PAULO EDSON DA SILVA JUNIOR

ESTUDO DE INIBIDOR DE CORROSÃO A BASE DE IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS EM CONDIÇÕES DE ALTAS TEMPERATURA E PRESSÃO

São Paulo

PAULO EDSON DA SILVA JUNIOR

ESTUDO DE INIBIDOR DE CORROSÃO A BASE DE IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS EM CONDIÇÕES DE ALTAS TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo

PAULO EDSON DA SILVA JUNIOR

ESTUDO DE INIBIDOR DE CORROSÃO A BASE DE IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS EM CONDIÇÕES DE ALTAS TEMPERATURA E PRESSÃO

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

São Paulo,dede Assinatura do autor: Assinatura do orientador:	Este exemplar foi revisado responsabilidade única do	o e corrigido em relação à versão original, sob o autor e com a anuência de seu orientador.
Assinatura do autor:	São Paulo,de	de
Assinatura do orientador:	Assinatura do autor:	
	Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

: ; 	Silva Junior, Paulo Edson Estudo de inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária para aplicação na indústria de petróleo e gás em condições de altas temperatura e pressão / P. E. Silva Junior versão corr São Paulo, 2020. 127 p.
ļ	Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.
(1.Corrosão 2.Petróleo e Gás 3.Inibidor de Corrosão 4.Imidazolina Quaternária I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho à minha mãe Iracema e meus irmãos Rodolfo e Stéfane pelo carinho e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço à Professora Dra. Idalina Vieira Aoki, por me receber no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da USP, de onde saio com muito mais que o tão sonhado título de mestre, mas com grandes amizades. Agradeço ainda pela paciência, apoio, colaboração, orientação para a finalização deste trabalho e pelos "puxões de orelha" necessários. Agradeço também sua amizade e confiança depositada em mim.

Ao Professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG) por me iniciar na pesquisa acadêmica e acreditar no potencial.

Às amigas Ângela e Kelly pela amizade, conselhos e ensinamentos acadêmicos.

À empresa Plastifluor, nas pessoas de Norberto Afonso e Monique Costa por ceder amostras de tubo de teflon para continuidade deste trabalho.

Agradeço à técnica do Laboratório Teresa, por nos receber e cuidar de nós, alunos, com carinho e dedicação. Obrigado pelos cafezinhos, almoços, conselhos e apoio.

Ao técnico Tadeu, da oficina mecânica, pela presteza e imensurável ajuda na confecção dos corpos de prova.

Ao Rogaciano e sua equipe do LNDC-UFRJ por me receber e apoiar na montagem e experimentos em autoclaves

Ao pessoal da Secretaria em especial a Elisete, Graça e Alexandre.

À minha amiga Brunela Pereira da Silva (Bru Bru) pela amizade, conversas, risadas intermináveis, apoio, conselhos, ensinamentos e analises do MEV.

Aos amigos e companheiros de laboratório Sergio Cavallaro, Prof. Dr. Fernando Cotting, Adriana Gonçalves, Suelen Gomes (Su Su) e Tiago Ferrer pelos conselhos, apoio e ajuda para dominar a "temida" autoclave.

Aos amigos e companheiros de bar, bandejão e Laboratório Daniel Valério (Menino de Ouro), Jivago Santanta ("O Cara"), Felipe Garcia (Diferenciado), Fernando Melges (Cara Sábio) e Mariel pela amizade, risadas, maratonas de final de semana no LEC, conselhos e por tornar essa caminhada menos árdua.

À Lieize pelo carinho e incansável apoio durante a fase final desta jornada.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

SILVA JUNIOR, P. E. Estudo de Inibidor de Corrosão a Base de Imidazolina Quaternária para Aplicação na Indústria de Petróleo e Gás em Condições de Altas Temperatura e Pressão. 2020. 127f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A corrosão é reconhecida como um fator importante para a falha de dutos, colunas de produção, revestimentos e equipamentos de perfuração, especialmente no desenvolvimento de poços profundos e ultra profundos, que resulta em perdas de milhões de dólares por ano. O uso de inibidores é um dos métodos mais práticos e econômicos de combate a esse tipo de corrosão. Surfactantes orgânicos com heteroátomo de nitrogênio, tais como as imidazolinas têm sido utilizados na indústria de óleo e gás como inibidores de corrosão de maneira bem-sucedida. Os inibidores de corrosão quando adicionados diretamente no meio agressivo podem sofrer degradação térmica, nas condições de poços profundos, e o encapsulamento deles em materiais inorgânicos como argilas pode proteger as moléculas de serem degradadas, além de manter sempre um estoque do inibidor dentro dos nanoreservatórios onde estejam encapsulados. Objetivo do trabalho é estudar e avaliar o desempenho de uma imidazolina quaternária como inibidor de corrosão para aço carbono em salmoura acidificada utilizando técnicas gravimétricas e eletroquímicas, bem como avaliar a cinética de liberação controlada deste inibidor quando encapsulado em nanotubos de haloisita. O trabalho experimental foi realizado em temperatura ambiente e elevada de 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) de pressão, utilizando inibidor imidazolina, em diferentes concentrações em solução não desaerada de NaCl 3 % em massa, acidificada com ácido clorídrico até atingir um pH 3, com o objetivo de simular o ambiente de extração de petróleo em águas profundas. O aço carbono 1020 foi utilizado nos experimentos como substrato na hipótese de simular os materiais de dutos de petróleo e sua inibição de corrosão por imidazolina quaternária em meio salino acidificado. A espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e ensaios gravimétricos mostraram que a imidazolina quaternária atua como inibidor eficiente de corrosão do aço carbono em condições de elevadas temperatura e pressão. Ensaios gravimétricos foram utilizados

para avaliar a cinética de liberação do inibidor quando encapsulado em nanotubos de haloisita, comprovando a inibição da corrosão para tempos crescentes.

Palavras-chave: petróleo, exploração de petróleo, inibidor de corrosão, imidazolina quaternária, autoclave.

ABSTRACT

SILVA JUNIOR, P. E. Study of quaternary imidazoline-based corrosion inhibitor for oil and gas industry under high temperature and high pressure conditions. 2020. 127f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Corrosion is recognized as an important factor for the oil pipelines, well casing and drilling equipment failure, especially in the development of deep and ultra-deep wells, which results in millions of dollars losses per year. The use of chemical inhibitors is one of the most practical and economical methods to combat this type of corrosion. Organic nitrogen-based surfactants, such as imidazolines, have been used successfully in the oil and gas industry as corrosion inhibitors. Corrosion inhibitors when added directly to the aggressive medium can undergo thermal degradation in deep well conditions and their encapsulation in inorganic materials such as clays can protect the molecules from being degraded, besides maintaining a stock of the inhibitor inside the nanocontainers where they are encapsulated. The objective of this work is to study and evaluate the performance of quaternary imidazoline as a corrosion inhibitor for carbon steel and acidified brine using gravimetric and electrochemical techniques, as well to evaluate the controlled release kinetics of corrosion inhibitor when encapsulated in halloysite clay nanocontainers. The experimental work was carried out at elevated temperatures of 250 °C and 4,1 MPa (600 psig) pressure using imidazoline-based inhibitors at different concentrations in a non-deaerated NaCl solution 3 % acidified with hydrochloric acid until reaching pH 3 with the objective of simulating the environment of deepwater oil extraction. Carbon steel 1020 was used in the experiments as substrate in the hypothesis of simulating the petroleum duct materials and their corrosion inhibition by imidazolines in acidified 3 wt. % NaCl solution. Electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and gravimetric tests results showed that a quaternary imidazoline can efficiently inhibit the corrosion of carbon steel under high temperature and pressure conditions. Gravimetric tests evaluated the corrosion inhibitor release kinetics when encapsulated in halloysite clay nanocontainers, providing corrosion inhibition for increasing times.

Keywords: petroleum, oil production, corrosion inhibitor, quaternary imidazoline, autoclave

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração da exploração de petróleo no Pré-sal25
Figura 2 - Dados do setor de Exploração e Produção de Petróleo no Brasil25
Figura 3 - Classificação dos Inibidores de corrosão
Figura 4 - Mecanismos de proteção por inibidores orgânicos
Figura 5 - Estrutura da imidazolina
Figura 6 - Curvas de polarização do aço API X65 exposto em solução 5 % NaCl saturada de CO ₂ sem ou com diferentes concentrações de inibidor: (a) branco, (b) 10 ppm, (c) 50 ppm, (d) 100 ppm e (e) 200 ppm
Figura 7 - Curvas de polarização para aço carbono N80 em solução 3 % NaCl saturada de CO ₂ a 25 °C e pH 4 após 30 minutos de imersão (a) a diferentes concentrações de CQI e (b) contendo 80 mg/l de CQI a diferentes temperaturas
Figura 8 - Diagrama de Nyquist para aço carbono N80 em solução 3% NaCl saturada de CO2 a 25 °C e pH 4 após 30 minutos de imersão a diferentes concentrações de CQI
Figura 9 - (a) Célula típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de Nyquist e (d) diagramas de Bode
Figura 10 - Diagramas de espetroscopia de impedância eletroquímica para aço carbono imerso em água do mar acidificada com HCI até pH 3 após 5 horas de imersão na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode para módulo de impedância; (c) Diagramas de Bode para ângulo de fases
Figura 11 - Diagramas de Espectroscopia de impedância eletroquímica para aço Q235 imerso em água produzida simulada e saturada com CO2 na presença de DBA-TU em diferentes concentrações a 25°C. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode para ângulo de fases; (c) Diagramas de Bode para módulo de impedância46
Figura 12 - Curva típica de resistência a polarização47

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies mostrando as morfologias do produto de corrosão sobre o aço carbono a 160°C (esquerda) e 200°C (direita), [H₂S]aq=0.00385 mol/L, pH=4.00, 4 dias......55

Figura 20 - Autoclave utilizada nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos......65

Figura 21 - Rotas de dissolução de imidazolina quaternária utilizadas neste trabalho

Figura 23 - Medidas de rugosidade com o rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-310.....71

Figura 25 - Configuração dos eletrodos na autoclave para ensaios eletroquímicos .73

Figura 26 - Fluxograma para tratamento e carregamento de nanotubos de haloisita

Figura 32 - Desenho esquemático da montagem da haste para eletrodo de trabalho desenvolvido em parceria com o LNDC......90

Figura 36 - Comparação dos resultados de eficiência de inibição da imidazolina quaternária a partir das diferentes técnicas de avaliação para o aço carbono imerso

Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV (escala 50 µm) dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos em solução NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) por 26h na (a) ausência de inibidor e presença de inibidor imidazolina quaternária nas concentrações de (b)100 mg/L, (c) 200 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 600 mg/L e (f) 1000 mg/L.

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV (escala de 10 µm) dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos em solução NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) por 26h na (a) ausência de inibidor e presença de inibidor imidazolina quaternária nas concentrações de (b) 100 mg/L, (c) 200 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 600 mg/L e (f) 1000 mg/L.

Figura 39 - Espectros de infravermelho para imidazolina quaternária pura105

Figura 42 - Análise termogravimétrica (TGA) para a haloisita sem inibidor.109

Figura 46 - Cinética de liberação da imidazolina quaternária em solução NaCl 3% e pH 3 em temperatura ambiente......114

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resultado das velocidades medias de corrosão e perdas de espessura, segundo a norma ASTM G1 para as diferentes concentrações de imidazolina após imersão por 26 horas em meio de NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 600 psi......80

Tabela 7 - Atribuições vibracionais na região do Infravermelho para imidazolinaquaternária106

Tabela 8 - Atribuições vibracionais na região do Infravermelho para haloisita carregada

labela 9 - Etapas da perda de massa percentual em diferentes faixas de temperatura
para haloisita sem inibidor109
Fabela 10 - Etapas da perda de massa percentual em diferentes faixas de temperatura
para haloisita carregada com imidazolina guaternária

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVOS	22
2.1.	OBJETIVO GERAL	22
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2.3.	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	22
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1.	CENÁRIO DO PRÉ-SAL	24
3.2.	PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	26
3.3.	A CORROSÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA	27
3.4.	COMBATE À CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO2	28
3.5.	INIBIDORES DE CORROSÃO	30
3.6.	USO DE IMIDAZOLINAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO	32
3.6.1.	Imidazolinas quaternárias	35
3.7.	AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM CONDIÇÕES DE ALTA TEMPERATU	RA
E PRES	SSÃO.	40
3.8.	TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO	41
3.8.1.	Ensaios Gravimétricos	42
3.8.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	42
3.8.3.	Resistência à polarização linear	46
3.8.4.	Curvas de Polarização Potenciodinâmica	48
3.8.5.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	52
3.8.6.	Rugosidade	56
3.9.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	57
3.10.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	59
3.11.	O USO DO ARGILOMINERAL HALOISITA PARA ENCAPSUL	AR
INIBIDO	DRES DE CORROSÃO	60
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1.	MATERIAIS	64
4.2.	MÉTODOS	66

4.2.1.	Preparação superficial dos corpos de prova de aço	66
4.2.2.	Preparo das soluções de imidazolina quaternária	66
4.2.3.	Ensaios gravimétricos	68
4.2.4.	Medidas de rugosidade média	70
4.2.5.	Análise Termogravimétrica (TGA)	71
4.2.6.	Célula eletroquímica à temperatura ambiente	71
4.2.7.	Utilização da autoclave como célula eletroquímica	72
4.2.8.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	73
4.2.9.	Medida de resistência de polarização	74
4.2.10.	Curvas de polarização potenciodinâmica	74
4.2.11.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por EDS	75
4.2.12.	Espectroscopia na região do infravermelho	75
4.2.13.	Tratamento e carregamento de nanotubos de haloisita	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1.	ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS EM AUTOCLAVE	78
5.2.	RUGOSIDADE MÉDIA	82
5.3.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS À TEMPERATURA AMBIENTE	83
5.3.1.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	83
5.3.2.	Curvas de polarização potenciodinâmica à temperatura ambiente	87
5.4.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM AUTOCLAVE	88
5.4.1.	Melhorias no eletrodo de trabalho e novos ensaios eletroquímicos	em
autocla	ve	89
5.4.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	90
5.4.3.	Medidas de resistência à polarização linear em autoclave	93
5.4.4.	Curvas de polarização potenciodinâmica em autoclave	95
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO POR MICROSCO	PIA
ELETR	ÔNICA DE VARREDURA (MEV) APÓS ENSAIO GRAVIMÉTRICO	100
5.6.	ENCAMPSULAMENTO DA IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA	ΕM
NANOT	UBOS DE HALOISITA	104

5.6.1.	Comprovação do carregamento de imidazolina quaternária em halo	isita por
análise	s de espectroscopia no infravermelho	104
5.6.2.	Comprovação do carregamento de imidazolina quaternária em halo	isita por
análise	termogravimétrica	107
5.6.3.	Liberação da imidazolina quaternária em temperatura ambiente.	112
5.6.4.	Liberação da imidazolina quaternária em autoclave	114
5.6.5.	Medida de rugosidade do aço durante liberação da imidazolina a p	oartir da
haloisita	a na autoclave	116
6.	CONCLUSÕES	118
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
8.	REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

A exploração e produção constituem a base da indústria do petróleo, onde grandes recursos são investidos em desenvolvimento tecnológico, na ampliação do conhecimento geológico e na formação de uma cadeia de bens e serviços que lhe dê suporte. O pré-sal no Brasil teve início no ano de 2006, quando um poço exploratório perfurado a pouco mais de 200 km do litoral do Estado do Rio de Janeiro, em lâmina d'água de cerca de 2.000 metros, atravessou uma espessa sequência de evaporitos, isto é, rochas formadas por deposição de sal, e atingiu uma camada de rochas carbonáceas impregnada com óleo. A partir daí, novas acumulações nestes carbonatos de idade geológica aptiana, depositadas há cerca de 120 milhões de anos, foram encontradas, incluindo o Brasil no rol dos países detentores de grandes reservas petrolíferas e com potencial para transformar-se, também, em um dos maiores produtores do mundo. A camada de sal possui cerca de 2 mil metros de espessura e a profundidade final dos poços chega a 8 mil metros abaixo da superfície do mar. Uma das dificuldades a serem vencidas é a corrosão provocada pelo dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, hoje um dos maiores obstáculos técnicos para a exploração dos novos campos (PETROBRAS, 2019)

A indústria de petróleo e gás possuem altos investimentos e possuem ativos que variam desde poços, risers, plataformas de perfuração e plataformas offshore no segmento upstream; a oleodutos, terminais de gás natural liquefeito (GNL) e refinarias nos segmentos downstream. A corrosão tem sido um custo importante na operação de instalações de petróleo e gás; portanto, a maioria das empresas de petróleo e gás possui algum tipo de programa de controle ou gerenciamento de corrosão, cujo nível depende do tamanho, localização geográfica e cultura das empresas. Entretanto, em alguns casos o gerenciamento da corrosão é limitado às práticas de engenharia e controle de corrosão. A falta de um sistema de gerenciamento pode levar ao aumento do risco de falha e exposição ambiental; à redução da vida útil do ativo devido à corrosão e ao aumento do custo de tratamento químico, reparo, inspeção e paradas não planejadas (KOCH et al., 2016).

Os custos de corrosão da indústria do petróleo são bilhões de dólares por ano e incluem o projeto e construção, além do custo de manutenção, reparo, depreciação e substituição de estruturas afetadas. Foi estimado que o processo de corrosão na indústria norte-americana gera um passivo de 280 bilhões de dólares por ano. Estudo

conduzido pela NACE em mostra que a exploração e produção de petróleo e gás norte americana gasta cerca de 1,4 bilhões no combate a corrosão, sendo que 43 % são atribuídos a dutos de superfície, 35 % em colunas de produção e perfuração e 22 % relacionados a outras despesas da corrosão (BRZESZCZ; TURKIEWICZ, 2015). A indústria do petróleo e gás contém uma grande variedade de ambientes corrosivos, sendo que alguns destes são únicos para esta atividade. A corrosão afeta todos os estágios da exploração e produção, desde perfuração até as plataformas offshore, sendo fundamental seu combate uma vez que a perda econômica nessas indústrias devido à corrosão é extremamente alta (RAHUMA; BOBBY KANNAN M, 2014). Há evidências do uso de inibidores de corrosão desde o início do século 19, quando eram aplicados, principalmente, na proteção de metais em meios agressivos como água produzida, acidificação do poço e sistemas de resfriamento. A partir da segunda metade do século 19, houve avanços significativos no desenvolvimento de inibidores de corrosão e aplicação de técnicas eletroquímicas para sua avaliação. Estudos recentes estimam que a demanda por inibidores de corrosão aumente cerca de 4,1 % ao ano, chegando a 2,5 bilhões de dólares em 2017. Em 2012 estimou-se que a demanda de mercado para inibidores de corrosão estava dividida em 26,6 % para refino de petróleo, 16,9 % para utilidades, 16,7 % para produção de petróleo e gás, 15,3 % para indústria química e o restante para siderurgia e papel e celulose (DARIVA; GALIO, 2014).

Os problemas de corrosão ocorrem na indústria do petróleo em pelo menos três áreas gerais: produção, transporte e armazenamento e operações de refinaria. Na produção de petróleo, a corrosão em dutos é geralmente causada por água, dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), e também pode ser agravada pela atividade microbiológica. Entre os vários métodos para combater a corrosão na indústria de petróleo e gás, o uso de inibidores de corrosão é um dos melhores e mais econômicos métodos e vem sendo utilizado em poços de alta temperatura há algum tempo (PRABHA et al., 2014; RAHUMA; BOBBY KANNAN M, 2014). Normalmente, o tratamento de corrosão em aço carbono acima de 150 °C é raro, mas já existem poços de petróleo operando acima desta temperatura e com altas pressões parciais de CO₂ e H₂S, o que requer o desenvolvimento de materiais e inibidores de corrosão para tais condições severas (RAMACHANDRAN et al., 2006).

Extensivamente utilizadas na proteção de dutos e colunas de produção contra a corrosão por CO₂, as imidazolinas e seus derivados são consideradas um dos inibidores orgânicos mais efetivos utilizados na indústria de óleo e gás. No entanto é muito desafiador desenvolver produtos químicos termicamente estáveis e eficazes em inibição de corrosão para situações de alta temperatura e pressão. A demanda por estes produtos aumentou drasticamente com o aumento da demanda de energia mundial e consequentemente a indústria do petróleo tem forçado a se aprofundar em ambientes hostis em busca de combustível fóssil.

Registros anteriores mostram que cerca de 75 a 85 % da perda dos tubos usados na perfuração é atribuída à corrosão. O custo de substituição de um tubo de perfuração danificado por corrosão pode chegar a várias centenas milhares de dólares por cada seção, devido ao tempo de sonda de perfuração gastos na remoção que elevam o custo total do processo. Alguns contratantes estimam um custo de perda do tubo de perfuração em cerca de US\$ 0,03 por pé de comprimento por dia de custo operacional. As principais causas de corrosão do tubo de perfuração são a presença de oxigênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Normalmente, o oxigênio entra nos fluidos de perfuração na superfície durante a circulação do fluido, enquanto o sulfeto de hidrogênio e o dióxido de carbono podem entrar no fluido de perfuração através da formação que está sendo perfurada. O oxigênio e o sulfeto de hidrogênio também podem entrar no fluido de perfuração como resultado da degradação térmica e bacteriana dos compostos de enxofre. Historicamente, a indústria tem praticado diversos métodos de controle da corrosão. Esses métodos, embora eficazes, são projetados para fornecer proteção a uma certa região do tubo de perfuração. Um exemplo disso é um tubo de perfuração revestido internamente com material plástico. Esta prática, no entanto, não é capaz de eliminar o problema, pois a corrosão na parte externa do tubo continua à medida que a perfuração avança (AL-MARHOUN; RAHMAN, 1990; BUSH, 1974).

Será estudada neste trabalho a aplicação de inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária, bem como métodos de controle e técnicas para avaliar a corrosão em condições de alta temperatura e pressão. Será também estudada a liberação controlada desse inibidor carregado ou encapsulado em nanotubos de haloisita.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Objetivo do trabalho é estudar e avaliar o desempenho da imidazolina quaternária como inibidor de corrosão para aço carbono em solução salina acidificada em temperatura ambiente e também em alta pressão e temperatura, utilizando técnicas gravimétricas e eletroquímicas de forma a poder ser utilizada como inibidor de corrosão na produção de petróleo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020 exposto em solução salina
 3 % em massa de NaCl acidificada com ácido clorídrico até atingir um pH 3 a
 250 °C e 600 psi com o objetivo de simular o ambiente de extração de petróleo;
- b) Analisar a morfologia da superfície dos corpos de prova e dos produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura;
- c) Estudar o processo de inibição de corrosão em meio salino acidificado em alta temperatura e pressão através de técnicas gravimétricas e ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência a polarização linear e polarização potenciodinâmica.
- d) Avaliar a liberação e ação de inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária, encapsulado no argilomineral haloisita, nas condições deste trabalho.

2.3. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Encontrar e produzir novos hidrocarbonetos e reservas é uma proposta difícil, exigindo que os produtores de petróleo e gás enfrentem as condições hostis do poço. Embora poços de alta pressão e temperatura (HPHT) sejam fundamentalmente construídos, estimulados, produzidos e monitorados de maneira semelhante aos poços com condições menos exigentes, o ambiente HPHT limita a gama de materiais disponíveis e tecnologias para explorar esses reservatórios.

O uso de dutos de aço carbono é uma das alternativas de melhor custo benefício para o transporte de petróleo e gás. Dessa forma medidas de mitigação da corrosão devem ser empregadas, sendo o uso de inibidores da corrosão, a escolha mais usual. Em geral, o desempenho dos inibidores de corrosão é reduzido com o aumento da temperatura. Poucos trabalhos são encontrados na literatura para estudo da eficiência dos inibidores de corrosão em altas temperaturas (isto é, acima de 90 °C), tornando um desafio o uso de aço carbono nesse ambiente. Além disso, um fator importante que pode influenciar a avaliação do desempenho do inibidor de corrosão é a possível formação de filmes protetores de produtos de corrosão, porque é difícil a diferenciação entre a formação de filme e o efeito do inibidor (PALENCSÁR; GULBRANDSEN; KOSORÚ, 2013).

Diante do elevado crescimento da indústria de petróleo em nível nacional e particularmente o aumento da exploração e produção na camada pré-sal no Brasil, torna-se de elevado interesse o desenvolvimento de pesquisas direcionadas ao estudo da corrosão de materiais expostos aos fluidos da indústria de petróleo em altas temperaturas e pressões. A presente pesquisa surge como uma proposta de investigação do processo de corrosão e avaliação do desempenho de inibidores a base de imidazolina quaternária em altas temperaturas (250 °C). Estudos anteriores mostraram que a degradação de compostos a base de imidazolina ocorre a temperatura na ordem de 350 °C, sendo corroborado através de análise termogravimétrica neste trabalho. Ressalta-se ainda a importância de investigar o processo de corrosão de forma integrada através de diferentes técnicas. O uso conjunto de ensaios gravimétricos, ensaios eletroquímicos e análises por microscopia ótica ou eletrônica possibilitam a melhor compreensão dos diferentes mecanismos de corrosão envolvidos no processo de deterioração do aço carbono, em condições severas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CENÁRIO DO PRÉ-SAL

As descobertas no campo do pré-sal estão entre as mais importantes em todo o mundo na última década, sendo composta por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial. Recentes descobertas na bacia de Santos, no reservatório do Pré-sal, trouxeram muitos desafios para o desenvolvimento da produção. Estes reservatórios são formados principalmente por rochas carbonáceas e estão localizados abaixo de uma camada de sal de 2000 metros de espessura em lâminas d'água de até 2300 metros. O óleo leve acumulado apresenta densidade de 28 a 30° API, com razão gás óleo acima de 200 m³/m³. Apesar da alta rentabilidade deste óleo, um desafio é o teor de CO₂ e H₂S no gás associado, além das altas temperaturas, que está relacionada à corrosão nos dutos e equipamentos (ALMEIDA et al., 2010).

Como as condições de exploração e perfuração do petróleo envolvem elevadas pressões e temperaturas (HPHT) em combinação com altos teores de gases dissolvidos H₂S e CO₂, o desenvolvimento de práticas adequadas de gestão de integridade de ativos associadas ao desenvolvimento tecnológico, regulamentação e mitigação da corrosão, trazem novos desafios. Em 2008, foi relatado que pelo menos 11 % dos poços a serem perfurados deveriam estar em temperaturas superior a 177 °C. Com o advento do Pré-sal, poços HPHT são muito comuns em todo o mundo, desde o Mar do Norte e do Golfo do México até o Sudeste da Ásia, África e América do Sul (GAO et al., 2018)

O Brasil possui 29 bacias sedimentares com interesse para pesquisa de hidrocarbonetos, cuja área é de 7,175 milhões de km² (ANP, 2017). No atual contexto exploratório brasileiro, a possibilidade de ocorrência do conjunto de rochas com potencial para gerar e acumular petróleo na camada pré-sal encontra-se na chamada província pré-sal, onde o conjunto de campos petrolíferos do pré-sal situa-se a profundidades que variam de 1.000 a 2.000 metros de lâmina d'água e entre 4.000 e 6.000 metros de profundidade do subsolo (Figura 1). A profundidade total, que inclui a lâmina d'água e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode chegar a 8.000 metros. O estrato do pré-sal ocupa um polígono de aproximadamente 800 km de extensão por 200 km de largura, ao longo do litoral brasileiro entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo (PETROBRAS, 2019)



Figura 1 - Ilustração da exploração de petróleo no Pré-sal.

Fonte: https://diariodopresal.files.wordpress.com/2010/01/exploracao-do-petroleo-do-pre-sal-petrobras.jpg

A Figura 2 apresenta que a produção diária de petróleo no pré-sal, no Brasil, passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1,6 milhão de barris por dia em meados de 2017.





Fonte: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2017 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (ANP, 2017)

O volume de negócios gerado pelo pré-sal é um vetor que impulsiona o aprimoramento da cadeia de bens e serviços, aportando tecnologias, conhecimento, capacitação profissional e oportunidades para a indústria.

3.2. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

As plataformas e estruturas para exploração e produção de petróleo e gás offshore são altamente complexas, compostas por vários componentes, projetadas para ter um ciclo de vida de cerca de 20 a 30 anos de trabalho, sob condições operacionais e ambientais adversas. Esses ativos, durante sua vida útil operacional, estão sujeitos a vários mecanismos de degradação, como corrosão, erosão, desgaste, fluência e trincas por fadiga (ANIMAH; SHAFIEE, 2017).

Visto que as principais descobertas de óleo e gás no pré-sal são exploradas em águas profundas e longe da costa, a opção pela plataforma FPSO é a mais indicada, visto que a construção de dutos é inviável economicamente e é necessário armazenar óleo produzido. FPSO é a sigla para "Unidade Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência" (em inglês *Floating Production Storage and Offloading*), um tipo de plataforma com forma de navio utilizado pela indústria petrolífera para produção, armazenamento de petróleo e/ou gás natural e escoamento da produção por navios aliviadores. Essas plataformas possuem planta de processamento compatível com altas pressões, temperaturas, presença de gases ácidos como H₂S e CO₂ e alta salinidade (PETROBRAS, 2019).

Atualmente, as indústrias operam com foco na redução de custos e há uma busca contínua de novas tecnologias e soluções inovadoras para estender a vida útil dos ativos existentes e infraestrutura, enquanto reduzem o impacto ambiental. Na indústria de petróleo, o principal desafio é a busca de soluções mais inteligentes e ecológicas. Dentre os desafios deste setor de óleo e gás, pode ser citada a corrosão, que, se mal administrada, pode gerar prejuízos de milhões de dólares além de danos irreparáveis ao meio ambiente. Esses fenômenos estão presentes em cada estágio, desde a exploração fóssil, transporte e distribuição para armazenamento seguro. Os processos de corrosão, incluindo a biocorrosão, contribuem para a deterioração das propriedades mecânicas das plataformas de produção, equipamentos, tanques de armazenamento e instalações de refinaria. Os danos a longo prazo causados a oleodutos, podem causar derramamentos de óleo no ambiente (FINŠGAR; JACKSON, 2014).

3.3. A CORROSÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Os materiais utilizados para a construção de tubulações desempenham um papel importante na indústria do petróleo, uma vez que transportam líquidos e gases por longas distâncias, desde sua fonte até os consumidores finais (FINŠGAR; JACKSON, 2014). Os problemas de corrosão associados ao processo de transporte podem existir em todas as etapas da produção, desde a extração inicial até o refino e armazenamento, antes do uso. Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. Em geral, as propriedades mecânicas deste tipo de aço, mesmo sem qualquer adição de elemento de liga, e até sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações da prática (CHIAVERINI, 1984). Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento de tecnologias que possibilitam a exploração de reservatórios de petróleo em alto mar (Off-Shore), a indústria de petróleo e gás brasileira está em expansão.

Nas últimas décadas, têm surgido muitos investimentos em novas ligas resistentes à corrosão, no entanto, os aços carbono ainda são os materiais mais utilizados para tubulações de poços, linhas de produção e dutos de transmissão na indústria de gás e petróleo, a maioria, provavelmente, devido ao seu baixo custo. Podem também ser utilizadas ligas mais resistentes à corrosão, como aços inoxidáveis austeníticos ou duplex; no entanto, ligas de alta qualidade aumentam significativamente o custo em cerca de 8 vezes em relação ao aço carbono e são suscetíveis à corrosão localizada em meios contendo grandes quantidades de íons cloreto. Uma combinação de aço carbono e tratamento químico do meio com inibidores é o método mais econômico para o controle da corrosão. Sem o uso de inibidores de corrosão, os equipamentos feitos em aço carbono são altamente suscetíveis à corrosão na maioria dos meios ácidos (FINŠGAR; JACKSON, 2014).

A seleção correta de um material a ser empregado na área industrial é um dos maiores desafios encontrados por um projetista. A maior dificuldade encontrada é selecionar um material que atenda às exigências de segurança demandadas nas condições de processo; apresente propriedades mecânicas e resistência química adequadas; facilidade de processamento e atenda à exigência de menor custo. Os

materiais metálicos são os mais utilizados em equipamentos industriais, sendo destacado o uso do aço carbono. O emprego desse material deve-se basicamente ao menor preço em relação à sua resistência mecânica e à facilidade de obtenção, processamento e soldabilidade (TELLES, 2003).

Sabe-se que a corrosão oferece sérios problemas na produção de óleo e gás, gerando um impacto econômico crítico, e que a extensão dela depende da composição do fluído, tal como o tipo de óleo, relação óleo/água, salinidade da água, tipo de gás e conteúdo gasoso (KEERA et al., 2012). A corrosão mais predominante é a causada pelo CO₂, especialmente no desenvolvimento de poços profundos e ultra profundos, que resulta em perdas de milhões de dólares por ano. Do ponto de vista do custo dos materiais, o uso de aço ARBL-API para oleodutos e gasodutos é a opção mais conveniente, sendo os tipos X70 e Q235 os mais comumente utilizados (ZHANG et al., 2007, 2017). Entretanto, o aço ARBL-API é suscetível à corrosão em ambientes contendo CO₂. Este, quando dissolvido em água, forma ácido carbônico, que é mais corrosivo para o aço carbono do que o ácido clorídrico completamente dissociado a um mesmo pH (JEVREMOVIĆ et al., 2016).

As condições do poço normalmente mudam por várias causas, incluindo taxas de produção, quantidade de água de formação, condensação de água, mudanças de pressão e temperatura. Consequentemente, os inibidores convencionais podem não funcionar adequadamente em condições de poço. Um inibidor feito sob medida é frequentemente preparado simulando condições no fundo do poço, em laboratório. Os inibidores de corrosão devem proteger a tubulação de produção das fases gasosa e líquida dos fluidos dos poços, bem como apresentar eficiência em condições de alta temperatura e alta pressão no poço. Além disso, o inibidor deve ser dinâmico e capaz de se distribuir rapidamente entre as fases líquida e gasosa à medida que ocorrem mudanças nos fluidos do duto de produção, do fundo até a cabeça do poço (MURTHY, 2016).

3.4. COMBATE À CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO2

A corrosão do CO₂ tem sido um problema sério no setor de exploração de petróleo e gás, produção e transporte, pelo menos desde 1940. Estudar o mecanismo da corrosão por CO₂ do aço carbono tornou-se mais crítico, especialmente após a descoberta do enorme reservatório de óleo e de gás no campo do pré-sal no Brasil, o qual possui alto teor de CO₂, e, após o uso de técnicas de recuperação de óleo por

CO₂, que aumentam a extração em campos maduros, enquanto reduzem a emissão de gases (ALMEIDA et al., 2017).

Um dos métodos mais práticos e econômicos de combate à corrosão por CO₂ é o uso de inibidores que retardam a taxa de corrosão ao agir na interface metal - meio corrosivo (OKAFOR; LIU; ZHENG, 2009). Uma barreira de proteção contra agentes corrosivos é formada quando o inibidor se adere à superfície metálica, sendo que sua eficiência depende, em grande parte, das interações entre o inibidor e a superfície do metal. As reações de corrosão podem ser afetadas de duas maneiras: o efeito do bloqueio estérico de espécies inibidoras adsorvidas na superfície metálica e o efeito eletrocatalítico do inibidor ou de seus produtos de reação. Para o primeiro caso, o efeito da inibição provém da redução da área de reação na superfície do metal corroído, ao passo que, para o segundo caso, o efeito de inibição é atribuído às mudanças nas barreiras de energia de ativação média das reações anódica e catódica do processo corrosivo (ZHANG et al., 2017).

Existe uma variedade de compostos orgânicos que podem ser utilizados como inibidores de corrosão para o aço; eles geralmente possuem heteroátomos de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre (JEVREMOVIĆ et al., 2016). Surfactantes orgânicos à base de nitrogênio, tais como as imidazolinas ou seus sais têm sido utilizados na indústria de óleo e gás como inibidores de corrosão de maneira bem-sucedida (OKAFOR et al., 2009; OKAFOR; LIU; ZHENG, 2009).

Extensivamente utilizada na proteção de dutos contra a corrosão por CO₂, a imidazolina e seus derivados são considerados um dos inibidores orgânicos mais efetivos. A efetividade da inibição dos derivados de imidazolina é atribuída principalmente à adsorção do inibidor na superfície metálica, pois, ao fazer isto, o inibidor consegue suprimir reações eletroquímicas durante o processo de corrosão (CHEN; HONG; JEPSON, 2000; RAHUMA; BOBBY KANNAN M, 2014).

A dissolução do aço carbono em solução aquosa contendo CO₂ foi estudada e propostos diversos mecanismos (ALMEIDA et al., 2018, 2017; TRAN; BROWN; NESIC, 2015; ZENG et al., 2018; ZHANG et al., 2007). Devido as altas concentrações de H^+ , em pH baixo, a redução do H^+ é o processo catódico dominante (equação 1). Porém, com o aumento do pH a 4-6, as reduções diretas do HCO_3^- e H_2CO_3 se tornam importantes (equações 2 e 3). Já a um sobrepotencial alto, a reação catódica dominante passa a ser a redução direta da água (equação 4).

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	Equação 1
$2H_2CO_3 + 2e \rightarrow 2HCO_3^- + H_2$	Equação 2
$2HCO_3^- + 2e \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2$	Equação 3
$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$	Equação 4

A reação anódica, por sua vez, é representada principalmente pela dissolução do ferro (equação 5).

 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ Equação 5

3.5. INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão (GENTIL, 2007; PAPAVINASAM, 2011). Os inibidores de corrosão possuem duas principais classificações: quanto à composição, sendo subdivididos em inibidores orgânicos ou inorgânicos ou quanto ao comportamento, podendo ser categorizados em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2007). MUTHUKUMAR, 2014 apresentou a classificação dos inibidores de corrosão como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Classificação dos Inibidores de corrosão



Fonte: adaptado de MUTHUKUMAR, 2014

Gentil (2007) lista quatro aspectos que devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha êxito, a saber: a causa da corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado e as condições de aplicação e controle do inibidor.

Os inibidores anódicos bloqueiam o curso do processo anódico. São geralmente ânions que criam hidróxidos insolúveis nas áreas anódicas com os íons do metal dissolvido. Eles facilitam a formação de filmes passivantes e São chamados de passivadores (por exemplo, cromatos, dicromatos, nitritos) e compostos que formam películas insolúveis (por exemplo, fosfatos, benzoatos - atuando apenas na presença de oxigênio) (BRZESZCZ; TURKIEWICZ, 2015; DARIVA; GALIO, 2014; MUTHUKUMAR, 2014).

Os inibidores catódicos inibem o processo catódico através da redução da concentração de oxigênio na solução e aumento do sobrepotencial de liberação de hidrogênio. Estes inibidores têm íons metálicos capazes de produzir uma reação catódica devido à alcalinidade, produzindo assim compostos insolúveis que precipitam seletivamente em sítios catódicos (DARIVA; GALIO, 2014; MUTHUKUMAR, 2014).

Dentre os vários inibidores de corrosão, tem se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Eles se adsorvem em um centro ativo na superfície do metal formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade e homogeneidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, como também, o seu mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido (Figura 4) (BRZESZCZ; TURKIEWICZ, 2015; DARIVA; GALIO, 2014).

A eficácia dos inibidores orgânicos depende da taxa de adsorção na superfície do metal e sua habilidade de cobertura das superfícies metálicas. A adsorção na superfície do metal depende da estrutura das moléculas dos inibidores orgânicos e a carga líquida na superfície do metal. Inibidores adsorvidos na superfície do metal em soluções aquosas substituem as moléculas de água previamente adsorvidas. Interações eletrostáticas de compostos inibidores orgânicos e a superfície de ligas são claras no processo de corrosão durante esta ação de inibição (HABEEB et al., 2018; ZHAO; DUAN; JIANG, 2015).



Figura 4 - Mecanismos de proteção por inibidores orgânicos

Fonte: Adaptado de OLAJIRE (2017)

3.6. USO DE IMIDAZOLINAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Os aços ARBL-API são amplamente utilizados na indústria do petróleo devido à sua relação custo-benefício. No entanto, os aços ARBL são vulneráveis à corrosão em um ambiente com cloreto e CO₂ (KEERA et al., 2012; LI et al., 2017; ZHANG et al., 2017). A injeção de inibidor de corrosão é considerada como uma opção econômica e flexível para mitigar a corrosão do aço carbono e com isso a imidazolina e seus derivados têm sido amplamente utilizados para proteger os oleodutos da corrosão do CO₂ devido à sua alta eficácia de inibição e não-agressão ao meioambiente (RAHUMA; BOBBY KANNAN M, 2014).

O efeito inibidor da corrosão de moléculas inibidoras à base de imidazolina é atribuído à sua adsorção na superfície do metal, levando à formação de uma camada de película inibidora, que poderia isolar o metal do eletrólito e retardar o processo de corrosão dos aços. A eficiência da inibição depende de muitos fatores, como a estrutura molecular do inibidor, a concentração do inibidor, as propriedades físico-químicas do eletrólito, a natureza da superfície do metal e a microestrutura dos aços (ZHANG; PANG; GAO, 2018).

Entre os vários tipos de inibidores de corrosão, os compostos de imidazolina foram aprovados por serem eficazes no controle da corrosão do dióxido de carbono

para o aço. A estrutura molecular desses compostos, mostrada na Figura 5, consiste em três partes: um anel de cinco membros contendo átomos de nitrogênio, uma longa cadeia de hidrocarboneto (R1) que forma uma monocamada protetiva e uma cadeia lateral hidrofílica (R2) que promove a ligação com a superfície do metal (ASKARI et al., 2018; ZHANG et al., 2011).

Figura 5 - Estrutura da imidazolina



Fonte:(JAAL; ISMAIL; ARIWAHJOEDI, 2014).

ZHANG et al., (2007) estudaram a eficiência de um derivado de imidazolina sintetizado a partir de ácido oleico, dietilenetriamina e tiouréia como inibidor de corrosão do aço ARBL-API X65 em solução 5 % NaCl e saturada de CO₂. Os estudos foram conduzidos com as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A interação entre o derivado de imidazolina e a superfície do eletrodo foi estudada através de uma isoterma de adsorção. Os resultados mostram que o modelo de adsorção se ajusta a uma isoterma de adsorção de Langmuir. Portanto, a inibição do aço ARBL-API X65 pelo inibidor à base de imidazolina se deve à adsorção desse composto à superfície de ferro.

O comportamento de corrosão do aço ARBL-API X65 exposto à solução 5 % NaCI saturada de CO₂ sem ou com diferentes concentrações do derivado de imidazolina descrito acima foi estudado através de polarização potenciodinâmica à temperatura ambiente, cujas curvas são mostradas na Figura 6. Os resultados indicam que este inibidor é do tipo misto, pois inibe tanto o processo catódico como o anódico, junto com leve deslocamento para valores mais positivos no potencial de corrosão. Através da relação entre a temperatura e a densidade de corrente de corrosão obtida, concluiu-se que as espécies adsorvidas afetam a cinética das reações anódica e catódica, além de aumentar a energia de ativação das reações. **Figura 6 -** Curvas de polarização do aço API X65 exposto em solução 5 % NaCl saturada de CO₂ sem ou com diferentes concentrações de inibidor: (a) branco, (b) 10 ppm, (c) 50 ppm, (d) 100 ppm e (e) 200 ppm.



(Fonte: ZHANG et al., 2007)

ZHANG et al., (2017) estudaram a inibição da corrosão dos aços X70 e Q235 em solução 3 % NaCl saturada de CO2 a 313 K e 333 K com diversas concentrações de inibidor à base de imidazolina sintetizada a partir de ácido esteárico, dietilenetriamina e tiouréia através de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa.

Este estudo mostrou que a eficiência da proteção aumenta com o aumento da concentração de inibidor e reduziu levemente com o aumento da temperatura. Além disso, mostra também que o inibidor age como um inibidor do tipo misto e suprime tanto a reação anódica de corrosão quanto a catódica.

Dos resultados dos ensaios de perda de massa, concluiu-se que a distribuição de carbetos (Fe_3C) na amostra possui um efeito marcante no desempenho do inibidor. A amostra de aço Q235 possui uma distribuição homogênea pronunciada de carbetos, ao passo que apenas alguns carbetos são observados na amostra de aço ARBL-API X70. Deste estudo, concluiu-se que o inibidor possui maior poder de adsorção na superfície do aço Q235 do que na superfície do aço ARBL-API X70, e as eficiências de inibição para o aço Q235 foram, portanto, maiores para várias concentrações de inibidor nas temperaturas estudadas. Além desta adsorção física, as moléculas dos inibidores podem adsorver na superfície do aço ARBL-API X70 diretamente pelo compartilhamento do par de elétrons isolado nos átomos de N e S, e/ou elétrons π no anel de benzimidazol com o orbital d desocupado de átomos de ferro para formar uma ligação covalente coordenada. Keera et al., (2012) mostram que a salinidade e composição da água produzida afetam a solubilidade de gases e tem grande

influência na corrosividade do meio e estudaram a inibição de corrosão em aço carbono em amostras de petróleo e água produzida por derivados de imidazolina, sob diferentes condições de temperatura, usando técnicas de polarização potenciodinâmica e perda de massa. Três derivados de aminoetilimidazolina (aminoetilimidazolina de ácido linolênico (AEIL), aminoetilimidazolina de ácido oleico (AEIO) e aminoetilimidazolina de ácido propiônico (AEIP)) foram investigados como inibidores de corrosão. Os melhores resultados foram obtidos com aminoetilimidazolina de ácido linolenico (AEIL) devido à presença de três ligações duplas e ramificação na longa cadeia alifática.

Os resultados mostram que a eficiência de inibição aumenta com a concentração de AEIL até um determinado valor, em seguida diminui e volta a aumentar a concentrações mais altas. A alta concentração de cátions divalentes e trivalentes (exemplo Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺) na água produzida suprimiu a adsorção do surfactante na superfície do metal. Um excesso de imidazolina, acima do ponto ótimo, suprime o efeito dos cátions formando um filme de multicamadas. A temperatura também exerce efeito negativo na inibição do aço. Os resultados mostram que um aumento na temperatura diminui a eficiência de inibição devido à dessorção de moléculas da superfície do metal. Keera et al. também demonstrou que a corrosividade de um fluido óleo/água geralmente aumenta com o aumento no teor de água. Em baixos teores de água a corrosão é insignificante devido à formação de uma aderente camada de petróleo bruto na superfície do metal.

3.6.1. Imidazolinas quaternárias

Devido à presença de átomos de nitrogênio carregados positivamente e à estrutura anfifílica, os sais de amônio quaternário têm sido de grande interesse para uso como inibidores de corrosão altamente eficazes (BRYCKI et al., 2018).

Jevremovic et al., (2013) e Jevremovic; Singer; Miškovic, (2013) estudaram os efeitos da inibição da corrosão da imidazolina oleica a base de ácido graxo cadeia longa(TOFA) e a reação desta com a dietilenotriamina (TOFA / DETA imidazolina) em aço carbono em solução de NaCl 3 % em massa saturada com dióxido de carbono a 20 e 70 °C e pH 5. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na presença de 70 ppm de inibidor de corrosão de imidazolina TOFA/DETA por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), resistência de polarização linear (LPR) e polarização potenciodinâmica para determinar a eficiência de inibição da

imidazolina (TOFA/DETA). Os resultados indicaram que a 25 °C, a taxa de corrosão foi reduzida com a adição de 70 ppm de inibidor de 1 mm/ano (no caso sem inibidor de corrosão) a 0,1 mm/ano. Além disso, a 70 °C, a taxa de corrosão foi reduzida com a adição de 70 ppm de inibidor de corrosão de 4mm/ano (no caso sem inibidor de corrosão) a 0,2 mm/ano. Com base nos resultados de experimentos de perda de massa com a adição de inibidor de corrosão TOFA/DETA imidazolina, a taxa de corrosão foi significativamente reduzida, enquanto a eficiência de inibição de corrosão foi de 95 % em relação ao resultado na ausência do inibidor de corrosão.

O efeito da temperatura na cinética de adsorção/dessorção da imidazolina quaternária TOFA e dietilenotriamina (TOFA/DETA imidazolina) foi estudado em um experimento com cristal de quartzo revestido de ouro usando uma microbalança de cristal de quartzo (QCM) em meio de NaCl 1 % em solução aquosa. Concomitantemente, o desempenho de inibição de corrosão da imidazolina no aço API 5L X65 também foi investigado em diferentes temperaturas variando de 25 °C a 80 °C através da técnica de resistência de polarização linear (LPR). Embora as constantes de velocidade de adsorção e dessorção aumentem com a temperatura, sua dependência da temperatura não é a mesma. Observou-se que a dessorção é favorecida em maior temperatura porque a constante de velocidade é maior do que a constante de velocidade da reação de adsorção, levando a uma redução na cobertura da superfície, o que pode ocasionar o aparecimento de corrosão localizada. Α avaliação da taxa de corrosão mostrou que para uma mesma concentração de inibidor, a eficiência de inibição diminuiu de 95 % para 60 % com o aumento da temperatura de 25 °C a 80 °C (DING et al., 2017).

Atualmente, imidazolinas de sais de amônio quaternário têm sido amplamente aplicadas para controlar a corrosão de aço por CO₂. O sal de bis-quaternário de amônio dissimétrico (DBA) a base de imidazolina, é um surfactante ambientalmente amigável e é bastante eficaz no controle da corrosão por CO₂. Entretanto, em temperaturas acima de 90 °C o surfactante perde eficiência de inibição e requer maior dosagem (ZHANG et al., 2015).

As propriedades de inibição da mistura DBA e tioureia para aço Q235 em água produzida saturada com CO₂, em temperaturas de até 80 °C, foram avaliadas por ensaios de perda de massa, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Conforme ensaios de perda de massa, a eficiência de inibição aumenta com a concentração de DBA até a dosagem de 300 mg/L, quando a eficiência de
inibição reduz levemente, mas que de qualquer forma não é alta e permanece na ordem de 53 %. Os resultados de polarização mostram que o inibidor diminuiu as densidades de corrente anódica e catódica e deslocou o potencial de corrosão do aço Q235 para valores mais nobres. Como a diferença de potencial entre o menor e maior valor foi menor de 85 mV após a adição do inibidor de DBA-TU, há uma indicação que o DBA-TU agiu como um inibidor do tipo misto (ZHANG et al., 2015)

OKAFOR et al., (2009) avaliaram o comportamento de inibição da corrosão do aço N80 pela imidazolina quaternária 2-undecil-1-1-etilamino-1-etilcarboxil imidazolina (CQI) em solução de NaCl 3 % saturada de CO₂. Técnicas eletroquímicas foram utilizadas com diferentes concentrações de inibidor e diferentes temperaturas, conforme observado na Figura 7a e na Figura 7b.

A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de CQI e aumentou sinergicamente na presença de íons haleto de iodo, bromo e cloro. O CQI inibiu a reação de corrosão pela adsorção química na interface metal/solução na ausência de íons haleto e por uma combinação de atração eletrostática na presença de íons haleto de iodo que apresentaram melhor performance que os demais.

Figura 7 - Curvas de polarização para aço carbono N80 em solução 3 % NaCl saturada de CO₂ a 25 °C e pH 4 após 30 minutos de imersão (a) a diferentes concentrações de CQI e (b) contendo 80 mg/l de CQI a diferentes temperaturas.



Fonte: OKAFOR et al., (2009)

O resultado de OKAFOR et al., (2009) indica que a presença do inibidor aumentou o potencial de corrosão para valores mais nobres e sugere que o inibidor atue no bloqueio de sítios ativos anódicos. Observa-se que a densidade de corrente diminuiu com o aumento da concentração das moléculas inibidoras, indicando um efeito inibidor. As curvas de polarização indicam a redução nas intensidades das reações anódicas e catódicas, resultado da adsorção do inibidor. Existe uma aceleração clara das reações anódicas e catódicas com o aumento de temperaturas de 25 °C a 40 °C. O estudo confirma que a densidade de corrente de corrosão aumentou com a temperatura nas soluções inibidas com 80 mg/l de CQI para o aço carbono N80 em soluções a 3 % de NaCl saturadas com CO₂ a pH 4. Isto é devido à aceleração de todos os processos envolvidos na corrosão: eletroquímicos, químicos, transporte e aumento da temperatura.

O resultado anterior é corroborado pelo diagrama de Nyquist conforme mostra Figura 8. A introdução de inibidor aumenta o diâmetro do semicírculo capacitivo, sendo dependente da concentração de imidazolina, indicando inibição do processo de corrosão.

Figura 8 - Diagrama de Nyquist para aço carbono N80 em solução 3% NaCl saturada de CO2 a 25 °C e pH 4 após 30 minutos de imersão a diferentes concentrações de CQI.



Fonte: OKAFOR et al., (2009)

Portanto o inibidor CQI é capaz de inibir a corrosão no aço carbono N80 em solução 3% NaCI saturada de CO₂, sendo que a extensão da inibição depende da concentração, temperatura e tempo de exposição do metal ao meio agressivo.

Apesar de inibidores de corrosão a base de imidazolina serem amplamente utilizados na indústria de petróleo devido ao seu bom desempenho, estudos demonstram que o aço carbono pode sofrer corrosão localizada na presença desse tipo de inibidor. ZHANG; PANG; GAO, (2018) mostraram a formação de pites em aço carbono com diferentes microestruturas na presença de inibidor sintetizado a partir de imidazolinas oleica e dietilenetriamina. A principal motivação por trás deste trabalho foi estudar a corrosão por pites em superfícies de aços carbono com microestruturas de perlita e ferrita na presença de um inibidor baseado em imidazolina. Ensaios gravimétricos e eletroquímicos foram realizados para estudar o desempenho do inibidor na corrosão de dois aços submetidos a diferentes tratamentos térmicos em solução de NaCl 3 % saturada com CO₂.

No trabalho de HAN et al., (2016), as características de corrosão do aço L245 foram analisadas sob atmosfera de H₂S em solução salina a 75 °C, para simulação de fluidos de petróleo na presença de imidazolina de sal de amônio quaternário (IM) isoladamente e posteriormente misturado com éter de octilfenol e polioxietileno (OP). O aço L245 sofreu corrosão localizada em soluções com apenas imidazolina quaternária. A uniformidade do filme de inibidor adsorvido foi analisada usando microscopia eletrônica de varredura, microscopia de sondagem Kelvin de varredura (SKPFM) e técnicas de ruído eletroquímico. Danos locais do filme de imidazolina adsorvido foram observados na superfície do aço. Três mecanismos principais (penetração, afinamento do filme e ruptura do filme), têm sido propostos para explicar a corrosão localizada. O início do pite é geralmente devido à quebra local do filme protetor ou passivo. Como o inibidor pode adsorver na superfície de metal, formando um filme, a corrosão por pite no aço carbono pode ser atribuída a poros na camada adsorvida devido a formação de uma pequena área anódica e uma grande área catódica. Como Fe²⁺ e H⁺ acumulam-se no interior do pite, é formada uma célula de concentração diferencial com a solução fora do pite, favorecendo a migração de ânions cloreto. Em razão da molécula imidazolina quaternária possuir uma carga positiva, ela é incapaz de migrar para o interior do pite devido à repulsão do campo elétrico. Assim, a expansão do pite não pode ser evitada pelo inibidor.

A eficiência de inibição foi comprovada por ensaios de perda de massa e polarização potenciodinâmica. Foi observado o aumento do potencial de corrosão tanto na presença de IM sozinha ou misturada com inibidor de OP e uma significativa redução das densidades de corrente anódica. Assim, os inibidores IM e IM + OP funcionaram como inibidores do tipo misto com predominante controle de reações anódicas (HAN et al., 2016).

3.7. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM CONDIÇÕES DE ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO.

A medida que o petróleo e gás se tornam mais difíceis de encontrar em razão da depleção de reservatórios, são necessários que os novos poços perfurados sejam mais profundos, e geologicamente, esses novos reservatórios apresentam características de alta temperatura e alta pressão onde poços mais profundos podem atingir os 230 °C. Isso pode apresentar grandes desafios técnicos para a indústria, sendo um deles o gerenciamento da corrosão em alta temperatura do material da tubulação (DING et al., 2018; RAMACHANDRAN et al., 2009).

RAMACHANDRAN et al., (2009) estudaram a aplicação de inibidores de corrosão comerciais a base de imidazolina na proteção de aço carbono 1018 em meio salino que simulam a água produzida em temperaturas de 177 °C e pressão parcial de 241 kPa de CO₂ por 18 horas em autoclave. Para concentrações de 1000 ppm, foram observadas eficiência de proteção próximos a 90 % considerando taxa de corrosão, na ausência de inibidores, de 89 mpy (milésimos de polegada por ano).

RAMACHANDRAN et al., (2006) conduziram testes em autoclaves capazes de proporcionar alta rotação aos corpos de prova para avaliação de quatro inibidores de corrosão a base de imidazolinas solúveis em óleo, sendo um deles imidazolina a base de amina quaternária. Um meio salino concentrado com diversos sais foi utilizado como eletrólito para simular água produzida. Ensaios de perda de massa foram conduzidos em autoclave com pressão parcial de 1500 psi CO₂, 3 psi de H₂S e rotação de 2000 rpm a 188 °C. Foi utilizado um eletrólito composto por mistura de solução água/óleo na razão de 80/20. Para concentrações de 1000 ppm, foram observadas eficiência de proteção de aço carbono (< 0,25 % C) próximos a 87 % para o inibidor a base de imidazolina quaternária considerando taxa de corrosão na ausência de inibidores de 5,08 mm/y.

DING et al., (2018) estudaram o desempenho de um inibidor do tipo imidazolina de ácido graxo de cadeia longa e dietilenotriamina (DETA/TOFA imidazolina) na inibição de corrosão de um aço ARBL-API 5L X65 nas temperaturas de 120 °C e 150 °C. Os ensaios foram realizadas em uma autoclave padrão contendo solução de NaCI a 1 % em massa, saturado de CO₂, e a corrosão avaliada por meio de medidas eletroquímicas de resistência de polarização linear e avaliação da superfície do metal após ensaio. Foi observado que nas duas temperaturas, a taxa de corrosão reduziu

significativamente atingindo eficiências de inibição na ordem de 61 % para concentrações de 440 ppm de DETA/TOFA imidazolina. Entretanto, para a maior temperatura, a queda da taxa de corrosão foi mais lenta o que sugere diferentes cinéticas na ação do inibidor para diferentes temperaturas. A avaliação morfológica da superfície e microscopia eletrônica de varredura e análise por difração de raios X mostraram a formação de uma espessa camada de magnetita (Fe₃O₄) na superfície do metal a 150 °C, na ausência de inibidor de corrosão, que também é mostrada, pela literatura, a formação de Fe₃O₄ em altas temperaturas. A formação de produtos de corrosão foi minimizada na presença do inibidor, não sendo detectada camada pela visualização da seção transversal, embora a difração de Raio X aponte a formação uma fina camada de magnetita. A estabilidade térmica desta imidazolina também foi estudada pelos autores, visto que a literatura (JOVANCICEVIC, 1999; MARTIN; VALONE, 1985; OBEYESEKERE et al., 2005; WAFTS, 1990) aponta que inibidores a base de imidazolina são instáveis em altas temperaturas e podem parcialmente hidrolisar para a amida percursora, mantendo cerca de 50% a 60% de sua atividade de inibição. Os experimentos ainda revelaram resíduo oleoso de cor negra na amostra e parede da autoclave após os experimentos, cujas analises por espectroscopia no infravermelho identificaram dois picos associados a amida percursora explicando a baixa solubilidade em água.

3.8. TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO

A avaliação de desempenho de um inibidor de corrosão inclui o uso de uma combinação de métodos de monitoramento e estudo que agregam valor sobre os resultados dos testes.

Ensaios gravimétricos fornecem dados confiáveis em relação à taxa de corrosão uniforme. As medições eletroquímicas fornecem dados in-situ sobre a taxa de corrosão uniforme versus tempo e a espetroscopia de impedância eletroquímica, especificamente, também pode fornecer dados sobre o mecanismo de proteção dominante. Análise por microscopia eletrônica de varredura e medida de rugosidade da superfície do metal, após o teste, fornecem informações da superfície do metal relativas à morfologia e dados qualitativos sobre o tipo de corrosão ocorrida.

3.8.1. Ensaios Gravimétricos

Gravimetria é uma técnica baseada nas medidas das massas de um corpo de prova antes e após imersão no meio agressivo, na ausência e presença de inibidor. A eficiência da inibição da corrosão pode ser calculada com base na massa perdida do substrato metálico, devido à corrosão. As amostras de metal são limpas e pesadas antes da imersão em comparação a um padrão de massa de aço inoxidável. Após um período de tempo definido, as amostras de metal corroídas são retiradas do meio e decapadas em solução ácida específica, lavadas completamente e pesadas mais uma vez. O procedimento de limpeza e decapagem são descritos na norma ASTM G1 e para aço carbono geralmente é utilizada a solução de Clarke contendo 20 g de trióxido de antimônio (Sb₂O₃), 50 g de cloreto de estanho (SnCl₂) e completada a 1000 mL com ácido clorídrico (HCI) concentrado.

3.8.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequências e pequenas perturbações no potencial, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, os dados obtidos são ajustados por circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise (MACDONALD, 1987).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica eletroquímica que fornece informações significativas sobre a cinética da corrosão, o mecanismo de proteção oferecido pelo inibidor, na superfície do metal (OLAJIRE, 2017; POPOVA; CHRISTOV; VASILEV, 2007a).

As principais vantagens do método em relação às técnicas de corrente contínua são a utilização de sinais com menor perturbação das propriedades do eletrodo; a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas em meio de baixa condutividade e a determinação numa mesma medida da resistência de polarização e capacitância da dupla camada (WOLYNEC, 2003).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico varia com o tempo de acordo com a equação 6.

 $\Delta E(\omega) = E_0 sen(\omega t) \qquad \qquad \text{Equação 6}$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência de oscilação da corrente alternada, dada em Hertz (Hz). Na EIS surge como resposta a aplicação de um potencial senoidal ao sistema uma corrente de natureza senoidal conforme equação 7:

 $\Delta I(\omega) = I_0 sen(\omega t + \theta)$ Equação 7

Onde θ é a defasagem de corrente com relação ao potencial, denominado ângulo de fase. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância (Z) do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado) (Equação 8) (AOKI; MELO, 2009).

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$
 Equação 8

Em uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 9a), pequenas perturbações de potenciais variando de 5 a 50 mV de tensão de corrente alternada podem ser aplicadas no sistema em uma faixa de frequências tipicamente começando de 100 kHz a 10 mHz. Cada frequência corresponde a um valor de impedância Z real e Z imaginário, cujos valores podem ser representados graficamente como o diagrama de Nyquist (Figura 9c).

O sistema é composto pelo substrato metálico, inibidores adsorvidos e a solução eletrolítica, que pode ser modelada em um circuito equivalente, onde a resistência da solução (R Ω), resistência à polarização ou transferência de carga (Rtc) e a capacitância da dupla camada elétrica (Cd) podem ser determinados usando software de ajuste a partir dos dados obtidos do ensaio de EIS (Figura 9b) e a partir dos quais terá um formado definido. Esses componentes do circuito podem fornecer uma idéia sobre a proteção contra corrosão do inibidor e seu mecanismo de ação. Um grande valor Rtc normalmente corresponde à alta eficiência de proteção contra corrosão, enquanto a Cd diminui com melhor inibição da corrosão. A dupla camada elétrica composta pelo substrato metálico e os íons adsorvidos é considerada como um capacitor cujos valores de capacitância diminuem sempre que os inibidores se adsorvem na superfície do metal e deslocam as moléculas de água e íons (OLAJIRE, 2017). Adicionalmente, representações de log |Z| (|Z| - módulo da impedância) e

(ângulo de fase) vs log f (f - frequência), chamadas de diagramas de Bode (Figura 9d), são de grande importância para a interpretação de dados de EIS, pois as informações obtidas a partir destes gráficos são complementares às obtidas do diagrama de Nyquist (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Figura 9 - (a) Célula típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de Nyquist e (d) diagramas de Bode



Fonte: (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004)

A técnica de impedância eletroquímica foi utilizada por VESPA (2017) no estudo de inibição de uma imidazolina quaternária para aço carbono em solução sintética de água do mar em pH 3. Foram utilizadas diferentes concentrações de inibidor no intervalo de 0 a 400 mg/L. No diagrama de Nyquist (Figura 10a) foi observado que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com a concentração de imidazolina. Nos diagramas de Nyquist observou-se que o arco indutivo em baixas frequências que aparece para o ensaio em branco não ocorre na presença de imidazolina. Essa mudança é indicadora de que a presença da imidazolina altera o mecanismo de dissolução que ocorre na interface metálica e pode ser atribuída à adsorção do inibidor sobre o metal (OKAFOR et al., 2009). O diagrama de Bode (Figura 10b) encontrado apresenta duas constantes de tempo para concentrações acima de 50 mg/L, sendo uma a altas frequências que revela a adsorção do filme da imidazolina quaternária e outra a baixas frequências que pode ser atribuída à

transferência de carga na interface metal/solução. A Figura 10c mostra que o módulo de impedância em baixas frequências alcança valores duas ordens de grandeza maiores que o branco, evidenciando o comportamento do composto como inibidor de corrosão.

Figura 10 - Diagramas de espetroscopia de impedância eletroquímica para aço carbono imerso em água do mar acidificada com HCI até pH 3 após 5 horas de imersão na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode para módulo de impedância; (c) Diagramas de Bode para ângulo de fases.



Fonte: (VESPA, 2017)

Ren et al., (2016) estudaram o efeito da inibição do sal dissódico de amônio bis-quaternário à base de imidazolina e de tioureia (TU) sobre o aço Q235 em simulações de água produzida de campos de petróleo a 25°C por meio dos métodos gravimétrico, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O diagrama de Nyquist (Figura 11a) na ausência de inibidor apresenta impedância indutiva, que pode ser devido à relaxação dos íons cloreto, do meio, adsorvidos sobre o metal (FENG; YANG; WANG, 2011). A resposta de impedância do aço Q235 em solução saturada de CO₂, mostra mudanças significativas após a adição

de inibidores. Os espectros de impedância mostram um único arco capacitivo cujo diâmetro aumenta com a concentração do inibidor. No diagrama de Bode ilustrado na Figura 11b, pode ser visto que o pico do ângulo de fase aumenta significativamente após a adição de inibidores indicando que as moléculas inibidoras adsorvem na superfície do aço Q235 e alteram a estrutura da interface do eletrodo. A Figura 11c mostra que a impedância em baixa frequência é quase duas ordens de grandeza maior que a da solução do branco para concentrações do inibidor acima de 15 mg/L. Estes resultados indicam que o desenvolvimento de película protetora adsorvida na superfície do eletrodo deve-se ao aumento da quantidade de moléculas inibidoras adsorvidas e que corrosão do aço Q235 é efetivamente retardada pelo inibidor.

Figura 11 - Diagramas de Espectroscopia de impedância eletroquímica para aço Q235 imerso em água produzida simulada e saturada com CO2 na presença de DBA-TU em diferentes concentrações a 25°C. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode para ângulo de fases; (c) Diagramas de Bode para módulo de impedância.





3.8.3. Resistência à polarização linear

A medida da resistência à polarização linear determina a resistência efetiva à troca de carga da interface metal-solução em baixas frequências, sendo que a taxa de corrosão está diretamente relacionada com a resistência de polarização linear e pode ser calculada. O método da resistência à polarização (RP), normatizado pela ASTM G59-97, consiste na aplicação de pequenas variações de potencial (de 10 a 20mV) em torno do potencial de corrosão do metal, obtendo respostas linear de corrente. É conhecido que a densidade de corrente é linearmente relacionada ao potencial aplicado dentro de alguns milivolts próximo ao potencial de corrosão (SCULLY, 2000), representado pela equação de Stern-Geary. A Figura 12 apresenta uma curva típica de corrente contra potencial para determinação das resistência à

polarização pela tangente da curva em torno de pequenas perturbações próximo ao potencial de corrosão. A parte linear no gráfico, onde os valores da corrente mudam de região negativa para positiva cruzando o zero, é considerada para o cálculo da inclinação, que é definida como inverso da resistência a polarização (1/Rp) e é proporcional à taxa de corrosão (PILLAI et al., 2015).





Fonte: (PILLAI et al., 2015)

O método de Stern e Geary simplificou a expressão cinética para fornecer uma aproximação à cinética da reação controlada por transferência de carga. O objetivo desta técnica é medir a resistência à oxidação de um dado material frente a um determinado meio corrosivo. A resistência à polarização determinada por esse método está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão (Ecorr) ou próximo dele. De acordo com WOLYNEC (2003) a resistência à polarização (Rp) de um sistema corrosivo é definida como o declive da curva de polarização do potencial elétrico do metal (E) em função da intensidade da corrente de polarização (IE) ao potencial de corrosão (Ecorr). Wolynec (2003) destaca ainda que é um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão instantânea e generalizada, principalmente para aplicações industriais.

A resistência à polarização (Rp) é calculada pela equação 9, polarizando o eletrodo de trabalho ± 20mV em torno no potencial de corrosão (Ecorr) com uma taxa

de varredura de 0,167 mV/s e foi registrada com a imersão do eletrodo nas soluções de teste. A densidade de corrente (icorr) é calculada pela resistência à polarização e a constante B determinada pelas equações de Stern-Geary, como mostrado na equação 10 (QUINTANILLA et al., 2009). Onde B é uma constante determinada pelas inclinações anódicas (β a) e catódicas (β c) da reta de Tafel, Rp é a resistência de polarização, ou seja, a razão entre a variação de potencial. Δ E e a correspondente variação de corrente. Δ i.

$$Rp = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{(\Delta i)_{\Delta E \to 0}}$$
Equação 9
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$
Equação 10

Para estudar a eficiência do inibidor na proteção de aço de alta resistência usado para dutos de óleo de poço na produção de petróleo, foi utilizada a técnica eletroquímica de resistência à polarização(QUINTANILLA et al., 2009). A eficiência do inibidor de corrosão amino imidazol e a densidade da corrente de corrosão foram determinadas em solução desareada de NaCl3% e diesel saturada com CO₂ a 50 °C. Resultados indicam que a adição de 20 ppm do inibidor aumentou a resistência à polarização em relação ao branco, correspondendo a uma eficiência de 97%.

3.8.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A polarização é uma técnica bastante utilizada no estudo de corrosão, principalmente por possibilitar obter resultados mais rápidos quando comparados aos ensaios de perda de massa, por exemplo, para obtenção da velocidade de corrosão.

Quando uma reação eletroquímica atinge o equilíbrio, tem-se que a velocidade das reações catódicas e anódicas são iguais. Ou seja, a reação eletroquímica de formação da dupla camada, se processa com a mesma velocidade no processo de oxidação e redução, de modo que a esse valor de corrente, tem-se um potencial de de equilíbrio associado (Eeq). A aplicação de um potencial externo promoverá a polarização e consequente alteração no potencial de equilíbrio. Essa perturbação no potencial é denominada de sobretensão (η) e é obtida através da relação apresentada na Equação 11 (WOLYNEC, 2003).

 $\eta = E - E_e$ Equação 11

Se o potencial aplicado for maior que o potencial de equilíbrio (equilíbrio (η >0) tem-se uma polarização anódica e se o potencial for menor que o de equilíbrio (η <0)

tem-se uma polarização catódica. As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade dos processos que ocorrem na interface metal solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos (WOLYNEC, 2003).

Pode-se gerar uma curva de polarização ao iniciar a varredura a partir do Ecorr (potencial), com variação de ± 250 mV. Portanto, a curva resultante é um gráfico do potencial aplicado versus o logaritmo da corrente líquida medida.

A polarização potenciodinâmica é uma medida eletroquímica, com varreduras típicas a partir do E_{corr} (potencial de corrosão), com variação de ± 250 mV em relação ao E_{corr} ilustradas na Figura 13, também conhecida como curvas de Tafel. A taxa de varredura é normalmente 1,0 mV/seg. Portanto a curva de Tafel, trata-se de uma variação do potencial aplicado versus o logaritmo da corrente medida representando as reações anódica e catódica na célula eletroquímica em estudo. Para processos controlados por ativação, correntes anódicas e catódicas em função da tensão podem ser representadas como linhas retas extrapoladas até o Ecorr, mostradas na Figura 13. Extrapolando as porções lineares das curvas de Tafel e intersectando estas linhas resultam em um ponto que define uma aproximação da densidade de corrente de corrosão icorr e potencial de corrosão correspondente E_{corr} (OLAJIRE, 2017; WOLYNEC, 2003). Uma curva de tafel pode proporcionar diretamente a (icorr) ou a inclinação de Tafel (ba e bc), usadas para calcular icorr.

Para medidas em laboratório, uma configuração requer um sistema eletroquímico com célula de três eletrodos. Uma célula com metal servindo como eletrodo de trabalho, grafite ou platina como contra-eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado ou eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. O contra-eletrodo serve para medir a corrente, enquanto o eletrodo de referência serve para medir ou controlar a tensão no sistema. O potencial de circuito aberto é medido na fase inicial, o que muda conforme as reações eletroquímicas ocorrem até estabilizar e atingir um platô. Após o potencial de circuito aberto atingir um valor estável, é realizada uma varredura no potencial e geradas curvas de Tafel. Logo, a densidade de corrente de corrosão (icorr) e potencial de corrosão (Ecorr) podem ser determinados, graficamente. A eficiência de inibição da corrosão também pode ser determinada determinando o icorr de metais em eletrólitos com e sem inibidores. O mecanismo de proteção e classificação do inibidor pode então ser determinado usando as variações

de potencial e das intensidades de densidade de corrente nas curvas de Tafel (OLAJIRE, 2017).

Figura 13 - Curvas típicas de Tafel a partir de polarização potenciodinâmica numa amostra metálica imersa num meio.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

O tipo de inibidor de corrosão pode ser identificado através da análise das curvas de polarização. Inibidores anódicos afetam as reações anódicas e o potencial de corrosão do metal é deslocado para valores mais positivos. Além disso, os valores de corrente nas curvas de polarização anódica diminuem na presença do inibidor de corrosão. Já os inibidores catódicos impedem a ocorrência da reação catódica sobre o metal durante o processo de corrosão. Quando a reação catódica é afetada, o potencial de corrosão é deslocado para valores mais negativos (DARIVA; GALIO, 2014).

Inibidores mistos geralmente são compostos orgânicos e, ocasionalmente, atuam como catódicos, anódicos ou mistos. Como regra geral, atuam através de um processo de adsorção superficial física ou química, formando filme adsorvido sobre o metal. Esses inibidores formam um filme hidrofóbico protetor na superfície do metal, que fornece uma barreira para a dissolução do metal no eletrólito. Eles devem ser solúveis ou dispersíveis no meio que envolve o metal. Numa curva de polarização potenciodinâmica teórica (Figura 14), pode-se observar que o efeito da solução contendo inibidor orgânico, o metal apresenta um comportamento de polarização anódica e catódica sendo que o potencial de corrosão sofre pouca alteração para inibidor misto. Entretanto as densidades de corrente diminuem na presença de inibidor (DARIVA; GALIO, 2014; ZHANG et al., 2015).

Figura 14 - Diagrama teórico de Polarização potenciodinâmica para inibidores mistos: Comportamento eletroquímico do metal em solução com inibidor (a) comparado com a solução sem inibidor de corrosão (b).



Fonte: (DARIVA; GALIO, 2014)

Popova; Christov; Vasilev, (2007b) avaliaram quatro brometos de amônio quaternário com diferentes compostos heterocíclicos como inibidores de corrosão para aços carbono em solução 1,0 M de HCI. Curvas de polarização, resistência à polarização e métodos gravimétricos foram utilizados no estudo. Os valores dos parâmetros cinéticos eletroquímicos, determinados a partir desses experimentos, mostram que o processo de corrosão é controlado pela reação catódica de evolução do hidrogênio. Observou-se ainda que o potencial de corrosão em soluções contendo inibidor é deslocado para valores mais positivos, com aumento de sua concentração. Na presença de todos os brometos de amônio quaternário testados, o declive de Tafel anódico aumenta com a concentração. Isto significa que o inibidor eleva a barreira energética para a transferência de átomos de ferro da rede cristalina para a solução na forma iônica. Dessa forma, estes compostos podem ser considerados como inibidores do tipo misto com ação predominantemente anódica.

Ainda no estudo de Ren et al., (2016) a técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada para avaliar o efeito da inibição do sal dissódico de amônio bis-quaternário à base de imidazolina em sinergia com tiouréia (TU) sobre o aço Q235, em meios simulados de água produzida de campos de petróleo a 25°C. Os resultados revelam que a densidade de corrente de corrosão diminui com o aumento

da concentração do inibidor, aumentando a eficiência da inibição. A maior eficiência de inibição encontrada foi de 97,6% na presença de 150 mg/L de DBA-TU. Foi observado que o potencial de corrosão se eleva para um potencial mais positivo na presença de inibidor, o que revela a adsorção de moléculas inibidoras na superfície do eletrodo, aumentando a barreira de energia de ativação da reação anódica. Além disso, as reações catódicas e anódicas do eletrodo de aço Q235 são suprimidas ou polarizadas, apesar da polarização das reações anódicas ser mais evidente. Portanto, os inibidores compostos pertencem aos inibidores do tipo misto com ação anódica predominante.

3.8.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao estudar corrosão, é de grande importância examinar a taxa de corrosão, os produtos que são formados na superfície e o mecanismo de corrosão. A microscopia eletrônica de varredura aliada ao EDS (energia dispersiva de raios - X) é uma das principais técnicas usadas para exame e análise da composição elementar na superfície de amostras submetidas à corrosão. O exame por microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre a morfologia e aspecto da superfície do aço, enquanto a EDS é utilizada para análise elementar.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico com bobinas para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. Os elétrons são gerados através de um filamento termiônico de tungstênio (W), operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo na faixa de 0.3 KeV e 30 KeV. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por sistema de detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo através do sistema de visualização da imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada por HAN et al., (2016) para apresentar a micromorfologia das superfícies de aço L245 corroídas na ausência e presença de inibidores de corrosão a base de imidazolina quaternária e também este mesmo inibidor em sinergia com o éter octilfenol polioxietileno (OP) após ensaios de perda de massa a 75 °C por 168 horas em água do mar artificial. De acordo com a Figura 15 os resultados encontrados indicam corrosão generalizada na ausência de inibidor de corrosão (a); e na presença da imidazolina quaternária observa-se corrosão localizada (b), (e) (g). Após imersão na solução IM + OP, os resultados encontrados indicam corrosão na solução IM + OP, os resultados encontrados IM + OP (Figura 15 (d), (f) e (h)).

Figura 15 - Morfologias superficiais do aço L245 após imersão em (a) solução sem inibidor, (b) em solução com 90 mg/L de inibidor IM, (d) em solução com 90 mg/L IM + OP inibidor, (e) em água de estrato com 180 mg/L de inibidor IM, (f) em solução com 180 mg/L de inibidor IM + OP, (g) em solução com 360 mg/L de inibidor IM, h) em solução com 360 mg/L de inibidor IM + OP por 168 h a 75 ∘C. Em (c) a seção transversal da corrosão localizada em (b) é mostrada.



Fonte: (HAN et al., 2016)

Estudos recentes de GAO et al., (2017) determinaram a taxa de corrosão de aço carbono (API 5L X65) e caracterizaram os produtos de corrosão em ambientes com H₂O-H₂S, acidificado até pH = 4 com temperaturas variando de 80°C a 200°C. Ensaios de perda de massa e medidas de resistência de polarização linear foram conduzidos por 4 dias a diferentes temperaturas e sob rotação de 1000 rpm para determinar a taxa de corrosão. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) caracterizaram morfologicamente os produtos de corrosão. Os resultados de resistência a polarização mostram que a taxa de corrosão aumenta com a temperatura e então diminui quando a estabilização é alcançada. A 200 °C foi obtida uma taxa de corrosão de 2,5 mm/ano nos ensaios eletroquímicos e gravimétricos. Análises de MEV na Figura 16 mostram a formação de óxido de ferro, magnetita, (Fe₃O₄) a temperaturas acima de 200 °C. Outros trabalhos mostram que a cinética de formação de placas ou escamas (DING et al., 2017; GAO et al., 2017, 2018; ROBERTSON, 1989).

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies mostrando as morfologias do produto de corrosão sobre o aço carbono a 160° C (esquerda) e 200° C (direita), [H₂S]aq=0.00385 mol/L, pH=4.00, 4 dias.



Fonte: (GAO et al., 2017)

3.8.6. Rugosidade

A rugosidade de uma superfície geralmente se refere às variações na altura da mesma em relação a um plano de referência. É medida ao longo de um perfil de uma única linha reta ou ao longo de um conjunto de perfis de linha paralelos (mapas de superfície) (BHUSHAN, 2000). A rugosidade da superfície é um parâmetro importante que determina a vida útil de componentes mecânicos. As normas DIN 4768 estabelecem os métodos para caracterizar a rugosidade da superfície, mas a técnica tradicional para determinar esse parâmetro usa um rugosímetro de superfície que usa uma sonda de varredura que entra em contato com a amostra para medir o parâmetro de rugosidade (AMARAL et al., 2009).

A norma DIN 4768 estabeleceu alguns parâmetros de rugosidade com base na profundidade do defeito para quantificar a rugosidade da superfície. O parâmetro da rugosidade média Aritmética (Ra) especifica a média aritmética das quantidades absolutas de todas as variações no perfil de rugosidade da linha central ao longo da distância total. Este parâmetro é uma média e não fornece informações sobre o perfil de superfície, entretanto pode ser facilmente medido, sendo o paramento mais comum utilizado. O parâmetro da rugosidade de profundidade média (Rz), representado pela Figura 17, é a média aritmética da amplitude máxima e mínima de cinco medidas sucessivas de uma seção do comprimento total avaliado. Estes dois parâmetros fornecem informações complementares sobre o perfil da superfície (AMARAL et al., 2009; BHUSHAN, 2000; HILBERT et al., 2003). Existem outras formas de rugosidade, mas trabalhar com valores médios da amplitude entre picos e vales minimiza o efeito de regiões não representativas que ocasionalmente ocorrem e podem resultarem um valor impreciso, se utilizada singularmente. Dessa forma, para este trabalho serão utilizados os resultados de Rz para expressar a rugosidade, visto que segundo as normas ISO, apresentam maior reprodutibilidade.

Figura 17 - Representação gráfica do parâmetro de Rugosidade da distância média entre picos e vales (Rz) de acordo com a norma DIN 4768



A rugosidade e formação de pites em aço inoxidável foram relacionadas no trabalho de HILBERT et al., (2003), onde se observou que para superfícies mais rugosas, menor resistência a corrosão microbiológica em meio de NaCl e, consequentemente, havia uma maior formação de pites quando submetidas a ensaios eletroquímicos.

3.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser definida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho de massa), em função da programação de temperatura. A análise termogravimétrica, TGA, permite principalmente a determinação de constituintes básicos por perda de peso após aquecimento. Os materiais analisados pelo TGA incluem polímeros, compósitos, laminados e revestimentos (CANEVAROLO, 2004).

O TGA usa calor para induzir reações e mudanças físicas nos materiais e fornece uma medida quantitativa da mudança de massa em materiais associados a transições e degradação térmica de uma amostra com o tempo e a temperatura. A curva TGA representa a porcentagem de perda de massa (peso) ou sua derivada versus temperatura quando a amostra é aquecida a uma taxa uniforme (taxa de aquecimento) em um ambiente específico. A mudança de massa em faixas de temperatura específicas fornece uma indicação da composição da amostra, incluindo voláteis, como água e solventes, aditivos ou enchimentos inertes, além de indicações de estabilidade térmica (TESSIER, 2018).

Aqui estão os principais recursos do TGA que podem ser aplicados:

• Estabilidade térmica de um material.

- Determinação da mudança de temperatura e peso das reações de decomposição.
- Análise quantitativa (ou qualitativa) da composição de um material.
- Medição da fração em peso de materiais inorgânicos usados como aditivos ou cargas, como negro de fumo, TiO2, CaCO3, MgCO3, Al2O3, Al (OH) 3, Mg (OH) 2, talco, argila de caulino e sílica em um material.

As curvas de TGA podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo ou em função da temperatura (CANEVAROLO, 2004; DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Toda curva de TGA deve ser analisada com auxílio da curva de DTG. Com a curva de DTG é possível identificar em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa.

De acordo com a norma ASTM E 2550-11, a temperatura inicial é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e a temperatura final é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. O início da inflexão da curva da DTG (início do pico de DTG) pode ser usado para ajudar a identificar a temperatura inicial e a temperatura final (final do pico de DTG) (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

BALDENEBRO-LÓPEZ et al., (2017) estudaram a degradação térmica da amostra de cis-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il) imidazolina e constataram a maior perda de massa na região de 250 - 350 °C associada àquela imidazolina. A técnica de TGA também foi utilizada por WEN et al., (2020) na caracterização de um revestimento inteligente para a proteção contra a corrosão do aço-carbono. Um novo hidrogel híbrido de BTA@PHVA/PEI foi sintetizado através de polimerização por radicais livres. A morfologia e composição de BTA@PHVA/PEI foram caracterizadas por MEV, FTIR e TGA / DSC. O benzotriazol (BTA) quando preparado com PHVA / PEI apresenta alta estabilidade térmica, sendo observada uma porcentagem de cerca de 10 % em peso do BTA carregado. FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, (2015) estudaram o uso de nanotubos de haloisita como nanocontainers para dodecilamina encapsulada e embebidos em um primer alquídico e utilizaram a técnica termogravimétrica (TGA) para determinar a quantidade de dodecilamina encapsulada no argilomineral.

3.10. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectrofotometria no infravermelho apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros e tem sido usada devido à confiabilidade nos dados gerados em relação à caracterização, identificação e quantificação da estrutura da amostra analisada. A radiação na região do infravermelho (IR) refere-se amplamente à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e a de micro-ondas, sedo de maior uso prático para compostos orgânicos a região limitada entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ (SILVERSTEIN et al., 2014).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de medidas de IR foi focado em métodos de refletância, sendo comum o uso do método de refletância total atenuada (ATR) capaz de sondar principalmente a superfície da amostra (até alguns micrômetros). Estes métodos espectroscópicos de análise foram inicialmente desenvolvidos para amostras que não podem ser analisadas por técnicas de transmissão. Com preparação mínima da amostra, espectros de infravermelhos podem ser efetivamente obtidos para amostras de alta absorção como soluções aquosas e amostras biológicas e materiais opacos, como polímeros, revestimentos, pós e líquidos. No caso de pó, existe a necessidade da amostra ser preparada com KBr para se obter uma boa transmissão da amostra; o acessório de reflectância total atenuada (ATR) pode ser o mais indicado, com células acopladas ao espectrofotômetro FTIR (SILVERSTEIN et al., 2014).

A técnica tem sido amplamente utilizada para caracterizar filmes adsorvidos em decorrência do uso de inibidores de corrosão orgânicos. EDUOK; FAYE; SZPUNAR, (2016) estudaram a inibição da corrosão de aço carbono X70 pela formação de filmes de inibidores derivados de imidazolina em solução HCI 1M. O fenômeno de adsorção foi verificado através de microscopia eletrônica de varredura e espetroscopia de infravermelho. Os espectros mostram atribuições vibracionais para anéis aromáticos de imidazóis referentes a ligações C-H apresentando picos entre 700 e 900 cm⁻¹.

A síntese de complexos de imidazolina e sua ação na inibição da corrosão do aço carbono em solução de NaCl 1% saturada de CO2 a 50 ° C foram investigadas por ABBASOV et al., (2012). Os resultados mostram que complexos sintetizados de imidazolinas são bons inibidores e a eficiência da inibição atinge 99% a 100 ppm. O

alto valor das eficiências de inibição foi atribuído ao simples efeito de bloqueio por adsorção de moléculas inibidoras, na superfície do aço. Os complexos sintetizados foram confirmados por métodos físico-químicos e espectros de infravermelhos. Destacam-se nesse trabalho as bandas vibracionais com números de onda na ordem de 1600 a 1700 cm-1 correspondem ao estiramento da ligação C=N do anel central da imidazolina, o alongamento da banda na ordem de 1120 cm-1 atribuído ao grupo C-NR2 e estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico referente a Ligação C–H de grupos Metileno e metil (CH2 e CH3) nos comprimentos de onda próximos em 2929 e 2897 cm⁻¹. GONÇALVES, (2015) utilizou a técnica de espectroscopia de infravermelho para estudar a liberação de imidazolina quaternária encapsuladas em nanotubos de haloisita, encontrando as mesmas faixas de comprimento de onda.

3.11. O USO DO ARGILOMINERAL HALOISITA PARA ENCAPSULAR INIBIDORES DE CORROSÃO

Haloisita é um argilo-mineral a base de aluminossilicato com morfologia tubular com um diâmetro externo de 50 a 200 nm, com lúmen de diâmetro de 5 a 30 nm e comprimento na ordem de 0,5 a 2µm. Quimicamente a haloisita é similar a caulinita. Devido ao seu formato tubular com um lúmen vazio, a haloisita pode ser utilizada como container ambientalmente correto para encapsulamento de agentes ativos benéficos para as indústrias médica e química (ABDULLAYEV; LVOV, 2016).

A pesquisa com nanotubos de haloisita começou na década de 1940, sendo que a primeira publicação como uso em tinta com propriedade de autorreparação foi realizada na década de 1980. Ao contrário da caulinita, nanotubos de haloisita não necessitam de um processo longo de esfoliação devido à presença de água e seu formato nanotubular. Elas são encontradas principalmente na Nova Zelândia, Austrália, Estados Unidos, China, México e Brasil (YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015; ZAHIDAH et al., 2017). A haloisita surge como uma opção viável e de baixo custo de nanocontainer para encapsulamento de moléculas de inibidores de corrosão (\$4/kg com produção de 50.000 tons por ano) (ABDULLAYEV et al., 2009; GONÇALVES, 2015; SHCHUKIN et al., 2008).

Na natureza, a haloisita é encontrada com dois diferentes tipos de superfície basal. A superfície externa consiste de camadas de silicato tetraédrico SiO₂ e enquanto a superfície interna e lúmen consistem de camadas octaédricas de alumina AlO₂(OH)₄ com água intercalada entre as camadas adjacentes, conforme mostrado na Figura 18. Haloisita pura tem distância interlamelar de10 A^o e tem fórmula química Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O, com moléculas de água intercaladas(ZAHIDAH et al., 2017).

Figura 18 - Diagrama esquemático da (a) estrutura cristalina da Haloisita (10 A°), (b) estrutura da partícula da haloisita, (c - d) Imagens de microscopia TEM e AFM da haloisita.



Fonte: (YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015)

Devido à superfície externa conter camadas com ligações Si-OH elas apresentam carga negativa, e o lúmen interno que consiste de camadas de Alumina apresenta cargas positivas. Devido a carga positiva do lúmen interno, este será benéfico para compostos com uma carga negativa serem carregados no nanotubo porque repelirão simultaneamente a superfície externa do mesmo. Em função das ligações químicas na estrutura do nanotubo de haloisita, a superfície externa é hidrofílica, enquanto o lúmen interno é hidrofóbico. Isso permite às nanocápsulas modificações químicas, resultando em materiais com propriedades superiores para aplicações como nano suportes para espécies químicas como adsorventes, e agentes para liberação controlada de medicamentos e inibidores de corrosão(ZAHIDAH et al., 2017).

Em geral, nanotubos de haloisita apresentam diâmetro externo de 50 a 70 nm, diâmetro interno do lúmen de 15 nm e comprimento de aproximadamente 0,5 a 1 μ m. Esse container pode carregar e liberar os compostos hidrofílicos e hidrofóbicos quando submetido a um pré-tratamento apropriado(JOSHI et al., 2013; ZAHIDAH et al., 2017). Devido à superfície ativa e sua forma particular, a haloisita pode ser facilmente carregada por compostos catiônicos. Algumas das vantagens do uso de

nanotubos de haloisita são: ser biocompatível, não tóxico, natural; possuir alta área de superfície e boa capacidade de dispersão; é capaz de impedira liberação, se não for acionada; ser capaz de reter o agente ativo durante o processamento; ser capaz de carregar vários agentes ativos simultaneamente; poder reduzir a quantidade de agente ativo dispendioso necessário; e ter uma alta taxa de carregamento, alta capacidade e rápida taxa de adsorção(ZAHIDAH et al., 2017).

O lúmen vazio da haloisita corresponde a cerca de 20 % do volume total, o que o faz adequado para ser carregado com cerca de 10 % a 15 % de agentes ativos no seu lúmen interno. Há estudos anteriores que confirmam maior eficiência no carregamento, a qual pode estar associada à adsorção de agentes na camada externa da haloisita (ABDULLAYEV et al., 2009).

SHCHUKIN et al., (2008) utilizaram poli(sulfonato de estireno)/poli (hidrocloreto de alilamina) para controlar a liberação de 2-mercapitobenzotriazol para proteção de substrato em alumínio. Foi obtido como resultado a liberação de 10 % de inibidor de corrosão dos nanotubos de haloisita sem fechamento das extremidades, após 6 dias em água neutra. Portanto, 2-mercaptobenzotiazol encapsulado em haloisita pura não pode ser aplicado diretamente em revestimentos anticorrosivos autorreparáveis. Entretanto nanotubos revestidos de polieletrólitos feitos de polialilamina e sulfonato de poliestireno podem ser abertos aumentando-se o valor do pH devido à formação de defeitos entre as multicamadas de polieletrólitos. Assim a liberação do 2mercaptobenzotiazol de nanotubos de haloisita com revestidos de polieletrólitos são ativados em pH 10. FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, (2015) utilizaram haloisitas como nanocontainers para carregamento de dodecilamina para proteção contra corrosão de aço carbono. Nanotubos de haloisita carregados com dodecilamina foram adicionados em tinta na concentração de 10 % em massa, testados e avaliados com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica sob imersão em 0,1 mol/L NaCl como meio corrosivo. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e mostram a habilidade de autorreparação da tinta aditivada devido à liberação da dodecilamina carregada nos nanotubos de haloisita.

O encapsulamento de imidazolina quaternária foi estudado como aplicação na indústria de petróleo e gás por GONÇALVES (2015). Foi avaliado o encapsulamento de imidazolinas quaternária em nanocontainers a base do argilomineral haloisita e sua liberação controlada em meio de NaCl 3,5 % e pH 2 em 72 horas de imersão do eletrodo de trabalho no meio de estudo. Verificou-se que ainda havia liberação de

inibidor de corrosão após 24 horas de imersão sendo que o arco de impedância aumentou com o tempo de imersão, indicando resistência aos processos de transferência de carga. Análise de espectroscopia na região do infravermelho por sonda de fibra ótica comprovou o encapsulamento e a liberação do inibidor a partir dos nanorreservatórios, no meio agressivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

O material metálico analisado neste trabalho foi o aço carbono AISI 1020 por ser o de menor custo. Este aço foi utilizado para se confeccionar os eletrodos de trabalho dos ensaios eletroquímicos, e corpos de prova dos ensaios de perda de massa.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e também para a caracterização da superfície após os mesmos, foram usinados de forma retangular com 30 x 30 mm e com uma espessura de 2 mm. Foi feito furo de 4 mm de diâmetro próximo a extremidades para auxiliar na fixação no suporte conforme mostrado na Figura 19. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 20,15 cm². O suporte apresentado foi confeccionado a partir de uma peça de teflon de forma a comportar 3 corpos de prova e transpassado por orifícios de 4 mm para que os corpos de prova pudessem ser fixados por haste (cor preta) também em teflon. O suporte foi apoiado no fundo da autoclave para a realização dos ensaios gravimétricos.



Figura 19 - Suporte em teflon para ensaios gravimétricos na autoclave

Para os ensaios de espetroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e polarização potenciodinâmica, realizados na autoclave, os corpos de prova foram usinados de forma cilíndrica com diâmetro na ordem de 6,2 mm e um comprimento de 40 mm. Em uma das faces do cilindro foi usinada uma rosca de 1/8"

BSW para que fosse possível a conexão com a haste de contato da autoclave. Os corpos de prova deste modelo apresentam uma área exposta de aproximadamente 8 cm².

Os ensaios foram realizados à temperatura de 250 °C e 600 psi de pressão na autoclave COR-Cell usinada em Hasteloy C-276, fabricada pela Intercorr (Figura 20). Foi utilizada 1 litro de uma solução não desaerada de NaCl 3 % em massa, acidificada com HCl 0,1 M até pH 3 para simular o ambiente de produção de petróleo e perfuração de poços em condições de alta temperatura e pressão. O pH ácido foi utilizado para simular a presença dos gases CO₂ e H₂S dissolvidos.

Foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações de uma imidazolina quaternária comercial fornecida pela EVONIK, cuja formula estrutural não é divulgada.

Figura 20 - Autoclave utilizada nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos



4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparação superficial dos corpos de prova de aço

A superfície exposta do eletrodo foi polida com papel abrasivo de carboneto de silício até grana #600, lavados com água destilada e enxaguados com etanol, colocados em um banho ultra-sônico de acetona por cerca de 5 minutos para remover possíveis resíduos de polimento e finalizado com secagem por fluxo de ar quente.

4.2.2. Preparo das soluções de imidazolina quaternária

O preparo da solução de imidazolina é uma etapa importante para a medida de eficiência de inibição da mesma. A imidazolina quaternária é um solido pastoso e insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. Estudos mostram que o ácido acético ou álcool são utilizados nas formulações dos inibidores de corrosão para que se torne solúvel em soluções aquosas (CHEN; HONG; JEPSON, 2000; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; ROQUE, 2015; TYAGI; TYAGI; PANDEY, 2007). Assim, foram testadas quatro rotas de dissolução conforme quadro apresentado na Figura 21.



Figura 21 - Rotas de dissolução de imidazolina quaternária utilizadas neste trabalho

A Figura 22 apresenta aspectos da solução para as diferentes rotas de dissolução de imidazolina na concentração de 1000 mg/L. Observa-se que os melhores resultados em termos de solubilização de imidazolina estão nos recipientes (c - Rota 4) e (d - Rota 3). Dessa forma, para todos os ensaios deste trabalho foi selecionada a rota de solução 4, por apresentar melhor homogeneidade.

Figura 22 - Dissolução Imidazolina no eletrólito de NaCl 3 %: (a) a partir de solução 70 % em etanol, (b) dissolvida em 1 g/ml ácido acético, (c) a partir de solução 5 % etanol e (d) dissolvida em 0,150 g/ml ácido acético



4.2.3. Ensaios gravimétricos

A solução de imidazolina quaternária, composto comercial doado pela empresa Evonik, foi portanto preparada conforme Rota 4, dissolvendo-a em 5 % de álcool etílico com auxílio de sonda ultrassônica e posteriormente adicionada na solução aquosa de NaCl 3 % de pH 3, e novamente dissolvida com o auxílio da sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX 500 utilizando amplitude 50 % por 15 minutos (GONÇALVES, 2015) nas respectivas concentrações: 100, 200, 400, 600, e 1000 mg/L. Essa metodologia foi utilizada para os ensaios gravimétricos e eletroquímicos.

Os ensaios de perda massa foram feitos na Autoclave em imersão na solução de NaCl 3 %, pH 3 na ausência e presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações (100, 200, 400, 600e 1000 mg/L) por 24 horas, sendo o procedimento baseado na norma ASTM G31. Para que os corpos de prova não entrassem em contato com nenhuma parte metálica da autoclave ou com os outros corpos de prova, foi confeccionado um suporte de Teflon descrito no item 4.1. As soluções contendo diferentes concentrações de imidazolina foram feitas baseadas na Rota 4.

Os corpos de prova de aço carbono com formato quadrado foram medidos utilizando paquímetro e área exposta calculada em aproximadamente 20,15 cm². Todas as amostras receberam tratamento superficial descrito no item 4.2.1, antes da

imersão. Os ensaios foram realizados em triplicata em meio salino NaCl 3 % pH 3 na ausência e presença de 100, 200, 400, 600 e 1000 mg/L de imidazolina quaternária.

Após o período de 24 horas de imersão, considerando os tempos de 2 horas de aquecimento e 5 horas de resfriamento, os corpos de prova passaram por decapagem em solução de Clarke. Cada corpo de prova foi pesado com balança analítica Mettler Toledo AX com sensibilidade de 0,00001 g para obtenção da massa inicial (m) e comparadas utilizado um corpo de prova padrão de aço inoxidável 304, sendo permanentemente preservado em dessecador segundo a norma ISO/CD 11844-2. Esse procedimento é importante para sanar possíveis problemas de aferição e calibração da balança nos diferentes dias em que são medidas as massas do corpo de prova. Ressalta-se que uma amostra em branco (polida e não exposta) também foi decapada pelo mesmo período de tempo a fim de corrigir perda de massa provocada pela solução de Clarke. Assim, a massa de todos os corpos de prova foi calculada em relação ao padrão de aço inox conforme a equação 12

$$m = m_{cp} - m_{pd}$$
 Equação 12

Onde:

 m = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável em mg

m_{pd} = massa do padrão de referência em mg

A taxa de corrosão (milímetro por ano, mm/ano) pode ser calculada usando a Equações (13), sendo que a massa de cada corpo de prova antes e após a imersão foi determinada pela equação 12 acima(AQUINO, 2012).

$$T_{corr} = 87.6 \left(\frac{(m_i - m_f) - (m_{brancoi} - m_{brancof})}{\mu \cdot A \cdot t} \right)$$
 Equação 13
Onde:

T_{corr} = taxa de corrosão em mm/ano

m_i = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inox antes
 da imersão, em mg

m_f = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inox após a imersão e decapagem, em mg m_{bracoi} = massa do corpo de prova (branco) em relação ao padrão de referência de aço inox antes da decapagem, em mg

m_{brancof} = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inox após a decapagem, em mg

A = área total exposta ao eletrólito, expressa em cm²

 μ = massa específica do metal de corpo de prova, expressa em g/cm³

t = tempo de imersão, em horas.

Já a eficiência percentual de inibição da corrosão (η%) pode ser calculada usando a Equação14:

$$\eta\% = \left(\frac{T_{corr\,br} - T_{corr\,IMD}}{T_{corr\,br}}\right) x100$$
 Equação 14

Onde:

 $T_{corr br} = taxa de corrosão do corpo de prova em eletrólito na ausência de imidazolina <math>T_{corr IMD} = taxa de corrosão do corpo de prova em eletrólito com imidazolina solubilizada (OLAJIRE, 2017).$

4.2.4. Medidas de rugosidade média

Após a limpeza com solução Clarke foram realizadas medidas de rugosidade com rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-310, conforme Figura 23, usando máscara vazada em cinco regiões do corpo de prova para que as leituras fossem realizadas nas mesmas áreas e determinado o parâmetro (Rz) que representa o valor médio da distância entre picos e vales. As medidas foram realizadas nas duas faces do corpo de prova, e calculados a média e o desvio padrão.



Figura 23 - Medidas de rugosidade com o rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-310

4.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma substancia em função da temperatura ou do tempo enquanto são submetidas a um programa de temperatura controlado e atmosfera específica (ASTM E473). As análises termogravimétricas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando equipamento da marca TA Instruments, modelo Q500. Nas análises, cerca de 5 mg de amostra foram colocados em cadinho de platina e submetidas a um aquecimento de 25 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa atmosfera dinâmica e controlada de N₂ com fluxo de 50 mL/min.

4.2.6. Célula eletroquímica à temperatura ambiente

A título de comparação e estudar o mecanismo de ação do inibidor, ensaios eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente em uma célula convencional de três eletrodos com eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina de grande área exposta e um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat} como eletrodo de referência (Figura 24). Os ensaios foram realizados com eletrólito não desaerado contendo diferentes concentrações de inibidor de corrosão. Ensaios de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando o potenciostato Gamry Reference 600[™].



Figura 24 - Célula de três eletrodos para ensaios eletroquímicos à temperatura ambiente.

4.2.7. Utilização da autoclave como célula eletroquímica

Os ensaios foram realizados em uma autoclave usinada em liga hastelloy C-276. A configuração dos ensaios eletroquímicos utilizou uma cela de três eletrodos conforme Figura 25 sendo o de referência uma haste fabricada em Hasteloy C-276 e isolada da carcaça; o suporte do eletrodo de trabalho foi desenvolvido pelo LNDC e construído em aço inoxidável 316 onde se fixava o corpo de prova em aço carbono; e como contra eletrodo foi utilizada a carcaça (hastelloy C-276). Quando os ensaios são realizados em um equipamento aterrado, neste caso a autoclave, é preciso trabalhar no modo "floating", ou seja, o conector float deve estar desconectado durante o ensaio conforme recomendações do fabricante do potenciostato. Os eletrodos, bem como as hastes do termopar e dreno foram isolados com teflon para permitir a realização dos ensaios eletroquímicos. Após cada ensaio foi realizada uma limpeza na autoclave para remoção de todo resíduo dos inibidores, sendo assim, foi utilizada uma solução de ácido nítrico 0,1M e etanol. Assim como para os ensaios a temperatura ambiente, os ensaios em autoclave foram realizados com eletrólito não desaerado contendo diferentes concentrações de inibidor de corrosão. Ensaios de impedância eletroquímica, resistência à polarização e polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando o potenciostato Gamry Reference 600[™] com os mesmos parâmetros ajustados para as duas condições.


Figura 25 - Configuração dos eletrodos na autoclave para ensaios eletroquímicos

4.2.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva, geralmente realizada após a estabilização das medidas de potencial de circuito aberto. Ela permite avaliar os processos que ocorrem na interfase metal - solução eletrolítica. Sua sensibilidade permite caracterizar a formação de filmes adsorvidos sobre superfícies metálicas, fornecendo valores e tendências de comportamento da capacitância e resistência do filme protetor. Para estas medidas utilizou-se o potenciostato Gamry Reference 600[™]e as medidas foram feitas na faixa de frequências de 40 kHz a 10 mHz com uma perturbação de potencial de 10mVrms em torno do potencial de corrosão e dez medidas por década de frequência. Os resultados obtidos são representados através dos Diagramas de Nyquist e de Bode.

A eficiência de inibição por esta técnica foi calculada pela equação 15, utilizando os valores de modulo de impedância a baixas frequências (31,78 mHz).

$$\eta\% = \left(\frac{\left(\frac{1}{|Z|_{br}}\right) - \left(\frac{1}{|Z|_{MD}}\right)}{\left(\frac{1}{|Z|_{br}}\right)}\right) x100$$
 Equação 15

Onde:

Z br = valor do módulo de impedância na frequência de 31,78 mHz para ensaio na ausência de inibidor de corrosão

Z IMD = valor do módulo de impedância na frequência de 31,78 mHz para ensaio na nas diferentes concentrações de inibidor de corrosão

4.2.9. Medida de resistência de polarização

Trata-se de uma técnica não destrutiva, geralmente realizada após o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Através dela determina-se a resistência de polarização através da aplicação de uma sobretensão de ± 20 mV em torno do potencial de corrosão com uma varredura de 0,167 mV/s. Os ensaios eletroquímicos tanto à temperatura ambiente como na autoclave foram realizados no potenciostato Gamry Reference 600[™].

A resistência a polarização foi determinada pelo inverso da tangente da curva limitada a perturbações de ±10 mV em torno do potencial de corrosão a qual é proporcional à taxa de corrosão. Dessa forma, a eficiência de inibição por esta técnica foi calculada pela equação 16, utilizando a inverso dos valores de resistência a polarização obtidos nas curvas, para que tenhamos um valor proporcional à densidade de corrente de corrosão.

$$\eta\% = \left(\frac{\left(\frac{1}{(Rp)_{br}}\right) - \left(\frac{1}{(Rp)_{IMD}}\right)}{\left(\frac{1}{(Rp)_{br}}\right)}\right) x100$$
 Equação 16

Onde:

(Rp)_{br} = valor da resistência a polarização para ensaio na ausência de inibidor de corrosão

(Rp)_{IMD} = valor da resistência a polarização para ensaio nas diferentes concentrações de inibidor de corrosão

4.2.10. Curvas de polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica finaliza os ensaios eletroquímicos, pois na sua realização o corpo de prova é polarizado e, portanto, modificado profundamente. Nesta técnica mede-se a resposta em corrente resultante de uma aplicação de potencial no eletrodo de trabalho. A polarização do corpo de prova é feita nos dois sentidos com ± 250 mV contra o potencial de circuito aberto, nas regiões anódica e catódica com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Para tratamento dos dados foi

estabelecido critério para considerar os pontos a partir de 50 mV em relação ao potencial de circuito aberto (Eoc), para as regiões catódicas e anódicas, sendo esses trechos lineares, de forma a encontrar a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) através da extrapolação da reta catódica de Tafel até o potencial de corrosão (Ecorr).Os ensaios eletroquímicos tanto a temperatura ambiente como na autoclave foram realizados no potencioatato Gamry Reference 600[™]. A eficiência de inibição é calculada com base na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), conforme equação 17.

$$\eta\% = \left(\frac{i_{corrbr} - i_{corrIMD}}{i_{corrbr}}\right) x100$$
 Equação 17
Onde:

icorr br = densidade de corrente de corrosão para o sistema com eletrólito na ausência de imidazolina

icorr IMD = densidade de corrente de corrosão para o sistema com eletrólito contendo diferentes concentrações de imidazolina quaternária.

4.2.11. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por EDS

As amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar morfologia da superfície após os ensaios de perda de massa. Os estudos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, utilizando-se MEV da Marca TESCAN modelo VEGA 3 provido de detector de energia dispersiva de raios X – EDS.

4.2.12. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando equipamento da Perkin Elmer, modelo Frontier FT-IR e número de série do instrumento 93983 (resolução 4 cm⁻¹; ganho 1; 4000 a 400 cm⁻¹ para análise MIR e 20 varreduras). As amostras foram preparadas para as análises por meio da técnica de ATR (Reflexão Total Atenuada).

4.2.13. Tratamento e carregamento de nanotubos de haloisita

Para o carregamento dos nanotubos de haloisita é necessário que os mesmos passem por um tratamento ácido para incrementar a capacidade do lúmen e maximizar a entrada do inibidor. No tratamento ácido, são utilizados por batelada 10 g de haloisita em 200 mL de ácido sulfúrico 2 M, submetidas a agitação de 800 rpm por 6 h a uma temperatura de 55 °C. Após esse período e resfriamento da solução, o precipitado na suspensão foi lavado e centrifugado (centrifuga Beckman Coulter, modelo AllegraTM 25R Centrifuge) com água destilada até que o pH da suspensão retornasse ao valor inicial de neutralidade. O precipitado foi levado à estufa para secagem durante 12 horas a 60 °C.

O carregamento dos nanotubos de haloisita com o inibidor de corrosão foi realizado em solução alcoólica de 10000 mg/L de imidazolina quaternária utilizando volume de 500 mL para cada 5 g do argilomineral tratado em um Kitassato. A mistura é mantida a vácuo (-700 mmHg) durante todo o período, inicialmente por 15 minutos sob agitação e 45 minutos em repouso até o sistema atingir o equilíbrio (cessar o desprendimento de bolhas de ar). A solução é centrifugada e lavada três vezes com água destilada para retirada de excesso de inibidor na superfície externa da haloisita e, por último seco, em estufa a 60 °C por 12 horas. Esse processo é repetido quatro vezes para aumentar a eficiência de carregamento da imidazolina no interior da haloisita. A Figura 26 apresenta o fluxograma para procedimento de tratamento e carregamento dos nanotubos de haloisita com imidazolina, descrito anteriormente.



Figura 26 - Fluxograma para tratamento e carregamento de nanotubos de haloisita

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos próximos itens serão apresentados os resultados de ensaios gravimétricos e das técnicas eletroquímicas em temperatura ambiente e na autoclave, para verificar o desempenho do inibidor.

5.1. ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS EM AUTOCLAVE

Na Figura 27 são apresentados os resultados de taxa de corrosão em função da concentração do inibidor imidazolina quaternária obtidos nos ensaios gravimétricos, em meio não desaerado, em autoclave, à temperatura de 250 °C e pressão de 4,1 MPa (600 psig). Verifica-se que com a adição de inibidor, a taxa de corrosão diminui significativamente, sendo possível observar que o inibidor protege o metal do meio agressivo, visto que a eficiência de inibição aumenta com a concentração, atingindo um máximo de aproximadamente 79 % a 1000 mg/L. Observa-se que a taxa de corrosão se estabiliza para concentrações superiores a 1000 mg/L, o que mostra que nessa concentração se obtém a eficiência máxima de inibição da imidazolina, para as condições estudadas. O desvio padrão, representado pela barra de erro no gráfico, aumenta para menores concentrações de imidazolina visto que nessas condições a superfície do metal não está totalmente recoberta levando a maiores oscilações nos resultados obtidos. Considerando que o processo de corrosão aumenta com a temperatura é necessário haver maior concentração de inibidor, caso contrário, a superfície não é totalmente protegida pelo filme adsorvido levando à baixa eficiência de inibição ou à corrosão localizada (DING et al., 2017).

As eficiências de inibição a partir das taxas de corrosão encontradas neste trabalho concordam com os resultados do trabalho de CHEN; HONG; JEPSON, (2000) que observaram que as eficiências aumentam até atingir 89 % de proteção quando a dosagem de imidazolina tem um incremento para 1000 mg/L a 148 °C/ 3000 psig por 24 horas.

No trabalho de RAMACHANDRAN et al., (2006, 2009) observou-se que com inibidores de corrosão a base de imidazolina, solúveis em óleo e parcialmente solúveis em água obtiveram eficiências de proteção na ordem de 90 % para 1000 mg/L de inibidor quando testados em solução salina a 232 °C e 420 psig de atmosfera de CO₂. GAO et al., (2017) encontrou taxa de corrosão de 2,5 mm/ano em condições de agitação e H₂S dissolvido a 200 °C e Chen; Jepson; Hong, (2000) encontraram taxa

de corrosão de 1,8 mm/ano em solução NaCl 5 %, agitação de 10 rpm e temperatura de 148 °C. Embora em concentrações de imidazolina similares, as menores eficiências de proteção no presente trabalho podem ser associadas à maior temperatura, pH ácido e aeração do meio.

Figura 27 - Resultados de velocidade de corrosão (mm/ano) e Eficiência de inibição (%) em meio de NaCl 3,0 %, pH 3, 250 °C e 600 psi para diferentes concentrações de imidazolina quaternária.



A Tabela 1 apresenta os resultados de velocidade de corrosão (Vcorr) e perda de espessura (mm/ano) obtidos a partir dos ensaios de imersão com medidas de perda de massa após 26 horas de imersão em solução de NaCl 3 %, pH 3 para diferentes concentrações do inibidor imidazolina quaternária obtidos nos ensaios gravimétricos, em autoclave, à temperatura de 250 °C e pressão de 4,1MPa (600 psig).

Tabela 1 - Resultado das velocidades medias de corrosão e perdas de espessura, segundo a norma ASTM G1 para as diferentes concentrações de imidazolina após imersão por 26 horas em meio de NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 600 psi

	Vcorr média (mg/m².dia)	Desvio Padrão (mg/m².dia)	variância (%)	Taxa Corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão (mm/ano)	Eficiência (%)
branco	94537	1758	2	4,4	0,1	0,0%
100 mg/L	43944	9438	21	2,1	0,4	53 <i>,</i> 5%
200 mg/L	35209	7360	21	1,6	0,3	62,8%
400 mg/L	32783	5154	16	1,5	0,2	65,3%
600 mg/L	27071	1098	4	1,3	0,1	71,4%
1000 mg/L	20365	1896	9	1,0	0,1	78,5%
2000 mg/L	19789	2416	12	0,9	0,1	79,1%

Na Figura 28 apresentam-se as imagens dos corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos após a decapagem em solução Clarke guando submetidos às diferentes concentrações de imidazolina quaternária. Uma análise das imagens mostradas permite a observação de ocorrência de corrosão localizada nas amostras imersas em solução com inibidor de corrosão em baixas concentrações (menor que 400ppm), o que corrobora os resultados encontrados nos trabalhos de HAN et al., (2016). e ZHANG; PANG; GAO, (2018). No trabalho de HAN et al., (2016) foi verificada corrosão localizada em aço carbono L245 com o uso de imidazolina quaternária em solução aquosa contendo H₂S a 75 °C. A presença de poros no filme adsorvido gera pequena área anódica que inicia a corrosão localizada. OTMAČIĆ; STUPNIŠEK-LISAC, (2003) avaliaram a corrosão em cobrem solução NaCl 3 %, sendo verificado que a quantidade de poros no filme adsorvido de imidazol aumenta com o tempo de imersão, induzindo corrosão localizada. Considerando que o processo de corrosão aumenta com a temperatura é necessária maior concentração de inibidor, caso contrário, a superfície não é totalmente protegida pelo filme adsorvido levando à baixa eficiência de inibição ou corrosão localizada (DING et al., 2017). Neste trabalho, pode ser necessária maior concentração de imidazolina para se obter eficiência mais elevada.

Figura 28 - Imagens dos corpos de prova, (a) antes da decapagem e após a decapagem, utilizados nos ensaios de perda de massa na (b) ausência de inibidor, e nas concentrações de (c) 100 mg/L, (d) 200 mg/L, (e) 400 mg/L (f) 600 mg/L e (g) 1000 mg/L.



Pela imagem da Figura 28a, nota-se ainda na superfície do corpo de prova, um resíduo oleoso de cor negra antes da decapagem, onde experimentos anteriores identificaram através de análises por espectroscopia no infravermelho picos associados a amida percursora originada pela hidrólise da imidazolina em altas temperaturas (JOVANCICEVIC, 1999; MARTIN; VALONE, 1985; OBEYESEKERE et al., 2005; WAFTS, 1990). Após a decapagem, na ausência de inibidor, a superfície apresenta uma corrosão generalizada. Para concentrações mais baixas do inibidor é observada uma maior incidência de poros devido a formação de corrosão localizada em decorrência do recobrimento incompleto da superfície. Entretanto, com concentrações maiores esses poros diminuem significativamente, mostrando que o inibidor protegeu a maior parte da superfície.

5.2. RUGOSIDADE MÉDIA

A Figura 29 apresenta os resultados do parâmetro Rz de rugosidade das amostras, após os ensaios de perda de massa e limpeza com solução de Clarke. O comportamento da curva confirma os resultados obtidos com as outras técnicas empregadas. Observa-se que a rugosidade média (Rz) diminui com o aumento da concentração do inibidor, indicando uma superfície mais homogênea e menos rugosa devido à formação de um filme adsorvido protetor, minimizando o ataque à superfície e impedindo a formação de espessa camada de produtos de corrosão. A título de comparação, foi medida a rugosidade da superfície do metal tratado antes dos ensaios gravimétricos, sendo Rz = 0,21 ± 0,01 μ m.

Figura 29 - Rugosidade média (Rz) do corpo de prova após os ensaios gravimétricos em solução NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) por 26h para diferentes concentrações de imidazolina quaternária



5.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS À TEMPERATURA AMBIENTE

5.3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A seguir são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica relativo à inibição da corrosão do aço carbono na ausência e presença de imidazolina quaternária à temperatura ambiente em solução NaCl 3 % e pH 3. Os ensaios foram realizados com tempo de imersão de 4 horas. No diagrama de Nyquist da Figura 30a, é possível observar, de forma clara, como o aumento da concentração de imidazolina resulta no aumento do diâmetro do arco capacitivo em relação ao branco. Em relação ao formato dos diagramas de impedância, temos a mudança do seu formato em relação ao ensaio em branco já que o arco indutivo em baixa frequência deixa de ocorrer na presença da imidazolina. Essa mudança indica que a presença da imidazolina altera o

mecanismo de dissolução que ocorre na interface metálica (FENG; YANG; WANG, 2011). Além disso, a presença do arco indutivo demonstra a relaxação da espécie cloreto adsorvida sobre o metal. Na presença do inibidor, este se adsorve sobre os cloretos, e não mais aparece o arco indutivo referente à relaxação dos cloretos adsorvidos. No diagrama de Bode θ x log(f) (Figura 30c) observa-se claramente a presença de duas constantes de tempo para concentração superiores a 200 mg/L. A primeira constante de tempo em frequências mais altas está relacionada a interface eletrólito x filme adsorvido, levando a um aumento do maior ângulo de fase com a concentração. A segunda constante de tempo é associada à interface metal x eletrólito (POPOVA; CHRISTOV; VASILEV, 2007a).

Após a adição do inibidor, o módulo de impedância aumentou gradualmente com a concentração de imidazolina, sendo que em baixas frequências este valor foi aproximadamente superior em duas ordens de grandeza em relação àquele na solução do branco, para concentrações de inibidor acima de 400 mg/L (Figura 30b). Estes resultados indicam a formação de película protetora na superfície do metal devido ao aumento na quantidade de moléculas inibidoras adsorvidas na superfície do eletrodo, retardando a corrosão do aço carbono conforme proposto por FENG; YANG; WANG, (2011).

Figura 30 - Diagrama de (a) Nyquist e (b), (c) Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 à <u>temperatura ambiente</u> contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão em diversas concentrações, após 4h de imersão.







A título de comparação futura com os resultados de densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição da imidazolina quaternária à temperatura de 250 °C, foi realizado ensaio de polarização potenciodinâmica à temperatura ambiente e seus resultados apresentados na Figura 31. A imidazolina quaternária, foi dissolvida com 5 % de álcool etílico e posteriormente na solução aquosa de NaCl 3 % com o auxílio da sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX 500 nas respectivas concentrações: 200, 400, 600 e 1000 mg/L, conforme a Rota 4 já descrita anteriormente no item 4.2.2. Os ensaios foram realizados com tempo de imersão de 4 horas, dada a estabilização do potencial de circuito aberto nas mesmas concentrações que serão testadas sob temperatura de 250 °C e pressão de 600 psi. Pode-se observar que as curvas catódicas e anódicas, na presença do inibidor em diferentes concentrações, apresentam resposta em densidade de corrente menores, estando mais polarizadas em relação ao ensaio sem a presença de inibidor de corrosão, caracterizando o inibidor como do tipo misto. Valores de potencial de corrosão mais nobres indicam que o inibidor tem atuação preferencial no bloqueio dos sítios ativos anódicos da superfície do metal exposto (OKAFOR et al., 2009; OKAFOR; LIU; ZHENG, 2009). Observa-se que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração de imidazolina quaternária. A Tabela 2 apresenta os valores de densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição. Gonçalves (2015) avaliou a imidazolina quaternária em solução NaCl 3,5 % e pH 2 com tempos de imersão de 5 horas e Vespa (2017) utilizou o mesmo inibidor em solução sintética de água do mar a pH 3 com imersão de 5 horas, encontrando eficiências de inibição da mesma ordem de grandeza de 98%. Observase que a ordem de grandeza da densidade de corrente de corrosão deste trabalho foi de 10⁻⁶ A/cm², que difere dos valores encontrados por Gonçalves, (2015) e Jiang et al., (2009) que ficaram na ordem de10⁻⁷ A/cm² para concentrações de imidazolina acima de 200 mg/L. Essa diferença pode ser atribuída ao maior tempo de exposição do metal ao eletrólito ou pelo pH mais ácido que pode promover uma maior protonação da molécula de imidazolina, favorecer o caráter hidrofílico e adsorção sobre o aço carbono (BONDAREVA et al., 2004; WAFTS, 1990). Maiores eficiências de inibição encontradas neste trabalho podem estar relacionadas ao tempo de exposição e boa solubilização da imidazolina, que influencia na eficiência da adsorção das moléculas sobre o substrato.



Figura 31 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em solução NaCl 3 % pH 3 à <u>temperatura ambiente</u> na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações.

Tabela 2 - Valores de densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 à <u>temperatura ambiente</u> com diversas concentrações de inibidor imidazolina quaternária.

Concentração do	$i (\Lambda/am^2)$	Eficiência de		
Inibidor	Icorr (A/CM ²)	Inibição (%)		
Branco	7,19x10⁻⁵	-		
200 mg/L	2,37 x10 ⁻⁶	96,7%		
400 mg/L	1,10x10⁻ ⁶	98,5%		
600 mg/L	1,22 x10 ⁻⁶	98,3%		
1000 mg/L	7,68 x 10 ⁻⁷	98,9%		

5.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM AUTOCLAVE

Os ensaios eletroquímicos em autoclave foram realizados inicialmente com as hastes originais da autoclave do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da USP. Apesar dos esforços para isolamento dos eletrodos houve contato com a carcaça da autoclave devido a possível falha no isolamento interno dos eletrodos e com isso o potencial aplicado é todo encaminhado para a carcaça. Os resultados não eram coerentes em função da falha de isolamento nos eletrodos, mostrando a necessidade de melhorias no isolamento dos eletrodos. Com a melhoria na haste do eletrodo de trabalho, foi possível realizar os ensaios eletroquímicos, apesar da instabilidade do sistema. Entretanto, apesar do potencial de circuito aberto atingir um patamar após 7 horas de imersão do eletrodo de trabalho, não será possível apresentar estes resultados pois ocorria ruído e interrupções durante as medidas.

A seguir serão apresentadas as melhorias na montagem das hastes e, em seguida, os resultados obtidos para cada método eletroquímico de avaliação da corrosão. Foram realizados testes em duplicata para cada concentração de imidazolina nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização e polarização potenciodinâmica.

5.4.1. Melhorias no eletrodo de trabalho e novos ensaios eletroquímicos em autoclave

Buscando alternativas para solução no isolamento dos eletrodos, foi realizada visita ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos e Corrosão (LNDC) da UFRJ, onde já se utiliza autoclaves para testes eletroquímicos. Foram realizados ensaios eletroquímicos utilizando potenciostato Gamry Reference 600[™] na autoclave do LNDC, fabricado pela CORTEST nas mesmas condições deste trabalho e desenvolvido com suporte feito pela equipe do LNDC e haste de eletrodo de trabalho, de forma a solucionar o problema do isolamento.

Na Figura 32 é apresentada a imagem da haste de eletrodo de trabalho desenvolvida e desenho esquemático da montagem. A mesma foi construída em aço inoxidável 316, sendo constituída de haste e fio do mesmo material, com rosca 1/8" em uma das extremidades, para encaixe do corpo de prova e revestido por tubo de polímero de PFA (Resina de polímero perfluoroalcóxico) e teflon na extremidade. Nesta montagem, garante-se isolamento do eletrodo de trabalho da carcaça.



Figura 32 - Desenho esquemático da montagem da haste para eletrodo de trabalho desenvolvido em parceria com o LNDC.

5.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 33 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados a 250 °C e 600 psig de pressão, relativos à inibição da corrosão do aço carbono na ausência e presença de imidazolina quaternária em solução NaCl 3 % e pH 3.Os ensaios foram realizados com tempo de imersão de 7 horas. No diagrama de Nyquist é possível observar que a adição de imidazolina resulta no aumento do diâmetro do arco capacitivo em relação ao branco, indicando caráter protetivo pela formação de filme adsorvido. Os valores de impedância para o ensaio na autoclave são muito menores que aqueles encontrados à temperatura ambiente. Isso pode decorrer da maior agressividade das condições dentro da autoclave. Os dados mostram ruídos principalmente em baixa frequência. Estes resultados, que embora mereçam melhorias, mostram que é possível fazer medidas as eletroquímicas em autoclave, nas condições propostas. Verifica-se nos diagramas de Nyquist e Bode, que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de inibidor. No diagrama de Bode (Figura 33b), os valores do módulo de impedância estão na mesma ordem de grandeza para as diferentes concentrações testadas, o que pode estar relacionado à instabilidade do sistema ou fenômeno de adsorção e dessorção do inibidor em altas temperaturas. O diagrama de Bode para ângulo de fase na Figura 33c não apresenta as duas constantes de tempo bem definidas como no ensaio à temperatura ambiente. A constante de tempo em frequências maiores é menos pronunciada, o que pode estar relacionada a baixa adesão do filme adsorvido devido à alta temperatura, ou degradação da imidazolina em amidas, o que, conforme demonstrado por DING et al., (2018), apresentam menor capacidade de adsorção sobre o aço.

Figura 33 - Diagrama de (a) Nyquist e (b), (c) Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 contendo imidazolina quaternária em diversas concentrações <u>à temperatura de 250 °C e 600 psi</u> após 7h de imersão.





A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios em duplicata para os módulos de impedância obtidos em baixa frequência (31,78 mHz), a partir dos quais foram

calculados os valores médios, desvio padrão e eficiência de inibição. Observa-se que a eficiência de inibição aumenta com a concentração de imidazolina, atingindo patamares na ordem de 47 % a partir de 400 mg/L. Entretanto, esses valores são mais baixos quando comparados com aqueles obtidos dos ensaios de perda de massa. Realizar ensaios em autoclave, nas condições propostas, mostra que em baixas frequências e com pequenas perturbações no potencial aplicado, inerente à técnica, gera maior instabilidade nas medições, o que poderia justificar tal diferença. Nesses casos, os ensaios de perda de massa são os mais confiáveis.

Concentração	Z em31,78 mHz (Ωcm²)	Média Z (Ωcm²)	Desvio Padrão Z (Ωcm²)	El (%) - Módulo Impedância	
Bronce	43,14	40 E	0.4	0,0%	
Branco	43,85	43,5	0,4		
100 ma/l	62,97	E7 1	E O	23,8%	
100 mg/∟	51,22	57,1	5,9		
200	74,50	67.0	6.6	36,0%	
200 mg/L	61,33	67,9	0,0		
400 ma/l	84,52	02.0	1 /	A7 70/	
400 mg/∟	81,83	03,2	1,4	47,7%	
	76,77				
600 mg/L	70,44	74,4	2,8	41,5%	
	75,99				
1000 mg/l	80,98	80.7	0.3	46 1%	
TUUU mg/L	80,31	00,7	0,3	40,170	

Tabela 3 - Valores de módulo de impedância em 31,78 mHz dos ensaios e resultados de eficiência de inibição para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 à 250 °C e 600 psi realizado em autoclave com diversas concentrações de inibidor imidazolina guaternária

5.4.3. Medidas de resistência à polarização linear em autoclave

Na Figura 34 apresentam-se as curvas obtidas referentes às medidas de resistência à polarização linear para o aço carbono imerso por 7 horas em NaCl 3 % acidificado até pH 3 sob temperatura de 250 °C e 600 psi na presença de diferentes concentrações de imidazolina quaternária. O ensaio foi realizado na sequência do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Observa-se que a inclinação da reta no gráfico i x E referente à medida da resistência à polarização aumenta com a concentração de inibidor, mostrando que a adição de imidazolina torna o meio mais resistivo, e dessa forma diminui a transferência de carga na interface entre metal e eletrólito.





Como Rp é inversamente proporcional à taxa de corrosão, podemos determinar a eficiência de inibição de um inibidor e facilmente classificar um conjunto de materiais de acordo com os valores de Rp obtidos. A Tabela 4 apresenta os valores atribuídos à resistência à polarização linear das amostras em duplicatas, a média, desvio padrão e cálculo da eficiência de inibição. Seguindo a mesma tendência da espectroscopia de impedância eletroquímica, a eficiência de inibição ainda está aquém do resultado obtido dos ensaios gravimétricos, o que pode ser atribuído às instabilidades no sistema, dificuldade de medição do potenciostato ou formação e precipitação de produtos de corrosão na superfície do eletrólito.

Tabela 4 - Valores de resistência à polarização e eficiência de inibição para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 <u>à 250 °C e 600 psi</u> realizado em autoclave com diversas concentrações de inibidor imidazolina quaternária.

Concentração	Rp (mΩ/cm²)	Média (mΩ/cm²)	Desvio Padrão (mΩ/cm²)	EI (%) – Resistência à Polarização	
Branco	59449,35	5 3 x 10 ⁴	0 7 x 10 ⁴	0,0%	
Branco	46048,01	0,0 / 10	0,1 X 10		
100 mg/l	70539,37	6 0 x 104	1.1×10^4	11,3%	
100 mg/L	48435,95	0,0 × 10	1,1 × 10		
200 mg/l	90534,69	8 2 v 104	0.8×10^4	35,8%	
200 mg/L	73867,24	0,2 × 10	0,0 × 10		
400 mg/l	94666,05	10 0 v 10 ⁴	0.6×10^4	47,4%	
400 mg/L	105951,56	10,0 × 10	0,0 × 10		
	106211,88				
600 mg/L	96881,02	10,2 x 10 ⁴	0,4 x 10 ⁴	48,3%	
	103123,87				
1000 mg/l	103136,28	10 3 v 10 ⁴	0.1×10^4	18.6%	
1000 mg/L	102210,39	10,3 × 10	0,1 × 10	40,070	

5.4.4. Curvas de polarização potenciodinâmica em autoclave

Na Figura 35 apresentam-se as curvas de polarização para o aço carbono imerso por 6 horas em NaCl 3 % acidificado até pH 3 <u>sob temperatura de 250 °C e 600 psi</u> na presença de diferentes concentrações de imidazolina quaternária. A contagem de tempo para potencial de circuito aberto inicia-se com o aquecimento e foi mantida por 7 horas.

A partir das curvas de polarização obtidas, fica claro que os valores das densidades da corrente de corrosão (icorr) diminuíram com o aumento da concentração do inibidor em relação à curva de concentração em branco. Esse comportamento confirma um aumento maior na barreira energética do processo de dissolução do aço carbono na presença do inibidor, comprovando uma eficiência de inibição da corrosão para altas temperaturas. Além disso, fica claro que os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) sofre pouca alteração (< 85 mV de diferença). Dessa forma, estes compostos podem ser considerados como inibidores do tipo misto. Observa-se ainda que as inclinações das curvas catódicas e anódicas de Tafel são aproximadamente constantes e independem da concentração do inibidor, significando que o inibidor tem

efeito sobre a taxa de corrosão, mas não afeta o mecanismo de dissolução do metal.

Este comportamento também foi discutido no trabalho de HUSSIEN et al., (2017).

Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em solução NaCl 3 % pH 3 à <u>temperatura de 250 °C e 600 psi</u> na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações.



A Tabela 5 mostra que a densidade de corrente de corrosão diminui com a concentração de inibidor e a eficiência de inibição encontrada é similar aos valores obtidos por ensaios gravimétricos e confirmando a aplicação da técnica de polarização potenciodinâmica para avaliação da corrosão.

Tabela 5 - Valores de densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição para o aço carbono em meio de NaCl 3 % pH 3 <u>à 250 °C e 600 psi</u> realizado em autoclave com diversas concentrações de inibidor imidazolina quaternária

Concentração do inibidor	Densidade de corrente de corrosão I (A/cm ²)	Média (A/cm²)	Desvio Padrão (A/cm²)	El (%) - Densidade de corrente de corrosão	
Branco	6,51x 10 ⁻⁴ 7,05x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁴	0,3 x 10 ⁻⁴	0,0%	
100 mg/L	4,05x 10 ⁻⁴ 3,98x 10 ⁻⁴	4,0 x 10 ⁻⁴	0,0 x 10 ⁻⁴	40,7%	
200 mg/L	3,43x 10 ⁻⁴ 3,51 x 10 ⁻⁴	3,5 x 10⁻⁴	0,0 x 10 ⁻⁴	48,8%	
400 mg/L	2,87 x 10 ⁻⁴ 2,50 x 10 ⁻⁴	2,7 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	60,4%	
600 mg/L	1,94 x 10 ⁻⁴ 2,36 x 10 ⁻⁴ 2,17 x 10 ⁻⁴	2,2 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	68,2%	
1000 mg/L	1,45 x 10 ⁻⁴ 1,43 x 10 ⁻⁴	1,4 x 10 ⁻⁴	0,0 x 10 ⁻⁴	78,7%	

Uma comparação entre os valores de eficiência de inibição obtidos a partir das quatro técnicas é apresentada na Figura 36 e Tabela 6. Diferente do que foi encontrado para as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência à polarização, a técnica de polarização potenciodinâmica apresentou um resultado mais próximo aos encontrados as partir dos ensaios gravimétricos. Sugere-se que este resultado esteja relacionado a característica das técnicas de impedância e resistência a polarização, as quais expõe o espécime a potenciais mais baixos e pequenas perturbações e, assim, não altera significativamente a superfície da amostra, representando uma menor polarização do metal. Já a técnica de polarização potenciodinâmica tem por característica a aplicação de maiores perturbações e diferenças de potencial aplicado, gerando maiores correntes e melhorando a detecção pelo potenciostato, que pode ter sua sensibilidade afetada pela agressividade do meio, gerando maiores ruídos nos resultados.

Figura 36 - Comparação dos resultados de eficiência de inibição da imidazolina quaternária a partir das diferentes técnicas de avaliação para o aço carbono imerso em solução NaCl 3 % pH 3 <u>à temperatura de 250 °C e 600 psi</u> na presença de diferentes concentrações do inibidor.



	Polariza	ação Potencio	odinâmica	Módu	lo de Impe	dância	Resis	stencia a Pola	rização	Pe	rda de Mass	a
Concentração	Valor Médio de i _{corr} (A/cm²)	Desvio Padrão (A/cm²)	El (%) - Densidade de corrente de corrosão	Valor médio de Ζ (Ω) em 31,78 mHz	Desvio Padrão (Ωcm2)	El (%) - Módulo Impedância	Valor médio de Rp (mΩ/cm²)	Desvio Padrão (mΩ/cm²)	El (%) - Resistencia à Polarização	Taxa de Corrosão (mm/a)	Desvio Padrão (mm/a)	El (%) - Perda de massa
Branco	6,8 x 10 ⁻⁴	0,3 x 10 ⁻⁴	0,0%	43,5	0,4	0,0%	5,27 x 10 ⁴	0,67 x 10 ⁴	0,0%	4,5	0,1	0,0%
100 mg/L	4,0 x 10 ⁻⁴	0,0 x 10 ⁻⁴	40,7%	57,1	5,9	23,8%	5,95 x 10 ⁴	1,11 x 10 ⁴	11,3%	2,1	0,4	53,5%
200 mg/L	3,47 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	48,8%	67,9	6,6	36,0%	8,22 x 10 ⁴	0,83 x 10 ⁴	35,8%	1,6	0,3	62,8%
400 mg/L	2,7 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	60,4%	83,2	1,4	47,7%	10,03 x 10 ⁴	0,57 x 10 ⁴	47,4%	1,5	0,2	65,3%
600 mg/L	2,2 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	68,2%	74,4	2,8	41,5%	10,21 x 10 ⁴	0,39 x 10 ⁴	48,3%	1,262	0,051	71,4%
1000 mg/L	1,4 x 10 ⁻⁴	0,0 x 10 ⁻⁵	78,7%	80,6	0,3	46,1%	10,27 x 10 ⁴	0,05 x 10 ⁴	48,6%	0,949	0,088	78,5%

Tabela 6 - Comparação da eficiência de inibição da imidazolina quaternária para as diferentes técnicas de avaliação para o aço carbono imerso em solução NaCl 3 % pH 3 à temperatura de 250 °C e 600 psi na presença de diferentes concentrações do inibidor.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) APÓS ENSAIO GRAVIMÉTRICO

A Figura 37 apresenta as micrografias da superfície do aço obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após os ensaios gravimétricos para o corpo de prova imerso em solução na ausência de inibidor, bem como para os corpos de prova imersos na presença de imidazolina quaternária nas concentrações de 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L e 1000 mg/L. Para a amostra na ausência de inibidor, verifica-se a presença de corrosão generalizada na superfície do corpo de prova e a presença de produto de corrosão que se supõe ser de cristais de óxido de ferro (Fe₃O₄) devido à formação de placas hexagonais similar ao encontrado na literatura (DING et al., 2017; GAO et al., 2017). Ainda se verifica ataque localizado caracterizado pelos pontos de coloração escura para as concentrações mais baixas (< 200 mg/L). A corrosão localizada para essas mesmas concentrações também havia sido observada nas fotos obtidas por microscopia ótica dos corpos de prova. O ataque localizado sugere que a dessorção do inibidor foi favorecida em temperaturas mais altas, levando a uma redução na cobertura do filme adsorvido, formando pequenas áreas anódicas e conduzindo à corrosão localizada. Na presença de altas concentrações de imidazolina, verifica-se a formação de produtos de corrosão devido a corrosão generalizada, sendo que a quantidade de óxido diminui com o aumento da concentração de imidazolina atingindo uma melhor proteção e formação de filme mais homogêneo e compacto para a concentração de 1000 mg/L.

Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV (escala 50 μ m) dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos em solução NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) por 26h na (a) ausência de inibidor e presença de inibidor imidazolina quaternária nas concentrações de (b)100 mg/L, (c) 200 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 600 mg/L e (f) 1000 mg/L.





Para melhor visualização, apresentam-se na Figura 38 as micrografias da superfície do aço obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para aumento maior, onde se pode observar com maior nitidez a formação dos cristais típicos e bem formados de óxido de ferro, magnetita, (Fe₃O₄) formadas em altas temperaturas, caracterizados pela formação de cristais piramidais. O resultado é diferente dos trabalhos anteriores que mostram que a cinética de formação da magnetita em altas temperaturas é rápida e apresenta tendência à formação de placas (DING et al., 2017; GAO et al., 2017, 2018; ROBERTSON, 1989). Para maiores concentrações de inibidor, é evidente a menor formação de cristais de magnetita.

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV (escala de 10 µm) dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos em solução NaCl 3 %, pH 3, 250 °C e 4,1 MPa (600 psig) por 26h na (a) ausência de inibidor e presença de inibidor imidazolina quaternária nas concentrações de (b) 100 mg/L, (c) 200 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 600 mg/L e (f) 1000 mg/L.





5.6. ENCAMPSULAMENTO DA IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA EM NANOTUBOS DE HALOISITA

Após a comprovar a eficiência de inibição da imidazolina quaternária, foi estudada sua liberação de forma controlada após encapsulamento em haloisita em temperatura ambiente e nas condições de alta temperatura e pressão. A cinética de liberação do inibidor é que mostra se o encapsulamento funcionará na prática ao se adicionar inibidor encapsulado, em fluído de perfuração.

Para comprovar o carregamento de imidazolina em nanotubos de haloisita foram realizadas análises de espectroscopia na região de infravermelho e análise termogravimétrica em amostras após carregamento no argilomineral haloisita.

5.6.1. Comprovação do carregamento de imidazolina quaternária em haloisita por análises de espectroscopia no infravermelho

A Figura 39 apresenta o espetro espectroscopia de infravermelho da imidazolina pura como comparativo e identificação dos principais picos do inibidor na amostra de haloisita com imidazolina quaternária encapsulada, cujo espectro é apresentado na Figura 40.



Figura 39 - Espectros de infravermelho para imidazolina quaternária pura

Na literatura encontram-se alguns trabalhos que caracterizaram inibidores a base de imidazolina, sendo que muitos dos pontos atribuídos corroboram com os valores observados no espectro da Figura 39. A Tabela 7 apresenta quadro resumo do das atribuições vibracionais na região do infravermelho aos picos apresentados na Figura 39 referente à imidazolina quaternária. Existem alguns estudos que caracterizaram inibidores de corrosão similares à imidazolina. Os mesmos mostram atribuições de espetro infravermelho para anéis aromáticos de imidazóis referentes a ligações C-H apresentam picos entre 700 e 900 cm⁻¹ (EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016). HUSSIEN et al., (2017) sintetizou aminas quaternárias para inibidores de corrosão e as caracterizou através de FTIR, atribuindo bandas vibracionais na ordem de 670 cm⁻¹ ao alongamento simétrico da ligação N⁺–C, característico de compostos com nitrogênio quaternário. As bandas vibracionais com números de onda na ordem de 1600 a 1700 cm⁻¹ correspondem ao estiramento da ligação C=N do anel central da imidazolina (ABBASOV et al., 2012; BALDENEBRO-LÓPEZ et al., 2017; DING et al., 2018). Já o alongamento da banda na ordem de 1120 cm⁻¹pode ser atribuído ao grupo C-NR2 e estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico referente à ligação C-H de grupos metileno (CH₂ e CH₃) aparecem em comprimentos de ondas próximos a 2929 e 2897 cm⁻¹ (ABBASOV et al., 2012; BALDENEBRO-LÓPEZ et al., 2017; EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016).

Pico Infravermelho	Atribuição Vibracional	Referências
677	Alongamento simétrico da ligação N⁺–C	(HUSSIEN et al., 2017)
749, 793 e 905	Ligação C-H do anel imidazolinico	(EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016)
1118	Grupo C—NR2	(ABBASOV et al., 2012)
1652	Ligação C=N no anel imidazolinico	(ABBASOV et al., 2012; BALDENEBRO-LÓPEZ et al., 2017; DING et al., 2018)
2925 e 2852	Estiramento simétrico e assimétrico referente a Ligação C–H de grupos CH2 e CH3	(ABBASOV et al., 2012; EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016; SILVERSTEIN et al., 2014)

Tabela 7 - Atribuições vibracionais na região do Infravermelho para imidazolina quaternária

Figura 40 - Espectros na região do infravermelho para haloisita carregada com imidazolina quaternária



A Tabela 8 apresenta quadro resumo do das atribuições vibracionais na região do infravermelho apresentado na Figura 40 referente à haloisita carregada. Observa- se que, além das atribuições vibracionais similares a imidazolina pura, discutidos anteriormente, encontram-se picos da haloisita. De acordo com estudos anteriores (ABDULLAYEV et al., 2012; BAGALE et al., 2018), o espectro de infravermelho dos nanotubos de haloisita carregados com benzotriazol apresentou banda de absorção em 3676 e 3616 cm⁻¹ atribuído à vibração de alongamento na superfície interna dos grupos OH da haloisita, já a vibração da ligações Si–O–Si e Al– O–Si dos nanotubos do argilomineral, são atribuídas aos picos 1028 cm⁻¹ e 546 cm⁻¹ respectivamente.

Pico Infravermelho	Atribuição Vibracional	Referências
677	Alongamento simétrico da ligação N ⁺ –C	(HUSSIEN et al., 2017)
749, 793 e 905	Ligação C-H do anel imidazolínico	(EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016)
1118	Grupo C—NR2	(ABBASOV et al., 2012)
1652	Ligação C=N no anel imidazolínico	(ABBASOV et al., 2012; BALDENEBRO-LÓPEZ et al., 2017; DING et al., 2018)
2925 e 2852	Estiramento simétrico e assimétrico referente a Ligação C–H de grupos CH2 e CH3	(ABBASOV et al., 2012; EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2016; SILVERSTEIN et al., 2014)
3692 e 3622	Vibração do estiramento na superfície interna de grupos OH da Haloisita	(ABDULLAYEV et al., 2012; BAGALE et al., 2018)
548 e 995	Vibração da ligação Al–O–Si e Si–O–Si da haloisita	(ABDULLAYEV et al., 2012; BAGALE et al., 2018)

Tabela 8 - Atribuições vibracionais na região do Infravermelho para haloisita carregada

5.6.2. Comprovação do carregamento de imidazolina quaternária em haloisita por análise termogravimétrica

A análise da Figura 41 mostra que a decomposição térmica da imidazolina quaternária ocorre em diferentes faixas de temperatura. A amostra é um produto industrial, e dessa forma, a degradação inicia-se por saída de água em faixa de temperatura de 60 - 120 °C; de 120 até 320 °C associa-se à perda dos compostos mais voláteis presentes em sua constituição. Já a região correspondente à faixa de 320 - 420 °C está associada à degradação térmica da imidazolina, responsável por 63 % da perda de massa, sendo os picos na curva diferencial DTG em torno de 320 °C, 370 °C e 420 °C. Acima de 420 °C, pode-se afirmar que são perdas de

resíduos menos voláteis presentes no composto industrial. No total, a perda de massa foi de 97,17 %. BALDENEBRO-LÓPEZ et al., (2017) estudaram a degradação térmica da amostra de cis-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il) imidazolina e constataram a maior perda de massa na região de 250 - 350 °C associada àquela imidazolina.





Para comparação, a Figura 42 apresenta a curva termogravimétrica obtida por FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, (2015) para os nanotubos de haloisita tratados com ácido sulfúrico por 6 horas sem carregamento de inibidor. Como pode ser observado, existem quatro declives diferentes ou quatro pontos de inflexão (no meio das linhas vermelhas), onde cada um pode ser relacionado um processo associado à ativação térmica do material. A perda de água adsorvida (inclinação 1) ocorre na faixa de 30 a 100 – 150 °C equivalendo a 2,3 % da perda de massa no processo de desidratação e na faixa de 150 a 380 °C (inclinação 2) ocorre a perda de água estrutural (CHENG et al., 2010; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; SANABRIA et al., 2010), contribuindo para 1,4 % de massa perda. As perdas de massa para temperaturas superiores a 400 - 450 °C (declives 3 e 4) podem ser atribuídas a desidroxilação da haloisita e somam apenas 1,7 % da perda de massa. Na literatura, transformações em temperaturas acima de 450 - 600 °C são atribuídas ao processo de desidroxilação
durante a degradação de argilas como haloisita ou caolinita (CHENG et al., 2010; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; ROQUE, 2015).



Figura 42 - Análise termogravimétrica (TGA) para a haloisita sem inibidor.

Fonte: (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015)

A Tabela 9 apresenta resumidamente os diferentes estágios de perda de massa dos nanotubos de haloisita sem inibidor de corrosão descritos acima.

 Tabela 9 - Etapas da perda de massa percentual em diferentes faixas de temperatura para haloisita sem inibidor

Faixa de Temperatura (°C)	Processo associado	Perda de massa (%)
30 - 150	Água adsorvida	2,3
150 - 370	Perda de água estrutural	1,4
370 - 650	desidroxilação da argila	0,5
650 - 800		1,2
Perda total em massa (%)		5,4

Fonte: (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015)

É importante enfatizar a necessidade de comparar os termogramas para haloisita não carregada (Figura 42) e carregada com imidazolina (Figura 43). Como a argila é a mesma, as inclinações ou pontos de inflexão adicionais que aparecem na Figura 43, podem ser atribuídos à liberação ou degradação da imidazolina quaternária.

A Figura 43 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para os nanotubos de haloisita tratados com ácido sulfúrico por 6 horas, carregados com imidazolina quaternária obtidos neste trabalho. As linhas vermelhas indicam os pontos de inflexão da curva termogravimétrica para a amostra. O termograma mostra o percentual de massa residual com o aumento de temperaturas, de 30 a 800 °C.





Conforme indicado na curva, existem quatro pontos de inflexão (no meio das linhas destacadas em vermelho), onde cada um pode ser relacionado a uma diferente ocorrência do processo ativado termicamente. A amostra começa com processo de desidratação, perdendo água adsorvida na região de 30 - 50 °C e água estrutural de 100 - 150 °C (CHENG et al., 2010; SANABRIA et al., 2010), equivalendo a 1,2 % da perda de massa.

A inflexão na faixa de 250 - 370 °C está relacionada à liberação de moléculas mais leves da imidazolina adsorvidas nas paredes da haloisita, o que representa uma perda de 3,8 % da massa total. Esta faixa de temperatura mostrava volatização de compostos da imidazolina na decomposição térmica desta apresentado na Figura 41. A região de temperatura de 370 a 470 °C está relacionada à liberação de moléculas de imidazolina quaternária adsorvida no lúmen do nanotubo de haloisita e sua degradação térmica correspondente a uma perda de massa significativa de 6,4 %, corroborando com estudos anteriores que relataram a liberação/degradação inicial de compostos orgânicos aprisionados em estruturas inorgânicas a temperaturas superiores a 250 °C (CHENG et al., 2010; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; SANABRIA et al., 2010). A região de temperatura após a última inflexão de 470 a 530 °C, correspondendo a 4,8 % de perda de massa e pode ser atribuído a dois processos concomitantes: a degradação térmica da imidazolina restante no lúmen da haloisita e início da desidroxilação da argila. A faixa de temperatura a partir de de 530 até 800 °C, está relacionada à desidroxilação dos grupos AIOH na estrutura do argilomineral e equivale a 2,4 % da massa total.

Somando-se todas as perdas de massa percentuais descritas relativas ao inibidor de corrosão tem-se uma estimativa da quantidade total de imidazolina carregada na haloisita. Nesse caso, o resultado da soma de 3,8 % e 6,4 % compõe um valor de 10,2 %. Esse valor está coerente com o encontrado na literatura que faz referência a uma faixa carregamento de 5 a 15 % relatadas para diferentes tipos de nanocontainers (ABDULLAYEV et al., 2009; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; LVOV; AEROV; FAKHRULLIN, 2014; SHCHUKIN et al., 2008). Esses resultados indicam que a técnica de analise termogravimétrica (TGA) é uma boa ferramenta para estimar o carregamento de inibidores em nanocontainers inorgânicos.

A Tabela 10 apresenta resumidamente os diferentes estágios de perda de massa dos nanotubos de haloisita carregados com imidazolina quaternária descritos acima. É possível deduzir que a carga de imidazolina estava na faixa de 10 % em massa como discutido acima. Uma outra conferência que se pode fazer é anotar o valor da perda total de massa da haloisita pura na mesma faixa total de temperatura (5,4 %) e a perda total de massa da haloisita carregada (18,6 %). A diferença entre essas perdas, pode ser atribuída à presença de haloisita. Neste caso, se chega a 13,2 %, valor próximo dos 10,2 % encontrados acima. A diferença seria a saída de água estrutural que ocorre na mesma faixa de temperatura da saída dos compostos

mais voláteis da imidazolina. Logo, considerar o carregamento de imidazolina como sendo 10,2 % é bastante razoável.

Faixa de Temperatura (°C)	Processo associado	Perda de massa (%)
30 - 150	Água adsorvida	1,2
250 - 370	Saída de imidazolina compostos mais leves	3,8
370 - 470	Saída da imidazolina dentro dos nanotubos	6,4
470 - 530	Imidazolina Adsorvida e desidroxilação da argila.	4,8
550 - 800	desidroxilação dos grupos AIOH	2,4
	18,6	

 Tabela 10 - Etapas da perda de massa percentual em diferentes faixas de temperatura para haloisita carregada com imidazolina quaternária

5.6.3. Liberação da imidazolina quaternária em temperatura ambiente.

Para conhecer o comportamento da haloisita carregada e como ocorre a cinética de liberação de imidazolina foram realizados ensaios de impedância eletroquímica para um eletrodo de trabalho de aço carbono em meio agressivo de NaCl 3 % e pH 3 contendo 1 % em massa de haloisita tratada sem inibidor de corrosão e carregada com imidazolina. Esta é uma forma indireta de avaliar essa cinética de liberação.

Na Figura 44 apresentam-se os diagramas de Nyquist e Bode obtidos através de medidas de espetroscopia de impedância eletroquímica para aço carbono em meio de NaCl 3 % e pH 3 contendo 1 % em massa de nanotubos de haloisita sem inibidor de corrosão. O estudo adicionando ao meio haloisita apenas com tratamento ácido foi realizado para observar se ocorre, ou não, efeito protetor e, dessa forma, estudar a cinética da liberação de imidazolina e sua inibição sobre o eletrodo de trabalho de aço carbono. Neste caso observa-se que há um leve efeito inibidor da haloisita não carregada com inibidor e por isso é preciso sempre corrigir com esse valor, pois a haloisita pura causa um aumento na impedância com o tempo.

Figura 44 - Diagrama de Nyquist e Bode em função do tempo de imersão para aço carbono em solução NaCl 3 % e pH 2 contendo 1 % de nanotubos de haloisita sem imidazolina



Na Figura 45 apresentam-se os diagramas de Nyquist e Bode obtidos através de medidas de espetroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios realizados com 1 % em massa de nanotubos de haloisita carregados com inibidor de corrosão em meio de NaCl 3 % e pH 3 após 48 horas de imersão do eletrodo. Nota-se que há um aumento mais significativo do diâmetro dos arcos capacitivos, quando comparados para os mesmos tempos de imersão na Figura 44, indicando a formação de filme protetor pela liberação de imidazolina que estava encapsulada na haloisita.





Para se estudar a cinética de liberação da imidazolina, foi calculada a razão entre os módulos de impedância na frequência de 31,78 mHz para os ensaios com haloisita tratada e carregada com imidazolina e aqueles obtidos na ausência de imidazolina. A literatura mostra que a cinética de liberação é maior nas primeiras horas (XING et al., 2018, 2019) até alcançar a liberação máxima atingindo um patamar, sendo que cerca de 30 % inicial costumam ser atribuídos à dissolução de inibidor adsorvido na superfície externa. A Figura 46 que apresenta a razão entre os módulos de impedância em função do tempo, onde se observa que há uma maior liberação nas primeiras horas, estabilizando a partir de 12 horas de imersão, corroborando o comportamento descrito na literatura.

Figura 46 - Cinética de liberação da imidazolina quaternária em solução NaCl 3% e pH 3 em temperatura ambiente.



5.6.4. Liberação da imidazolina quaternária em autoclave

Devido a dificuldades operacionais e instabilidade das medidas no uso da autoclave como célula eletroquímica, a cinética de liberação do inibidor de corrosão pela haloisita foi estudada através de ensaios gravimétricos pela avaliação da perda de massa de corpos de prova em triplicata, medidos nos tempos 6, 12 e 24 horas de imersão <u>a 250 °C e 600 psi</u> em solução de NaCl 3 % e pH 3, acrescidas de 1 % em massa de nanotubos de haloisita carregada com imidazolina quaternária.

A Figura 47 apresenta os resultados de taxa de corrosão e inibição para o aço carbono 1020 durante o estudo da cinética de liberação da imidazolina, em autoclave. Observa-se que a taxa de corrosão diminui à medida que se aumenta o tempo de imersão, demonstrando que ocorre a liberação de imidazolina com o tempo de imersão. Quando comparado com o resultado obtido para o ensaio anterior, na ausência de inibidor de corrosão, foi obtida uma eficiência de inibição de 61 % após 24 horas, equivalente a cerca de 200 mg/L de imidazolina, quando dissolvida diretamente. Esse valor pode ser verificado na curva de eficiência de inibição da imidazolina que está colocada como inset na Figura 47.

A. liberação do inibidor ocorre devido a força de repulsão entre o núcleo positivo da haloisita e a carga positiva da imidazolina quaternária surgida na protonação da molécula pela hidrólise ácida.

Por medida de segurança, não é recomendada operação longa e desassistida da autoclave presente no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, o que inviabilizou tempos maiores de ensaio e verificação da estabilidade ou patamar da liberação. Entretanto, o comportamento dos valores da taxa de corrosão apresenta tendência de atingir um valor estável ou patamar em função da liberação de inibidor de corrosão.

Figura 47 - Taxa de corrosão e eficiência de inibição em função do tempo de imersão por ensaio gravimétrico para <u>estudo da cinética de liberação da imidazolina</u> carregada em haloisita em solução NaCl 3 % e pH 3 <u>em autoclave</u>.



5.6.5. Medida de rugosidade do aço durante liberação da imidazolina a partir da haloisita na autoclave

A Figura 48 apresenta os resultados de rugosidade media (Rz) dos corpos de prova utilizados após os ensaios de perda de massa e decapados em solução de Clarke. A curva resultante das medidas de rugosidade média, Rz, com concentrações crescentes de imidazolina quaternária segue o mesmo comportamento do ensaio de perda de massa e confirma a utilidade desta técnica empregada. Observa-se que a rugosidade média (Rz) diminui com o aumento do tempo de imersão, indicando uma superfície mais homogênea e menos rugosa devido à formação de um filme adsorvido protetor resultante da liberação de imidazolina, impedindo a formação de espessa camada de produtos de corrosão.

Figura 48 - Rugosidade média (Rz) dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos em função do tempo de imersão em solução NaCl 3 %, pH 3, à <u>250 °C e 600 psig</u> para estudo da cinética de liberação da imidazolina carregada em haloisita em autoclave



6. CONCLUSÕES

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, é possível tirar as seguintes conclusões:

Ensaios de perda de massa e eletroquímicos indicam que inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária é eficiente na inibição da corrosão de aço carbono 1020 em solução NaCl 3 %, pH 3 a 250 °C de temperatura e 600 psi de pressão. A eficiência aumenta para concentrações crescentes do inibidor atingindo patamar de 79 % de eficiência com concentrações a partir de 1000 mg/L de imidazolina quaternária, sendo este valor menor quando comparado ao obtido em temperatura ambiente. A avaliação por medida de rugosidade média da superfície dos corpos de prova, Rz, para os mesmos ensaios, revelou que a este parâmetro diminui com o aumento da concentração do inibidor, indicando uma superfície mais homogênea devido à formação de um filme adsorvido protetor.

De acordo com os resultados dos ensaios eletroquímicos à temperatura ambiente, o inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária é eficiente na inibição da corrosão do aço carbono e a eficiência aumenta para concentrações crescentes do inibidor, chegando em 98 % de eficiência com concentrações a partir de 400 mg/L de imidazolina quaternária.

Os ensaios eletroquímicos mostram que a alta temperatura e pressão influenciam na ação da imidazolina quaternária, pois houve uma redução na eficiência máxima obtida e foi necessária maior concentração do inibidor para adsorção de filme protetor, quando comparado à temperatura ambiente. A avaliação da morfologia da superfície por MEV após os ensaios de perda de massa em alta temperatura comprovam que a adsorção do filme inibidor ocorre de forma homogênea e consequente proteção eficiente da superfície do metal, para concentrações acima de 1000 mg/L.

Os resultados por espectroscopia de impedância eletroquímica em temperatura ambiente mostram a liberação controlada do inibidor encapsulado em nanotubos de haloisita em. A liberação também foi comprovada através de ensaios gravimétricos para condições de alta temperatura e pressão. As técnicas analíticas de espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria foram utilizadas com sucesso na comprovação de encapsulamento de imidazolina quaternária em nanotubos de haloisita.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ajustes na autoclave para funcionar como célula eletroquímica e melhorar o desempenho de técnicas de baixa perturbação no potencial;
- Utilizar outros inibidores de corrosão, como os inibidores verdes;
- Realizar teste em autoclave em solução desareada e saturada com CO2.
- Avaliar a adsorção do inibidor de corrosão pela construção de isotermas de adsorção.

8. REFERÊNCIAS

ABBASOV, V. M. et al. Corrosion Inhibition of Steel C1018 with Novel Complexes of Imidazoline. **Chemistry Journal**, v. 02, n. 06, p. 194–198, 2012.

ABDULLAYEV, E. et al. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 7, p. 1437–1443, 29 jul. 2009.

ABDULLAYEV, E. et al. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide. **ACS Nano**, v. 6, n. 8, p. 7216–7226, 2012.

ABDULLAYEV, E.; LVOV, Y. Chapter 22 - Halloysite for Controllable Loading and Release. In: YUAN, P.; THILL, A.; BERGAYA, F. B. T.-D. IN C. S. (Eds.). . **Nanosized Tubular Clay Minerals**. [s.l.] Elsevier, 2016. v. 7p. 554–605.

AL-MARHOUN, M. A.; RAHMAN, S. S. Treatment of Drilling Fluid to Combat Drill Pipe Corrosion. **Corrosion**, v. 46, n. September, p. 778–782, 1990.

ALMEIDA, A. S. et al. **Opportunities in the Santos Basin Pre-Salt Development**. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. **Anais**...Rio de Janeiro, Brazil: Society of Petroleum Engineers, 2010

ALMEIDA, T. C. et al. Discussion on "Electrochemistry of CO2 corrosion of mild steel: Effect of CO2 on iron dissolution reaction" by A. Kahyarian, B. Brown, S. Nesic, [Corros. Sci. 129 (2017) 146–151]. **Corrosion Science**, v. 133, n. December 2017, p. 417–422, 2018.

ALMEIDA, T. DAS C. et al. New insights on the role of CO2 in the mechanism of carbon steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 120, p. 239–250, 15 maio 2017.

AMARAL, M. M. et al. Roughness measurement methodology according to DIN 4768 using optical coherence tomography (OCT). **Modeling Aspects in Optical Metrology II**, v. 7390, n. 1, p. 73900Z, 2009.

ANIMAH, I.; SHAFIEE, M. Condition assessment, remaining useful life prediction and life extension decision making for offshore oil and gas assets. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 53, p. 17–28, 2017.

ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2017. Rio de Janeiro: [s.n.].

AQUINO, I. P. Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas. [s.l.] Universidade de São Paulo (USP), 2012.

ASKARI, M. et al. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 2018.

BAGALE, U. D. et al. An Active Corrosion Inhibition Coating of Two Pack Epoxy Polyamide System using Halloysite Nanocontainer. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, n. 2, p. 230–239, 2018.

BALDENEBRO-LÓPEZ, J. et al. Vibrational spectroscopic study, structural analysis, photophysical properties and theoretical calculations of cis-(±)-2,4,5-tris(pyridin-2-yl)imidazoline. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 951–

962, 2017.

BHUSHAN, B. Surface roughness analysis and measurement techniques. In: **Modern Tribology Handbook, Two Volume Set**. [s.l.] CRC press, 2000. p. 79–150.

BONDAREVA, S. O. et al. Hydrolysis of 1,2-disubstituted imidazolines in aqueous media. **Russian Chemical Bulletin**, v. 53, n. 4, p. 803–807, 2004.

BRYCKI, B. E. et al. Organic Corrosion Inhibitors. In: **Corrosion Inhibitors**, **Principles and Recent Applications**. [s.l: s.n.]. p. 3–34.

BRZESZCZ, J.; TURKIEWICZ, A. Corrosion inhibitors – application in oil industry. **NAFTA-GAZ**, n. 2, p. 67–75, 2015.

BUSH, H. E. Treatment of drilling fluid to combat corrosion. **Society of Petroleum Engineers - Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, FM 1974**, n. September, p. 1–11, 1974.

CANEVAROLO, S. Técnicas De Caracterização de Polímeros. [s.l.] Artliber, 2004. v. 01

CHEN, H. J.; HONG, T.; JEPSON, W. P. High temperature corrosion inhibition performance of imidazoline and amide. **Corrosion NACE conference & expo**, n. 00035, p. 1–15, 2000.

CHENG, H. et al. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite–potassium acetate intercalation compound. **Thermochimica Acta**, v. 511, n. 1, p. 124–128, 2010.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 5° edição ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1984.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Quimica Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). . **Developments in Corrosion Protection**. Rijeka: IntechOpen, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: [s.n.].

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DE ANÁLISE TÉRMICA**. São Carlos: [s.n.].

DING, Y. et al. Effect of Temperature on Adsorption Behavior and Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline-Type Inhibitor. **NACE Corrosion Conference**, n. 9350, p. 1–15, 2017.

DING, Y. et al. Effectiveness of an imidazoline-type inhibitor against CO2 corrosion of mild steel at elevated temperatures (120°C-150°C). **NACE -International Corrosion Conference Series**, v. 2018-April, n. 11622, p. 1–22, 2018.

EDUOK, U.; FAYE, O.; SZPUNAR, J. Corrosion inhibition of X70 sheets by a film-forming imidazole derivative at acidic pH. **RSC Advances**, v. 6, n. 110, p.

108777-108790, 2016.

FALCÓN, J. M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I. V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. **Frontiers in Materials**, v. 2, p. 69, 2015.

FENG, L.; YANG, H.; WANG, F. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)2 solution. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 427–436, 2011.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

GAO, S. et al. Corrosion Behavior of Mild Steel in Sour Environments at Elevated Temperatures. **NACE Corrosion Conference**, n. 9084, p. 1–17, 2017.

GAO, S. et al. Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. **Corrosion Science**, v. 135, n. 3, p. 167–176, 2018.

GENTIL, V. Corrosão. 5° ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

GONÇALVES, A. C. Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

HABEEB, H. J. et al. Development of new corrosion inhibitor tested on mild steel supported by electrochemical study. **Results in Physics**, v. 8, p. 1260–1267, 1 mar. 2018.

HAN, P. et al. Study of pitting corrosion of L245 steel in H2S environments induced by imidazoline quaternary ammonium salts. **Corrosion Science**, v. 112, p. 128–137, 2016.

HILBERT, L. R. et al. Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 175–185, 2003.

HUSSIEN, B. M. et al. Synthesis and inhibition performance of Diquaternary ammonium Gemini surfactants on carbon steel pipelines corrosion in gas field. **Offshore Mediterranean Conference and Exhibition 2017, OMC 2017**, p. 1–14, 2017.

JAAL, R. A.; ISMAIL, M. C.; ARIWAHJOEDI, B. A Review of CO2 Corrosion Inhibition by Imidazoline-based Inhibitor. v. 05012, p. 10–13, 2014.

JEVREMOVIC, I. et al. A Novel Method to Mitigate the Top-of-the-Line Corrosion in Wet Gas Pipelines by Corrosion Inhibitor within a Foam Matrix. v. 9312, n. February, p. 186–192, 2013.

JEVREMOVIĆ, I. et al. Electrochemistry of carbon dioxide corrosion mitigation using tall oil diethylenetriamine imidazoline as corrosion inhibitor for mild steel. **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 7, p. 756–768, 2016.

JEVREMOVIC, I.; SINGER, M.; MIŠKOVIC, V. Inhibition properties of selfassembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. v. 77, p. 265–272, 2013. JIANG, B. et al. Corrosion Inhibition of Dissymmetric Bis-quaternary ammonium with Imidazoline ring on Q235 steel in 1.0 mol.L(-1) Hydrochloric acid solution. **Multi-Functional Materials and Structures Ii, Pts 1 and 2**, v. 79–82, p. 1063–1066, 2009.

JOSHI, A. et al. Interfacial Modification of Clay Nanotubes for the Sustained Release of Corrosion Inhibitors. **Langmuir**, v. 29, n. 24, p. 7439–7448, 18 jun. 2013.

JOVANCICEVIC, V. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors. **Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 449–455, 1999.

KEERA, S. T. et al. Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Crude Oils and Associated Water. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 34, p. 1371–1383, 2012.

KOCH, G. et al. International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies StudyNACE International. [s.l: s.n.].

LI, Y. Z. et al. Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO2-saturated NaCl solution containing acetic acid. **Corrosion Science**, v. 126, n. November 2016, p. 127–141, 2017.

LVOV, Y.; AEROV, A.; FAKHRULLIN, R. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 207, p. 189–198, 2014.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York, N.Y.: Wiley, 1987.

MARTIN, J. A.; VALONE, F. W. Existence of Imidazoline Corrosion Inhibitors. **Corrosion**, v. 41, n. 5, p. 281–287, 1985.

MURTHY, T. L. N. Corrosion Monitoring and Inhibitors for Production Tubing in Gas Wells. **Materials Performance**, v. 55, 2016.

MUTHUKUMAR, N. Chapter 21 - Petroleum Products Transporting Pipeline Corrosion—A Review. In: FANUN, M. (Ed.). . **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 527–571.

OBEYESEKERE, N. et al. Novel Corrosion Inhibitors for High Temperature Applications. **Corrosion**, n. 05636, p. 1–23, 2005.

OKAFOR, P. C. et al. Inhibition of CO2 corrosion of N80 carbon steel by carboxylic quaternary imidazoline and halide ions additives. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2535–2543, 2009.

OKAFOR, P. C.; LIU, X.; ZHENG, Y. G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO2-saturated solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 761–768, 2009.

OLAJIRE, A. A. Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors - A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 775–808, 2017.

OTMAČIĆ, H.; STUPNIŠEK-LISAC, E. Copper corrosion inhibitors in near neutral media. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 8, p. 985–991, 2003.

PALENCSÁR, A.; GULBRANDSEN, E.; KOSORÚ, K. High Temperature

Testing of Corrosion Inhibitor Performance. **Corrosion 2013**, n. 2610, p. 1–15, 2013.

PAPAVINASAM, S. Corrosion InhibitorsUhlig's Corrosion Handbook: Wiley Online Books., 19 abr. 2011.

PETROBRAS. **Petrobras**. Disponível em: http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-

atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 10 abr. 2019.

PILLAI, R. G. et al. Enhancing the corrosion resistance of reinforced concrete structures – Indian scenario and challenges ahead. Corcon. Anais...Chennai: jan. 2015

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; VASILEV, A. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part II: EIS results. **Corrosion Science**, v. 49, n. 8, p. 3290–3302, 2007a.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; VASILEV, A. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results. **Corrosion Science**, v. 49, n. 8, p. 3276–3289, 1 ago. 2007b.

PRABHA, S. S. et al. Corrosion Problems in Petroleum Industry and their solution. **European Chemical Bulletin**, v. 3, n. 3, p. 300–307, 2014.

QUINTANILLA, H. et al. Behavior Of Corrosion Inhibitor On The New Ultra High Strength Steel. **CORROSION 2009**, p. 8, 2009.

RAHUMA, M. N.; BOBBY KANNAN M. Corrosion in Oil and Gas Industry: A Perspective on Corrosion Inhibitors. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 03, n. 03, p. 4172, 2014.

RAMACHANDRAN, S. et al. Development of High Temperature, High Pressure Corrosion Inhibitor. **NACE Corrosion Conference**, n. 06377, p. 1–15, 2006.

RAMACHANDRAN, S. et al. Development of a New Water Soluble High Temperature Corrosion Inhibitor. **NACE Corrosion Conference**, n. 09237, p. 1–12, 2009.

REN, Y. et al. The synergistic inhibition effect between imidazoline-based dissymmetric bis-quaternary ammonium salts and thiourea on Q235 steel in CO2 corrosion process. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 641–657, 2016.

ROBERTSON, J. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel. **Corrosion Science**, v. 29, n. 11, p. 1275–1291, 1989.

ROQUE, J. M. F. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina ecapsulado para aditivação de primers com propiredades de autorreparação. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

SANABRIA, N. R. et al. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AIFe and AICeFe pillared bentonites. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p. 283–289, 2010.

SCULLY, J. R. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. v. 56, n. 2, p. 199–218, 2000.

SHCHUKIN, D. G. et al. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 958–964, 1 jan. 2008.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8th. ed. [s.l.] Wiley, 2014.

TELLES, P. C. . Materiais para equipamentos de processos. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

TESSIER, D. 4 - Testing thermal properties of textiles. In: DOLEZ, P.; VERMEERSCH, O.; IZQUIERDO, V. B. T.-A. C. AND T. OF T. (Eds.). . **The Textile Institute Book Series**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018. p. 71–92.

TRAN, T.; BROWN, B.; NESIC, S. Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO2 Environment – Basic Electrochemical Mechanisms Revisited. **Corrosion 2015 Conference & Expo**, n. Paper No. 5671, p. 1–11, 2015.

TYAGI, R.; TYAGI, V. K.; PANDEY, S. K. Imidazoline and its derivatives: an overview. **Journal of oleo science**, v. 56, n. 5, p. 211–22, 2007.

VESPA, A. S. Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo. [s.l.] Universidade de São paulo, 2017.

WAFTS, M. M. Imidazoline Hydrolysis in Alkaline and Acidic Media - A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 12, p. 993–995, 1990.

WEN, J. et al. An intelligent coating based on pH-sensitive hybrid hydrogel for corrosion protection of mild steel. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123742, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

XING, X. et al. A novel acid-responsive HNTs-based corrosion inhibitor for protection of carbon steel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 295–304, 2018.

XING, X. et al. Preparation, release and anticorrosion behavior of a multicorrosion inhibitors-halloysite nanocomposite. **Chemical Physics Letters**, v. 718, p. 69–73, 1 mar. 2019.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, v. 112, p. 75–93, ago. 2015.

ZAHIDAH, K. A. et al. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 175–185, 2017.

ZENG, D. et al. Effects of Temperature on Corrosion of N80 and 3Cr Steels in the Simulated CO2 Auxiliary Steam Drive Environment. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 7, p. 3845–3854, 2018.

ZHANG, G. et al. Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO2-containing aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, n. 2–3, p. 331–340, 2007.

ZHANG, H. HUAN et al. Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO2-saturated brine by imidazoline-based inhibitor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 791, p. 83–94, 2017.

ZHANG, H. HUAN; PANG, X.; GAO, K. Localized CO2corrosion of carbon steel with different microstructures in brine solutions with an imidazoline-based inhibitor. **Applied Surface Science**, v. 442, p. 446–460, 2018.

ZHANG, J. et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 147–152, 2011.

ZHANG, J. et al. The Synergistic Effect between Imidazoline-Based Dissymmetric bis-Quaternary Ammonium Salts and Thiourea Against CO2Corrosion at High Temperature. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 18, n. 6, p. 981–987, 16 out. 2015.

ZHAO, J.; DUAN, H.; JIANG, R. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H2S and CO2 saturated brine solution. **Corrosion Science**, v. 91, p. 108–119, 2015.