. M.; Composition of Packer Fluid for Deep and Ultra-deep Wells in Environments Containing CO₂; US 2011/0160100 A, **2009**.
44. Bhat, S., Prasad, S. R, Talukdar, M. K.; Katarki, M. V., Sonawane, A.K., Deshpande, A. R., Non carcinogenic corrosion inhibitor composition for oil gas well completion & packer fluids; WO 2008/084503-A1; **2008**
45. Oliveira M.C.K.; Pereira A.Z.I.; Baptista I.P.; Joia C.J.B.M.; Composition of Packer Fluid for Deep and Ultra-deep Wells in Environments Containing CO₂ and a Process of Using the Same; US 20140144636 A1A2; **2014**
46. Panossian Z.; *Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, Vol.1; 1^a. ed; Instituto de Pesquisas Tecnologias, São Paulo; **1993**
47. Gentil, V.; *Corrosão*; LTC, 4^a ed; LTC; Rio de Janeiro, **2003**
48. Nesic, S.; Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review; *Corrosion Science*; **2007**(49); 4308–4338
49. Wolyneć, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Vol. 49, EDUSP; São Paulo; **2003**
50. Olsson, C.O.A.; Landolt, D.; Passive Films on Stainless Steels, Chemistry, Structure and Growth; *Electrochimica Acta*; (48), **2003**; 1093-1104
51. D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects; *Electrochimica Acta*, 56(4); **2011**; 1761-1772
52. Schultze, J.W., Lohrengel, M.M.; Stability, Reactivity and Breakdown of Passive Films: Problems of Recent and Future Research; *Electrochimica Acta*; (45); **2000**; 2499–2513

53. Sharifi-Asl S.; Taylor, M.L.; Lu, Z.; Engelhardt, G.R.; Kursten, B.; Macdonald, D.D.; Modeling of the Electrochemical Impedance Spectroscopic Behavior of Passive Iron Using a Genetic Algorithm Approach, *Electrochim. Acta*, (102), **2013**; 161–173
54. Pourbaix, M.; *Atlas d'équilibres Electrochimique*, 52; 1963; Private Communication from G.T. Burstein; Paris; **2000**; 88
55. Macdonald, D.D.; Some Personal Adventures in Passivity—a Review of the Point Defect Model for Film Growth; *Russian Journal of Electrochemistry*, 48; **2012**; 235–258
56. Obota, I.B.; Macdonald, D.D.; Gasema, Z.M.; Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An overview; *Corrosion Science*; (99); **2015**; 1–30
57. Souza, S.A., *Composição Química dos Aços*; 1ª ed.; Edgard Blücher; São Paulo, **2001**
58. Panossian, Z.; *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*; Vol. 2; 1ª ed.; Instituto de Pesquisas Tecnológicas; São Paulo, **1993**
59. Callister, W.D. J.; *Ciência e Engenharia de Materiais, uma Introdução*; 5ª ed; LTC; **2002**.
60. Malik, J.; Toor, I.H.; Ahmed, W.H.; Gasem, Z.M.; Habib, M.A.; Ben-Mansour, R.; Badr, H.M.; Investigations on the Corrosion-Enhanced Erosion Behavior of Carbon Steel AISI 1020; *Int. J. Electrochem. Sci.*, (9), **2014**; 6765 - 6780
61. Fernandes, S.M.C; Correa, O.V.; Ramanathan, L.V.; Oxidation and Erosion-Oxidation Behavior of Steels; *Materials Research*, (11); **2008**; 43-46
62. Rios, E.R.; Zimer, A.M.; Pereira, E.C.; Mascar, L.H.; Microscopy Analysis of AISI 1020 Steel Corrosion in Seawater by Coupling Electrochemical Noise and Optical Microscopy; *Electrochimica Acta*; (124); **2014**; 211–217
63. Houa, Y., Aldricha, C.; Lepkovab, K.; Machucab, L.L.; Kinsellaba, B.; Monitoring of Carbon Steel Corrosion by Use of Electrochemical Noise and Recurrence Quantification Analysis; *Corrosion Science*; (112); **2016**; 63–72
64. Veloz, M.A.; González, I.; Electrochemical Study of Carbon Steel Corrosion in Buffered Acetic Acid Solutions with Chlorides and H₂S; *Electrochimica Acta*; (48); **2002**; 135-144
65. Tang, J.; Shao, Y.; Zhang, T.; Meng, G.; Wang, F.; Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Different Concentrations of HCl Solutions Containing H₂S at 90 °C; *Corrosion Science*; (53); **2011**; 1715–1723

66. Shibaeva, T.V.; Laurinavichyute, V.K.; Tsirlina, G.A.; Arsenkin, A.M.; Grigorovich, K.V.; The effect of Microstructure and Non-metallic Inclusions on Corrosion Behavior of Low Carbon Steel in Chloride Containing Solutions; *Corrosion Science*; 80; **2014**; 299–308
67. Lin, B.; Hu, R.; Ye, C.; Li, Y.; Lin, C.; A Study on the Initiation of Pitting Corrosion in Carbon Steel in Chloride-containing Media Using Scanning Electrochemical Probes; *Electrochimica Acta*; 55; **2010**; 6542–6545
68. Firouz, A.Q.; Torabi, F.; Utilization of Carbon Dioxide and Methane in Huff and Puff Injection Scheme to Improve Heavy oil Recovery, *Fuel*; 117; **2014**; 966–973.
69. Ashassi-Sorkhabi, H; Nabavi-Amri, S.A.; Polarization and Impedance Methods in Corrosion Inhibition Study of Carbon Steel by Amines in Petroleum-water Mixtures; *Electrochim. Acta*; 47; **2002**; 2239-2244.
70. Liu, H.; Gu, T.; Zhang, G.; Wang, W.; Dong, S.; Cheng, Y.; Liu, H.; Corrosion Inhibition of Carbon Steel in CO₂-containing Oilfield Produced Water in the Presence of Iron-oxidizing Bacteria and Inhibitors; *Corrosion Science*; 105; **2016**; 149–160
71. Elias, A. Jr.; Trevisan, O.V.; An Experimental Investigation on Phase Behavior of a Light oil and CO₂, *Journal of Petroleum Science and Engineering*; 145; **2016**; 22–33
72. Mendoza, M.J. L.; Turgoose, S.; Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems under Turbulent Flow Conditions; *Corrosion Science*, 44; **2002**; 44
73. Ferreira, L.R.M.; Klok, S.M.; Ponte, H.A.; Farelasc, F.; A Formação da Camada Protetora de FeCO₃ e o Controle da Corrosão por CO₂ em Condições de Fluxo Turbulento; *Quim. Nova*, 39(9); **2016**; 1027-1033
74. Gao, K.; Yu, F.; Pang, X.; Zhang, G.; Qiao, L.; Chu, W.; Mechanical properties of CO₂ Corrosion Product Scales and Their Relationship to Corrosion Rates; *Corrosion Science*; 50; **2008**; 2796–2803
75. Elgaddafi, R.; Naidu, A.; Ahmed, R.; Shah, S.; Hassani, S.; Osisanya, O. S.; Saasen, A.; Modeling and Experimental Study of CO₂ Corrosion on Carbon Steel at Elevated Pressure and Temperature; *J. Nat. Gas Sci. Eng.*; 27; **2015**; 1620-1629
76. Wei, L.; Pang, X.; Gao, K.; Effect of Small Amount of H₂S on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Dynamic Supercritical CO₂ Environments; *Corrosion Science*; 103; **2016**; 132–144.

77. Garsany, Y; Pletcher D.; Hedges B.; Specification and Electrochemistry of Brines Containing Acetate Ion and Carbono Dioxide; *Journal of Electroanalytica Chemistry*; 538; **2002**; 285-297.
78. Tsygankova, L.E.; Vigdorovich, V.I.; Kichiginb, V.I; Kuznetsovaa, E.; Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Media with H₂S Studied by Impedance Spectroscopy Method; *Surf. Interface Anal.*; 40; **2008**; 303–306
79. Zheng, S.Q., Li, C.Y.; Qi, Y.M.; Chen, L.Q.; C.F. Chen; Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide Inclusion-induced Pitting Corrosion in 316 L Stainless Steel Exposed to Sulphur Environments Containing Chloride Ion, *Corros. Sci.*; 67; **2013**; 20–31.
80. Zhou, C.S.; Zheng, S.Q.; Chen, C.F.; Lu, G.W.; The effect of the Partial Pressure of H₂S on the Permeation of Hydrogen in Low Carbon Pipeline Steel, *Corros. Sci.*; 67; **2013**; 184–192
81. Bai, P.P.; Zheng, S.Q.; Zhao, H.; Ding, Y.; Wu, J.; Chen, C.F.; Investigations of the Diverse Corrosion Products on Steel in a Hydrogen Sulfide Environment, *Corros.Sci.*; 87; **2014**; 397–406.
82. Bai Pengpeng, Hui Zhao, Changfeng Chen, Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H₂S environments, *Corrosion Science*; 93; **2015**; 109–119
83. Zhao, J.; Duan, H.; Jiang J.; Synergistic Corrosion Effect of Quinoline Quaternary Ammonium Salt and Gemini Surfactante in H₂S and CO₂ Saturated Brine Solution, *Corrosion Science*; 91; **2015**; 108–119
84. Jiang, X.; Zheng, Y.G.; Qu, D.R.; Ke, W.; Efect of Calcium Ions on Pitting Corrosion and Inhibition Performance in CO₂ corrosion of N80 Steel; *Corrosion Science*; 48; **2006**; 3091–3108
85. Felhosi, J.; Telegdi, G.; Kálmán, P.E; Kinetics of Self-ssembled Layer Formation on Iron, *Electrochim. Acta*; 47; **2002**; 2335-2340
86. Vinutha, M.R., Venkatesha, T.V.; Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media; *Portugalie Electrochimica Acta*; 34; **2016**; 157-184
87. Zhou, X.; Yang, H.; Wang, F.; [BMIM]BF₄ Ionic Liquids as Effective Inhibitor for Carbono Steel in Alkaline Chloride Solution; *Electrochimica Acta*; 56; **2011**; 4268-4275
88. Singh, A.K.; Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 51; **2012**; 3215–3223

89. Lorentz, W. J.; Mansfeld, F.; Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods, *Corrosion Science*; 21; **1981**; 647-672
90. Kalman, E. B.; Karman, V.F.H.; Shaban, A.; Corrosion Inhibition by 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid - an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *J. of the Electrochem. Soc.*; 141; **1994**; 3357-3360
91. Hosseini, M.; Mertens, S.F.L.; Arshadi, M.R.; Synergism and Antagonism in Mildsteel Corrosion Inhibition by Sodium Dodecylbenzenesulphonate and Hexamethylenetetramine, *Corrosion Science.*; 45; **2003**; 1473–1489
92. Zhang, C.; Duan, H.; Zhao, J.; Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Derivative and L-cysteine on Carbon Steel Corrosion in a CO₂-saturated Brine Solution; *Corrosion Science*; 112; **2016**; 160–169
93. Scendo, M.; Trela, J.; Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline; *Int. J. Electrochem. Sci.*; 8; **2013**; 8329 - 8347
94. Li, J.; Wang, C.; Liu J.; Yin, L. L. Z.; Zhang, Y.; Li H.; He, F.; Corrosion Analysis and use of an Inhibitor in Oil Wells; *Res Chem Intermed*; 40; **2014**; 649–660
95. Zhang, G.; Evaluation of Inhibition Efficiency of an Imidazoline Derivative in CO₂-Containing Aqueous Solution; *Materials Chemistry and Physics*; 105; **2007**; 331-340
96. Hana, P.; Chena, C.; Yua, H.; Xua, Y.; Zheng; Y.; Study of Pitting Corrosion of L245 Steel in H₂S Environments Induced by Imidazoline Quaternary Ammonium Salts; *Corrosion Science*; 112; **2016**; 128–137
97. Amar, H.; Tounsi, A.; Makayssi, A.; Derja, A.; Benzakour, J.; Outzourhit, A.; Corrosion Inhibition of Armco Iron by 2-Mercaptobenzimidazole in NaCl 3% Media; *Corrosions Science*; 49; **2007**, 2936–2945
98. Rajendran, S.; Apparao, B.V.; Palaniswamy, N.; Periasamy, V.; Karthikeyan, G.; Corrosion Inhibition by Strainless Complexes; *Corrosion Science*; 43; **2001**; 1345-1354.
99. Zhou, X.; Yang, H; Wang, F.; Investigation of the Inhibition Behavior of a Pentaerythritol Glycoside of Carbon Steel in 3.5% NaCl Saturated Ca(OH)₂ Solution; *Corrosion Science*; 54, **2012**; 193–200
100. Bakri, M.; Touhami, E.M.; Sodium Gluconate as Corrosion and Scale Inhibitor of Ordinary Steel in Simulated Cooling Water; *Corrosion Science*; 50; **2008**; 1530–1537

101. Oguzie, E. E.; Evaluation of the Inhibitive Effect of Some Plant Extracts on the Acid Corrosion of Mild Steel; *Corrosion Science*; 50; **2008**; 2993–2998.
102. Abd El-Lateef, H.M.; Abbasov, V.M; Aliyeva, L.I.; Qasimov, E.E.; Ismayilov, I.T.; Inhibition of Carbon Steel Corrosion in CO₂-saturated Brine Using Some Newly Surfactants Based on Palm oil: Experimental and theoretical investigations; *Materials Chemistry and Physics*; 142; **2013**; 502-512
103. Abdel-Gaber, A.M; Abd-El-Nabey, A.M.; Khamis, E.; Abd-El-Khalek, D.E.; A Natural Extract as Scale and Corrosion Inhibitor for Steel Surface in Brine Solution; *Desalination*; 278; **2011**; 337–342
104. Ghareba, S.; Omanovic, S.; 12-Aminododecanoic Acid as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel; *Electrochim. Acta*; 56; **2011**; 3890–3898
105. Valek, L.; Martinez, S.; Mikulic, D.; Brnardic, I.; The Inhibition Activity of Ascorbic Acid Towards Corrosion of Steel in Alkaline Media Containing Chloride Ions; *Corrosion Science*; 50; **2008**; 2705–2709
106. Bobina, M.; Kellenberger, A.; Millet, JP.; Muntean, C.; Vasilcsin, N.; Corrosion Resistance of Carbon Steel in Weak Acid Solutions in the Presence of l-histidine as Corrosion Inhibitor; *Corrosion Science*; 69; **2013**; 389–395
107. Ochoa, N.; Moran, F.; Pebere, N.; The Synergistic Effect Between Phosphonocarboxylic Acid Salts and Fatty Amines; *Journal of Applied Electrochemistry*; 34; **2004**; 487–493
108. Amar, H.; Benzakour, J.; Derja, A.; Villemin, D.; Moreau, B.; Braisaz, T.; Piperidin-1-yl-phosphonic Acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) Phosphonic acid – A New Class of Iron Corrosion Inhibitors in NaCl 3%; *Appl. Surf. Sci.*; 252; **2005**; 6162–6172
109. Cáceres, L; Vargas, T.; Parra, M.; Study of the Variational Patterns for Corrosion Kinetics of Carbon Steel as a Function of Dissolved Oxygen and NaCl Concentration; *Electrochim. Acta*; 54; **2009**; 7435–7443
110. Andljani, I.; Turgoose, S.; Studies on Corrosion of Carbon Steel in Deaerated Saline Solutions in Presence of Scale Inhibitor; *Desalination*; 123; **1999**; 223-231.
111. Tiu, B.D.B.; Advincula, R.C.; ;Review: Polymeric Corrosion Inhibitors for the Oil and Gas Industry: Design Principles and Mechanism; *Reactive and Functional Polymers*; 95; **2015**; 25–45

112. Schulz, J.; Brinksmeier, E.; Meyer, D.; On the Interactions of Additives in Metalworking Fluids with Metal Surfaces; *Lubricants*; 1; **2013**; 75-94
113. Johnson, D.W.; Hils, J.E.; Phosphate Esters, Thiophosphate Esters and Metal Thiophosphates as Lubricant Additives; *Lubricants*; 1; **2013**, 132-148
114. McSherry, D.D.; Wei, G.J.; Fatty Amide Ethoxylate Phosphate Ester Conveyor Lubricant, US5925601 A, **1999**
115. Outlaw, B.T.; Alink, B.A.O.; Kelley, J.A.; Claywell, C.S.; Corrosion Inhibition in Deep Gas Wells by Phosphate Esters of Poly-oxyalkylated Thiols, US4511480 A, **1985**
116. Saba, C.S.; Forster, N.H.; Reaction of Aromatic Phosphate Esters with Metals and their Oxides; *Tribol. Lett.*; 12; **2002**, 135–146
117. Johnson, D.W.; Morrow, S.J.; Forster, N.; Saba, C.S. Vapor-phase lubrication: Reaction of phosphate ester vapors with iron and steel; *Chem. Mater.*; 14; **2002**; 3767–3775.
118. Tawfik, S.M.; Negm, N.A.; Synthesis, Characterization and Evaluation of Some Anionic Surfactants with Phosphate Group as a Biodegradable Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Solution; *Journal of Molecular Liquids*; 215; **2016**; 185–196
119. Nakayama, N.; Inhibitory Effects of Nitrilotris(methylenephosphonic) Acid on Cathodic Reactions on Steels in Saturated Ca(OH)₂ solutions; *Corrosion Science*; 42; **2000**; 1897-1920.
120. Rao, A.B.V.; Rao S.S.; Synergistic Inhibition of Corrosion of Carbon Steel by the Ternary Formulations containing Phosphonate, Zn (II) and Ascorbic Acid, *Research Journal of Recent Science* ; 1; **2012**; 93-98
121. Kavipriya, K.; Sathiyabama, J.; Rajendran, S.; Cyclic Voltammetric Study of Protective Filme Formed by 2-Carboxyethylphosphonic acid - Ni²⁺ System on Carbon Steel; *Eur. Chem. Bull.*; 2; **2013**; 657-661
122. Zhang, B.; Chengjun, H.; Wang, C.; Sun, P.; Li, F.; Lin, Y.; Synergistic Corrosion Inhibition of Environment-friendly Inhibitors on the Corrosion of Carbon Steel in Soft Water; *Corrosion Science*; 94; **2015**; 6–20
123. Saker, S.; Aliouane, N.; Hammache, H.; Chafaa, S.; Chafa, S.; Bouet, G.; Tetraphosphonic Acid as Eco-friendly Corrosion Inhibitor on Carbon Steel in 3 % NaCl Aqueous Solution; *Ionics*; 21; **2015**; 2079–2090.

124. Srisuwan, N.; Ochoa, N.; Pébére, N.; Tribollet, B.; Variation of Carbon Steel Corrosion Rate with Flow Conditions in the Presence of an Inhibitive Formulation; *Corrosion Science*; 50; **2008**; 245–1250
125. Ochoa, N.; Moran, F.; Pébére, N.; Tribollet, B.; Influence of Flow on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Fatty Amines in Association with Phosphonocarboxylic Acid Salts; *Corrosion Science*; 47; **2005**; 593–604
126. Shen, Z.; Ren, H.; Xu, K.; Geng, J.; Ding, L.; Inhibition Effect of Phosphorus-based Chemicals on Corrosion of Carbon steel in Secondary-treated Municipal Wastewater; *Water Science & Technology*; 67; **2013**; 2412-2417
127. Andljanl, I.; Turgoose, S.; Studies on Corrosion of Carbon Steel in Deaerated Saline Solutions in Presence of Scale Inhibitor; *Desalination*; 123, **1999**; 223-231
128. Ochoa, N.; Baril, G.; Moran, F.; Pebere, N.; Study of the Properties of a Multi-Component Inhibitor used for Water Treatment in Cooling Circuits, *Journal of Applied Electrochemistry*; 32; **2002**; 497–504
129. Subramaniam, M.; An Effective Novel Polymeric Additive for Inhibiting Napthenic Acid Corrosion and Method of Using the Same, WO2010023628 A1, **2010**
130. Britto, R.F.; Magalhães, A. A.; Procedimento de Ensaio para Avaliação da Compatibilidade entre Sequestrante de H₂S e “Packer Fluid” (Grupo de Corrosão - CENPES/PDEP/TMEC)
131. Mal’kov, V. S.; Kokova, D. A.; Knyazev, A. S.; Izaak, T. I.; Nepomnyashchikh, D. V.; Kurina, L. N.; Purification of Aqueous Glyoxal from Organic Acids by Ion Exchange, *Russian Journal of Physical Chemistry A*; 85; **2011**; 690–694
132. Heinen, M.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Vegetable oil-based Rigid Polyurethanes and Phosphorylated Flame-retardants derived from Epoxydized Soybean Oil, *Polym. Degrad. Stab.*; 108; **2014**; 76-86
133. Valcarce, M.B.; Vázquez, M.; Carbon Steel Passivity Examined in Alkaline Solutions: The Effect of Chloride and Nitrite Ions; *Electrochim. Acta*; 53; **2008**; 5007-5015.
134. Xie, Z., He, P; Du, L.; Dong, F., Dai, K; Zhang, T.; Comparison of Four Nickel-based Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction; *Electrochimica Acta*; 88; **2013**; 390-394
135. NACE RP 0775/87, 2005.

136. Metikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Impedance Spectroscopic Study of Aluminium and Al-alloys in Acid Solution: Inhibitory Action of Nitrogen Containing Compounds; *J. of Appl. Electrochem.*; 24; **1994**; 772-778
137. Zhang, Q.; Hua, Y.; Corrosion Inhibition of Aluminum in Hydrochloric acid Solution by Alkylimidazolium Ionic Liquids; *Materials Chemistry and Physics*; 119; **2010**; 57-64
138. Metikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Grubac, Z.; The Study of Aluminium Corrosion in Acidic Solution with Nontoxic Inhibitors; *Journal of Applied Electrochemistry*; 32; **2002**; 35-41
139. Tuken, T.; Demir, F.; Kicir, N.; Sigircik, G.; Erbil, M.; Inhibition Effect of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamide Against Steel Corrosion; *Corrosion Science*; 59; **2012**; 110-118
140. Chokshi, K.; Sun, W.; Nestic, S.; Iron Carbonate Scale Growth and the Effect of Inhibition in CO₂ Corrosion of Mild Steel; in NACE International Corrosion Conference and Expo; **2005**
141. Liu, Q.L.; Mao, L.I.; Zhou, S.W.; Effects of Chloride Content on CO₂ Corrosion of Carbon Steel in Simulated Oil and Gas Well Environments; *Corrosion Science*; 84; **2014**; 165-171
142. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General; Scientific Committee on Consumer Products SCCP; *Opinion on Glyoxal*; **2005**
143. Avzianova, E.; Brooks, S.D.; Raman Spectroscopy of Glyoxal Oligomers in Aqueous Solutions; *Spectrochimica Acta- Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; 101; **2013**; 40-48
144. Silverstein, R. M.; Webster F.X.; Kiemble, D.J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, College of Environmental Science and Forestry; 7^a. ed.; Rio de Janeiro; **2007**
145. Galloway, M. M.; Chhabra, P. S. A.; Chan, W. H.; Surratt, J. D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; Keutsch, F. N.; Glyoxal Uptake on Ammonium Sulphate Seed Aerosol: Reaction Products and Reversibility of Uptake under Dark and Irradiated Conditions; *Atmospheric Chemistry and Physics*; 9; **2009**; 3331-3345.
146. Friedrichs, G.; Colberg, M.; Dammeier, J.; Bentz, T.; Olzman, M.; HCO Formation in the Thermal Unimolecular Decomposition of Glyoxal: Rotational and Weak Collision Effects; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 10; **2008**; 6520-6533

147. Saito, K.; Kakumoto, T.; Murakami, I.; Thermal Unimolecular Decomposition of Glyoxal; *J. Phys. Chem.*; 88; **1984**, 1182-1 187