Menezes, Marco Antonio Magalhães de.

Desenvolvimento de inibidores de corrosão para uso na etapa de acidificação de poços de petróleo / Marco Antonio M. de Menezes. – Rio de Janeiro, 2007.

xi, 229 f.:il.

Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós – Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB / Escola de Química, 2007.

Orientadores: Maria Letícia Murta Valle, Jo Dweck

A Jesus Cristo

Que pelo seu Amor infinito me concedeu a graça de mais uma conquista.

Aos Meus Pais Josias e Marlene
Pela confiança que tiveram em mim

Aos Meus Irmãos Carlos Alberto, Márcia e Paulo Sérgio
Pela compreensão e carinho

Aos Meus Sobrinhos Gabriel e Henrique
Pelo sorriso nos momentos de cansaço

As minhas cunhadas Isabel e Cristina
Pelas palavras de incentivo

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Profª Maria Letícia e Prof. Jo Dweck, pela paciência e dedicação.

Ao amigo Queiroz pela amizade e apoio.

Ao Engenheiro Carlos José Jóia do CENPES por permitir a utilização de equipamento e aos Técnicos Moacyr, Camila e Rosane pela inestimável ajuda no início desta pesquisa.

Ao amigo Rogaciano (TMEC / CENPES) pelas orientações e sugestões técnicas.

Aos Técnicos Rafael e Mariana do Laboratório de Fluidos de Perfuração do CENPES pelo apoio na cessão de equipamento.

As Técnicas do Laboratório de Interação Rocha-Fluido do CENPES Lenita e Elis Regina pela colaboração prestada.

À Lívia (CENPES / TEP) pela preciosa contribuição na formatação deste trabalho.

A Todos os amigos da Tecnologia e Engenharia de Poços (TEP) pelo incentivo.

À PETROBRAS pela permissão de utilização da sua infra-estrutura e acesso em suas instalaçõ

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔE	Variação de potencial eletroquímico, V
ΔE_o	Amplitude do sinal eletroquímico, V
ΔE_t	Variação de potencial eletroquímico no tempo, V
ΔI	Variação de intensidade de corrente elétrica, A
ΔI_o	Amplitude do sinal de corrente elétrica, A
ΔI_t	Amplitude do sinal de corrente elétrica no tempo, A
Δm	Variação de massa, g
A	Área, cm^2
ABP	Aldeído
AD	Aldeído
AM	Amina
BSC	Sal quaternário de amônio halogenado
C	Capacitância, F
c	Comprimento, cm
CA	Composto acetilênico
C_{dce}	Capacitância da dupla camada elétrica na interface metal / eletrólito, F
CL	Ciclo de limpeza
CMC	Concentração micelar crítica
CNS	Composto de nitrogênio e enxofre
CP	Corpo de prova
CS	Composto sulfurado

d	Densidade, g/cm^3
DDP	Derivado de piridina
e	Espessura, cm
E	Potencial Eletroquímico do metal, V
ecs	Eletrodo de calomelano saturado
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_o	Potencial Eletroquímico de Equilíbrio, V
F	Faraday
f	Freqüência, Hz
I	*Intensidade de corrente elétrica, A*
I_d	Densidade de corrente, A/cm^2
k	Número de fatores
L	Comprimento, cm
m_f	Massa final, g
m_i	Massa inicial, g
mpy	Mils per year (milésimos de polegadas por ano) – taxa de corrosão
ø	Ângulo de fase
PHE	Plano Externo de Helmoltz
r	Raio, cm
R_Ω	Resistência do eletrólito, Ω
R_t	Resistência à transferência de carga, Ω
SH	Sal Halogenado
SQA	Sal quaternário de amônio
SQAI	Sal quaternário de amônio halogenado

T	Temperatura, ^{o}C
TC_m	Taxa de corrosão de corrosão média, mpy
v	Volume, cm^3
XPS	Espectroscopia Eletrônica de Raio-X
Z Imag	Impedância no eixo imaginário, $\Omega.cm^{-2}$
Z Real	Impedância no eixo real, $\Omega.cm^{-2}$
Z	Impedância, $\Omega.cm^{-2}$
η	Sobretensão, V
σ	Desvio padrão
ω	Freqüência angular, Hz

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

Introdução 1

CAPÍTULO 2 4

FUNDAMENTOS 4

COMPLETAÇÃO E ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO 4

2.2 O FENÔMENO DA CORROSÃO 7

2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO 10

2.3.1. DEFINIÇÃO 10

2.3.2. CLASSIFICAÇÃO 11

2.3.3. INIBIDORES POR ADSORÇÃO 15

2.3.4. AÇÃO DOS INIBIDORES EM MEIO ÁCIDO 19

2.3.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS INIBIDORES 21

2.3 AÇOS USADOS NAS ESTRUTURAS DOS POÇOS DE PETRÓLEO 23

2.3.6. AÇOS-CARBONO 23

2.4.1. AÇOS INOXIDÁVEIS 24

CAPÍTULO 3 26

Revisão bibliográfica 26

3.1. ESTRUTURA QUÍMICA DO INIBIDOR NO PROCESSO DE INIBIÇÃO 26

3.2. FUNDAMENTOS DOS TESTES USADOS NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO 34

CAPÍTULO 4 39

4.1. MATERIAIS 39

4.1.1. AÇOS 39

4.1.2. MATÉRIAS ATIVAS PESQUISADAS 40

4.1.3. PREPARAÇÃO DOS ÁCIDOS FRESCO E DE RETORNO SINTÉTICO 40

4.2. MÉTODOS 42

4.2.1. ENSAIO DE PERDA DE MASSA 42

4.2.2. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - FUNDAMENTOS 45

4.2.2.1. SISTEMA DE MEDIDA UTILIZADO 52

4.2.3. POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA - FUNDAMENTOS 54

4.2.3.1. SISTEMA DE MEDIDA UTILIZADO 56

CAPÍTULO 5 58

Resultados e Discussão 58

5.1. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA 60

5.1.1. ENSAIOS COM A MISTURA DE UM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO (SQA) E SAL HALOGENADO (SH) 60

5.1.1.1. ENSAIOS COM AÇO INOXIDÁVEL 316 A 80°C E 100°C EM HCL 15 % P/V FRESCO 61

5.1.1.2. ENSAIOS COM O AÇO 316 A 80°C E 100°C COM ÁCIDO DE RETORNO SINTÉTICO. 63

5.1.2. ENSAIOS COM A MISTURA DE ALDEÍDO (AD) E UM COMPOSTO SULFURADO (CS) 66

5.1.3. ENSAIOS COM A INCORPORAÇÃO DE OUTROS COMPOSTOS QUÍMICOS À MISTURA ORIGINAL (AD + CS) – AÇOS 13CR E 22CR A 100°C 67

5.1.4. MISTURA DE SAL HALOGENADO (SH) E UM COMPOSTO ACETILÊNICO (CA) EM HCL 15% P/V FRESCO 74

5.1.4.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS 74

5.1.4.2. RESULTADOS DE PERDA DE MASSA 77

5.1.4.3. AVALIAÇÃO DE CORROSÃO LOCALIZADA 87

5.1.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS 93

5.1.4. MISTURAS SH + CA ADITIVADAS COM COMPOSTOS CNS, DDP E BSC. 97

5.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 99

5.2.1. MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA 99

5.2.1.1. AÇO 13 CR - ENSAIOS A 50°C 100

5.2.1.2. AÇO 13 CR - ENSAIOS A 80°C 110

5.2.1.3. AÇO 22 CR - ENSAIOS A 50°C 114

5.2.1.4. AÇO N80 - ENSAIOS A 50°C 120

5.2.1.5. AÇO P110 – ENSAIOS A 50°C. 123

5.3. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA 124

CAPÍTULO 6 131

Conclusões 131

CAPÍTULO 7 132

Sugestões para trabalhos futuros 132

Referências 133

APÊNDICE A 143

Tabelas completas dos ensaios de perda de massa 143
A.1 – ENSAIOS COM A MISTURA DE UM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO (SQA) E SAL HALOGENADO (SH). 143
A.2. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A MISTURA DE ALDEÍDO (AD) COM UM COMPOSTO CONTENDO ÁTOMO DE ENXOFRE (CS). 148
A.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM DIVERSAS MISTURAS, CONTENDO MATÉRIAS ATIVAS, NA PROTEÇÃO DO AÇO 22CR E 13CR..... 149
A.4 Resultados dos ensaios com as misturas de sal halogenado (SH) e composto acetilênico (CA) a 50°C, 80°C e 100°C. 153
A.5 Resultados dos ensaios com as misturas de sal halogenado (SH) e composto acetilênico (CA) aditivadas com AP, CNS e BSC a 50°C e 80°C..... 166
A. 5 Tabelas dos parâmetros obtidos dos diagramas de Nyquist. 176

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição dos aços..... 24
Tabela 4.1 Composição química dos aços (% p/p)..... 39
Tabela 4.2 Composição química da bentonita..... 41
Tabela 4.3 Composição química da sílica 41
Tabela 5.1 Resultados dos ensaios com HCl 15 % p/v fresco a 80°C - Aço AISI 316 .. 62
Tabela 5.2 Resultados dos ensaios com ácido clorídrico 15 % p/v fresco a 100°C 63
Tabela 5.3 Resultados dos ensaios com HCl de retorno sintético a 80°C 64
Tabela 5.4 Resultados dos ensaios com HCl de retorno sintético a 100°C 65
Tabela 5.5 Resultados dos ensaios em HCl 15% p/v fresco a 80°C..... 66
Tabela 5.6 Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 22Cr a 100°C em 68
Tabela 5.7 Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 13Cr a 100°C em HCl 15 % p/v fresco com misturas contendo diversas matérias ativas..... 70
Tabela 5.8 Resultados dos ensaios a 100°C com HCl 15 % p/v fresco – Aço 22Cr 72
Tabela 5.9 Resultados dos ensaios a 100°C com HCl 15 % p/v fresco – Aço 13Cr 73
Tabela 5.10 Matriz de ensaios 76
Tabela 5.11 Matriz de contrastes..... 76
Tabela 5.12 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 50°C..... 78
Tabela 5.13 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C..... 79
Tabela 5.14 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 100°C..... 81
Tabela 5.15 Resultados de taxa de corrosão média TC_m usando misturas de SH e CA aditivadas com CNS, DDP e BSC em HCl 15 % p/v a 50°C e 80°C..... 98
Tabela 5.16 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, durante imersão de 4 - 5 h a 50°C. 105
Tabela 5.17 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 0,2 % SH p/v + 1,5 % p/v CA + 0,1 % p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC, durante 4 a 80°C..... 114
Tabela 5.18 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % SH p/v + 1,5 % p/v CA, durante 4 h a 50°C..... 121
Tabela 5.19 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para

ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % SH p/v + 1,5 % p/v CA, após imersão por 5 h a 50°C..... 124
Tabela 5.20 Densidade de corrente de corrosão e Potencial de corrosão estimados via curvas de Polarização obtidas a 50°C. 130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Acidificação da rocha-reservatório 5
Figura 2.2 Processo corrosivo em um metal 8
Figura 2.3 Corrosão uniforme. 9
Figura 2.4 Corrosão por pite. 9
Figura 2.5 Classificação dos inibidores de corrosão. 12
Figura 2.6 Barreira na superfície anódica (adaptado de Nathan, 1993). 13
Figura 2.7 Barreira na superfície catódica (adaptado de Nathan, 1993). 14
Figura 2.8 Atuação do inibidor de adsorção. (adaptado de Nathan, 1993). 14
Figura 3.1 Esquema da célula impedância de eletroquímica. 35
Figura 4.1 Corpo de prova. 43
Figura 4.2 Célula de aço e suporte de Teflon® com os corpos de prova. 43
Figura 4.3 Estufa com sistema de rolos. 44
Figura 4.4 Representação esquemática das curvas de potencial e corrente alternada (reproduzido de Willsky, 1983). 48
Figura 4.5 Relação entre as coordenadas cartesianas. 50
Figura 4.6 Diagrama de Nyquist. 50
Figura 4.7 Circuito elétrico. 51
Figura 4.8 Célula de impedância eletroquímica (EIS): 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de calomelano saturado; 3) Fio de platina em espiral (contra-eletrodo); 4) Tampa de náilon; 5) Cuba com solução de HCl 15 % e inibidor de corrosão; 6) Placa de aquecimento. 54
Figura 4.9 Representação gráfica da lei de Tafel. 56
Figura 5.1 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 50°C 79
Figura 5.2 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C. 80
Figura 5.3 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C (detalhe da Figura 5.9). 80
Figura 5.4 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 100°C. 81
Figura 5.5 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 à 100°C (detalhe da Figura 5.4). 82
Figura 5.6 Taxa de corrosão do aço 13Cr a 50°C, 80°C e 100°C. 83
Figura 5.7 Taxa de corrosão do aço 22Cr a 50°C, 80°C e 100°C. 84
Figura 5.8 Taxa de corrosão do aço 22Cr a 50°C, 80°C e 100°C (detalhe da Figura 5.7). 84
Figura 5.9 Taxa de corrosão do aço N80 a 50°C, 80°C e 100°C. 85
Figura 5.10 Taxa de corrosão do aço N80 a 50°C, 80°C e 100°C (detalhe da Figura 5.9).

..... 86
Figura 5.11 Taxa de corrosão do aço P110 a 50°C, 80°C e 100°C. 87
Figura 5.12 Aço 13Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C. 88
Figura 5.13 Aço 22Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C. 89
Figura 5.14. Aço N80 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) do ensaio, em aumento de 20X e 50X, respectivamente. Mistura a 50°C. 90
Figura 5.15. Aço P110 antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C. 90
Figura 5.16. Aço 13Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C. 91
Figura 5.17. Aço 22Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C. 91
Figura 5.18. Aço N80 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) o ensaio, em aumento de 20X e 50X, respectivamente. Mistura a 100°C. 92
Figura 5.19. Aço P110 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C. 93
Figura 5.20. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço 13Cr. 94
Figura 5.21. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço 22Cr. 95
Figura 5.22. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço N80. 96
Figura 5.23 Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço P110. 97
Figura 5.24. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50 °C. 101
Figura 5.25. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50 °C. 102
Figura 5.26. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 103
Figura 5.27. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 104
Figura 5.28. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50°C – Comparação com o branco. 106
Figura 5.29. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C. 107
Figura 5.30. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C. 107

Figura 5.31. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C. 108
Figura 5.32. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C. 109
Figura 5.33. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C- Comparação com o branco. 109
Figura 5.34. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durate imersão de 16 h a 80°C. 111
Figura 5.35. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 80°C. 111
Figura 5.36. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 80°C. 112
Figura 5.37. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 80°C. Comparação com o branco. 113
Figura 5.38. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 80°C. 114
Figura 5.39. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 115
Figura 5.40. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 116
Figura 5.41. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 117
Figura 5.42 Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 117
Figura 5.43. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. Comparação com o branco. 118
Figura 5.44. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50 °C. 119
Figura 5.45. Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C. 119
Figura 5.46. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50°C. 120
Figura 5.47. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço N80 em

HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. Comparação com o branco. 122
Figura 5.48. Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 122
Figura 5.49. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço P110 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. 124
Figura 5.50. Curvas de Polarização para Aço 22Cr a 50°C. Comparação com o branco. 126
Figura 5.51. Curvas de Polarização para Aço 13Cr a 50°C..... 127
Figura 5.52. Curvas de polarização para o aço N80 a 50°C. 128
Figura 5.53. Curvas de polarização para o aço P110 a 50°C..... 129

Capítulo 1

Introdução

Williams (1979) cita que a técnica de estimulação de poços de petróleo teve início em torno de 1895, quando Herman Frasch, um químico da Standard Oil Co.'s Solar Refinary, em Ohio, resolveu estimular a produção de petróleo, pois até então, era realizada por meio de explosivos, com tratamento ácido em formações calcárias.

Em sua técnica, Frasch injetava, por bombeamento, uma solução de ácido clorídrico até a rocha-reservatório, na qual o ácido reagia com materiais solúveis a ele e, ao mesmo tempo, aumentava o diâmetro dos poros da formação rochosa tornando-a mais permeável à passagem do petróleo. Em 17 de março de 1896 a primeira patente foi depositada por Frasch sob número U.S. 556.669, da qual muitos procedimentos são aplicados até hoje.

Com o passar dos anos, segundo Putnam (1933), esta prática foi gradualmente abandonada, devido aos insucessos ocorridos por ataque ácido às estruturas metálicas dos poços. Contudo, em 23 de julho de 1932 engenheiros da Pure Oil Co. e Dow Chemical retomam a técnica com o uso de inibidores de corrosão mais eficientes, tornando mais viáveis as acidificações com ácido clorídrico. Os inibidores de corrosão comerciais são formados por matérias ativas, isto é, por moléculas com potencial de adsorção sobre a superfície dos metais.

Durante o processo de acidificação, que visa estimular ou aumentar a produtividade dos poços de petróleo, são usados ácidos, tais como: HCl 15 - 28 % p/v, sistemas ácidos (HCl 12 % p/v + HF 3 % p/v), além de ácidos orgânicos (fórmico ou acético). Em poços horizontais, o tempo de contato entre os ácidos de injeção e retorno da formação e as colunas de perfuração e produção, é suficiente para desencadear um processo corrosivo. Por isso, como é de vital importância a preservação destas estruturas, existe a necessidade do emprego de inibidores de corrosão.

Devido ao caráter extremamente ácido das misturas injetadas nos poços de petróleo, até hoje muitos projetos têm o sucesso econômico comprometido decorrente das falhas de produção causadas pela corrosão severa de revestimentos, equipamentos de fundo e injeção de ácido nos poços de petróleo. Diante disso, é necessário o desenvolvimento de inibidores de corrosão, para minimizar estes problemas de difícil solução.

Esta tese de doutorado consiste na proposição e avaliação de diversas misturas de substâncias químicas (compostos orgânicos e inorgânicos), com potencial de inibição, na proteção de alguns aços-carbono e aços-inoxidáveis usados pela PETROBRAS nas estruturas dos poços de petróleo durante a etapa de acidificação. Os testes de corrosão foram realizados empregando a técnica de perda de massa, amplamente usada em ensaios de corrosão, com o uso de soluções de HCl 15 % p/v nas temperaturas de 50°C, 80°C e 100°C. Também foram realizados alguns ensaios levando-se em consideração o ácido de retorno (ou ácido gasto), que corresponde ao ácido ou sistema ácido reagido com a formação rochosa.

As informações obtidas na literatura mostram que a maioria dos inibidores para

a proteção de ferro e suas ligas em meio ácido, são os compostos orgânicos cujas estruturas químicas possuam, por exemplo, múltiplas ligações entre átomos de carbono (compostos acetilênicos), átomos de nitrogênio (aminas), enxofre (sulfóxidos) e oxigênio (aldeídos). Os compostos de sais quaternários de amônio e compostos aromáticos são amplamente estudados por vários pesquisadores, sendo adotados nas formulações de inibidores comerciais e que também atuam via adsorção na superfície do metal. Os compostos químicos utilizados nas formulações propostas foram selecionados a partir das informações obtidas no levantamento do estado da arte. Como principal critério de escolha, considerou-se o efeito da estrutura química destas substâncias no mecanismo de inibição à corrosão.

Estudos preliminares foram realizados na avaliação de duas misturas binárias formadas por sal quaternário de amônio / sal halogenado e composto acetilênico / sal halogenado, na proteção dos aços inoxidáveis AISI 316, aço inoxidável duplex 22Cr, aço inoxidável martensítico 13Cr e dos aços-carbono N80 e API P110. Os ensaios foram realizados em solução de HCl 15 % p/v a 80°C e 100°C. Na escolha das substâncias avaliadas neste trabalho levou-se em consideração a forma da estrutura química, a presença de heteroátomos com pares de elétrons disponíveis na molécula e na existência de múltiplas ligações químicas. Estes requisitos favorecem o processo de adsorção da molécula do inibidor sobre a superfície metálica.

Com a finalidade de elucidar o mecanismo de ação das misturas efetivas na proteção dos aços estudados, foram utilizados os testes complementares de impedância potenciodinâmica e levantamento de curvas de polarização eletroquímica. A compreensão do mecanismo de atuação dos inibidores é uma ferramenta útil na otimização e proposição de novas formulações.

Capítulo 2

Fundamentos

Completação e acidificação de poços de petróleo

De acordo com Thomas (2001), após a perfuração de um poço de petróleo um conjunto de operações são realizadas com o propósito de torná-lo em condições de produzir, de forma segura e econômica, durante toda a sua vida útil. Este conjunto de operações é conhecido como completação e objetiva equipar o poço, habilitando-o para a produção de óleo e/ou gás e até mesmo permitir a injeção de fluidos nos reservatórios.

Com o passar do tempo, a produtividade dos poços tende a diminuir, tornando-se necessárias outras intervenções denominadas de *workover*, com a finalidade de manter ou melhorar o desempenho dos poços. A estimulação destes poços de petróleo representa um destes procedimentos, sendo o processo de acidificação um dos mais adotados.

A acidificação consiste na injeção, a uma pressão abaixo da pressão de fratura da rocha, por bombeamento, de um ácido ou soluções ácidas em poços de petróleo, aumentando a produtividade pela recuperação ou aumento da porosidade da rocha-reservatório. Os ácidos mais utilizados são os inorgânicos (HCl ou mistura de HCl e HF), entretanto, os ácidos orgânicos tais como o ácido fórmico e o acético também podem ser utilizados. A injeção do fluido ácido é geralmente realizada através de tubos de produção até atingir a matriz rochosa, conforme mostrado na Figura 2.1. O ácido penetra na matriz rochosa, reagindo com ela e criando novos canalículos para a permeação do óleo retido na

formação rochosa. Segundo Mainier (2003), este etapa depende de vários fatores, tais como: velocidade, concentração e características físico-químicas do fluido ácido, aditivos incorporados a ele, pressões de bombeamento no poço e a taxa de dissolução da rocha.

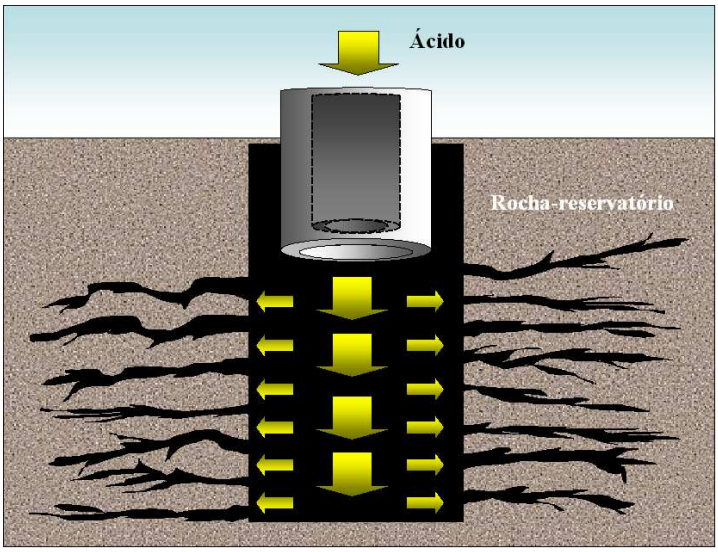


Figura 2.1 Acidificação da rocha-reservatório

Imediatamente após a acidificação, o fluido ácido reagido (ácido de retorno ou ácido gasto) deve ser removido da formação, pois pode ocorrer o surgimento de precipitados insolúveis, entupindo os poros da formação, comprometendo, assim, a produtividade do poço.

Williams (1979) e Muecke (1982) mencionam que são vários os tratamentos em função dos diferentes tipos de rochas matrizes, ocorrendo, na maioria dos casos, em formações dolomíticas ($CaCO_3$. $MgCO_3$), calcárias ($CaCO_3$) ou da combinação destas com as silicosas tipo argilosas ($Na_2O.Fe_2O_3.K_2O.Al_2O_3.SiO_2$), assim como nas formações de quartzo (SiO_2).

Na realização destes tratamentos, segundo Schechter (1992), utiliza-se o ácido

clorídrico 15-28 % p/v, para formações carbonáticas e dolomíticas; para formações silicosas do tipo argilosas, o *Mud Acid Regular* (12 % p/v de HCl + 3 % p/v HF) é empregado. As temperaturas de fundo de poço, segundo Ke (2004), podem ser superiores a 200° C.

As reações dos ácidos, segundo Williams (1979) e Muecke (1982), para os diferentes tratamentos matriciais são:

Rocha calcária

$$CaCO_{3(s)} + 2HCl \rightleftharpoons CaCl_{2(s)} + CO_2\uparrow + H_2O \quad \text{(R. 2.1)}$$

$$CaCO_{3(s)} + 2HF \rightleftharpoons CaF_{2(s)} + CO_2\uparrow + H_2O \quad \text{(R. 2.2)}$$

Rocha dolomítica

$$MgCO_3 . CaCO_{3(s)} + 4HCl \rightleftharpoons MgCl_2 + CaCl_{2(s)} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O \quad \text{(R. 2.3)}$$

$$MgCO_3 . CaCO_{3(s)} + 4HF \rightleftharpoons MgF_2 + CaF_{2(s)} + 2CO_2 + 2H_2O\uparrow \quad \text{(R. 2.4)}$$

Rochas silicosas

$$SiO_{2(s)} + 4HF \rightleftharpoons SiF_4\uparrow + 2H_2O \quad \text{(R. 2.5)}$$

$$SiF_4 + 2HF_{(aq.)} \rightleftharpoons H_2SiF_{6(aq.)} \quad \text{(R. 2.6)}$$

$$Na_4SiO_{4(s)} + 8HF_{(aq.)} \rightleftharpoons SiF_4\uparrow + 4NaF + 4H_2O \quad \text{(R. 2.7)}$$

$$2NaF + SiF_4 \rightleftharpoons Na_2SiF_6 \quad \text{(R. 2.8)}$$

$$2HF + SiF_4 \rightleftharpoons H_2SiF_6 \quad \text{(R. 2.9)}$$

Outros tratamentos ácidos também são mencionados por Thomas (2001), Schechter (1992), envolvendo a utilização de pequeno volume de ácido ou mistura ácida

na limpeza de canhoneados (canais que fazem a comunicação do poço ao reservatório) obstruídos, limpeza e lavagem de colunas de perfuração e produção e na remoção de incrustações carbonáticas aderidas na superfície interna das tubulações.

2.2 O fenômeno da corrosão

Corrosão é o resultado destrutivo provocado pelo meio ambiente à materiais geralmente metálicos. O desenvolvimento desse fenômeno ocorre por reações químicas ou eletroquímicas associadas ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996).

Conforme citado por Riggs (1973), quando as superfícies metálicas são expostas às soluções aquosas eletroquímicas (sais, álcalis ou soluções ácidas), desenvolve-se a dupla camada elétrica (DCE) na interface entre o metal (eletrodo) e a solução (eletrólito). Segundo este autor, reações químicas ocorrem nesta interface dando início ao processo corrosivo. De acordo com Hunter (1986) a teoria de Gouy-Chapman explica que a DCE é constituída por duas regiões: a mais interna formada por contra-íons adsorvidos na superfície do eletrodo, os quais estão limitados pelo plano interno de Helmholtz (PIH). A outra região, chamada de camada difusa, cuja distribuição dos íons, segundo Israelavhvili (1992), é influenciada por forças elétricas e pela temperatura do meio. O plano no qual esta camada começa é chamado de plano externo de Helmholtz (PEH) ou Stern.

Em meio ácido o metal se comporta como mostrado na Figura 2.2, no qual duas reações eletroquímicas estão envolvidas: as reações que ocorrem no catodo (reações catódicas) e as que ocorrem no anodo (reações anódicas).

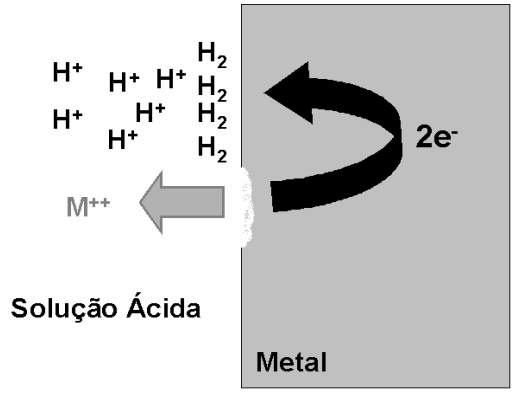


Figura 2.2 Processo corrosivo em um metal

Na reação catódica, os íons hidrogênio adsorvem na superfície do metal na região do catodo sendo reduzidos a átomos de hidrogênio, os quais se combinam formando hidrogênio gasoso para serem dessorvidos em seguida.

$$2\,H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2\,(g) \quad \text{(Reação catódica)} \qquad \text{(R. 2.7)}$$

A reação anódica (reação de oxidação) representa a dissolução do metal.

$$M^{o}_{(s)} \rightleftharpoons M^{++} + 2e^{-} \quad \text{(Reação anódica)} \qquad \text{(R. 2.8)}$$

O metal oxida-se formando, por exemplo, íons M^{++} solúveis nas soluções ácidas. Estas duas reações ocorrem simultaneamente e como conseqüência disto, os elétrons se deslocam das regiões anódicas para as regiões catódicas através do metal. O eletrólito (solução ácida) completa o circuito.

As velocidades destas reações tendem a se igualar, e o processo entra em equilíbrio, com um determinado E_o, chamado de potencial de equilíbrio.

Variando o potencial eletroquímico do metal (E), uma sobretensão (η) se

desenvolve, onde $\eta = E - E_o$. Com isto, o potencial eletroquímico inicial de um metal torna-se diferente do potencial de equilíbrio, alterando a densidade de corrente I_d (A/cm^2) e, desta forma, privilegiando uma das duas reações envolvidas. Se $\eta > 0$, induz-se a predominância da reação anódica, ocorrendo perda de elétrons, estabelecendo-se a polarização anódica. Entretanto, se $\eta < 0$, predomina a reação catódica com ganho de elétrons, estabelecendo-se a polarização catódica (JONES, 1996).

São várias as formas de ocorrência da corrosão, porém, neste trabalho a corrosão generalizada (uniforme), Figura 2.3, e por pite (puntiforme), Figura 2.4, são duas formas bastante comuns e que ocorrem com freqüência nas estruturas do poço durante a etapa de acidificação.

Figura 2.3 Corrosão uniforme.

Figura 2.4 Corrosão por pite.

Segundo Jones (1996), a corrosão generalizada ocorre com a remoção uniforme do metal ao longo de toda a sua superfície. Por outro lado, a corrosão por pite se desenvolve de forma localizada, profunda ou rasa. Ela ocorre normalmente em metais que desenvolvem películas protetoras, as quais sob a ação de certos meios agressivos, são destruídas de forma localizada, gerando corrosão intensa nas regiões desprotegidas.

Na acidificação, a temperatura e a quantidade de íons cloreto presentes no meio, são os parâmetros mais relevantes na formação da corrosão por pite (Oberndorfer, 1999).

2.3 Inibidores de corrosão

2.3.1. Definição

Gentil (1996) define inibidores de corrosão como substâncias ou mistura delas que, quando adicionadas ao meio corrosivo em concentrações adequadas, reduzem, cessam ou evitam as reações do metal com o meio corrosivo. Schechter (1992), cita que os inibidores disponíveis no mercado são geralmente misturas complexas de compostos orgânicos, pois as misturas de moléculas orgânicas podem ser mais efetivas do que o uso de apenas uma.

A inibição à corrosão representa uma medida contra o ataque do meio corrosivo à superfície metálica, por isso, várias substâncias que possuam as características de inibição vêm sendo empregadas há pelo menos três décadas. Entretanto, à medida que novos materiais metálicos são desenvolvidos ou os já existentes são aprimorados, há necessidade do desenvolvimento de novos inibidores de corrosão. De uma forma geral, os inibidores de corrosão podem ser empregados nos meios formados por eletrólitos ácidos, neutros ou básicos.

As substâncias orgânicas pertencentes à classe dos inibidores por adsorção, possuem grupos fortemente polares dando lugar à formação de películas de adsorção na superfície metálica.

A efetividade dos inibidores pode ser caracterizada por diversas maneiras, dentre elas, os seguintes conceitos: o tamanho da molécula orgânica, a aromaticidade e/ou

conjugação das ligações, o comprimento da cadeia orgânica, a força de ligação ao metal (substrato), o tipo e número de átomos ou grupos ligados à molécula e a capacidade de formação de uma camada compacta. Segundo Riggs (1970), embora todas estas características devam ser consideradas para o bom desempenho do inibidor, a mais importante é a solubilidade do inibidor para que, em concentrações muito baixas, possa atuar de forma satisfatória sobre a superfície.

Faber (1997) menciona que, durante o processo de acidificação, o tempo de contato do ácido fresco com a rocha – reservatório é da ordem de algumas horas. Por isso, é necessário o emprego da concentração adequada do inibidor de corrosão, a fim de garantir que ele possa ser efetivo na proteção do metal ao ataque tanto do ácido não reagido (ácido injetado) quanto do ácido de retorno (reagido com a formação).

2.3.2.Classificação

Os inibidores de corrosão, conforme Sastri (1996), podem ser classificados em dois grupos: os inorgânicos e os orgânicos.

Os primeiros inibidores para ácidos eram os inorgânicos e atuavam no sentido de inibir a formação e liberação de hidrogênio molecular na superfície das regiões catódicas. Sais, como por exemplo, de bismuto, antimônio, arsênio e estanho, que são bastante solúveis em meio ácido diluído, formam uma película compacta do metal inibidor na superfície do metal, evitando a liberação de hidrogênio, promovendo, desta forma, a desaceleração da cinética dos processos eletroquímicos nas regiões catódicas e anódicas (GARDNER, 1973).

O arsênio, apesar de ser utilizado em qualquer faixa de temperatura e apresentar baixo custo, possui elevada toxidez (gera o gás arsina quando o ácido ataca a superfície

do metal na presença do arsênio) e sozinho não consegue controlar a formação de corrosão por pite, somente associado com uma base orgânica (CIZEK, 1994 e EVANS, 1948). Apresenta-se sob a forma de ácido arsênico ($H_3As_3O_4$), trióxido de arsênio (As_2O_3) e arseniato de sais de metais alcalinos.

Os inibidores de corrosão, segundo definição dada por Evans (1967) e também aceita pela National Association Corrosion Engineers - NACE, podem ser divididos em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção, conforme mostrados Figura 2.5.

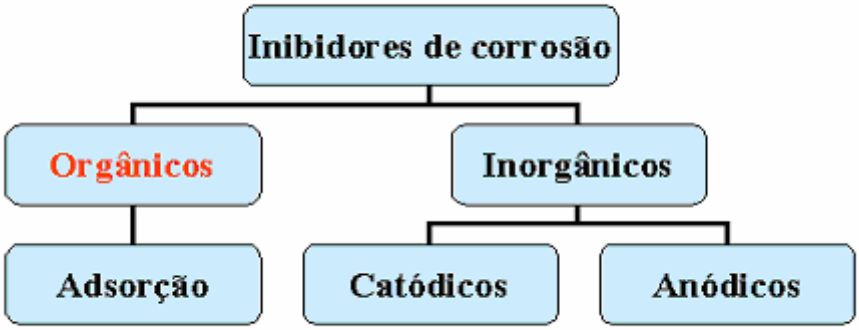


Figura 2.5 Classificação dos inibidores de corrosão.

Os inibidores anódicos, como mostrado na Figura 2.1, formam uma película de óxido estabelecendo-se nas regiões onde os cátions são formados, ou seja, nas regiões anódicas, reprimidindo a dissolução do metal (reações de oxidação). Ânions redutores, como por exemplo, NO_2^- (nitrito) e $CrO_4^=$ (cromato), destacam-se como estimuladores de algum produto de corrosão, formando uma camada macroscópica (WEST,1970).

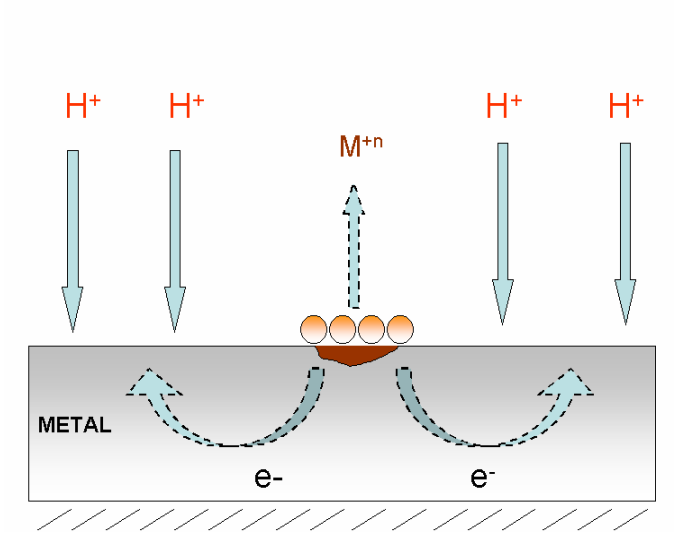


Figura 2.6 Barreira na superfície anódica (adaptado de Nathan, 1993).

Os inibidores catódicos, mostrado na Figura 2.7, diminuem ou impedem as reações catódicas das espécies que são potencialmente capazes de se reduzirem. Estes inibidores produzem reações na superfície do metal gerando um produto de corrosão que, por sua vez, dá origem a compostos insolúveis. Estes compostos insolúveis formam um filme impermeável na área catódica e, desta forma, bloqueiam a difusão do oxigênio ou a redução do cátion hidrogênio e a condução de elétrons no metal, impedindo a reação catódica. Inibidores catódicos, tais como: bicarbonatos, silicatos, polifosfatos, produzem um filme semelhante a um gel estável, isolando de forma efetiva, o metal do meio.

A principal diferença entre os inibidores anódicos e catódicos reside na influência que cada um exerce sobre o potencial de corrosão do metal. Se a inibição ocorre no processo anódico, o potencial é deslocado para valores mais positivos. Porém, se o inibidor é catódico, o potencial é deslocado para valores mais negativos.

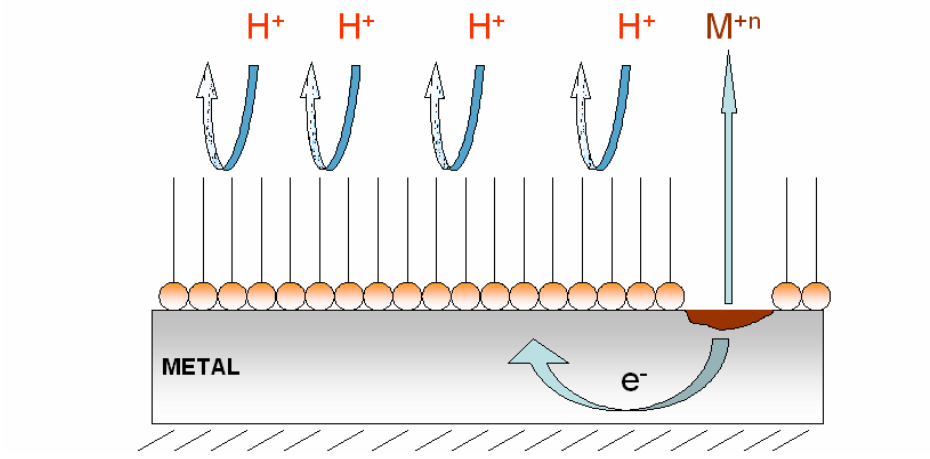


Figura 2.7 Barreira na superfície catódica (adaptado de Nathan, 1993).

Os inibidores por adsorção diminuem as reações eletroquímicas envolvidas no processo corrosivo do metal (eletrodo), retardando tanto as reações anódicas de dissolução do metal como as catódicas das espécies presentes no meio corrosivo (GENTIL, 1996). Estas formas de atuação podem evitar o ataque do meio, pela adsorção e formação de um filme na superfície do metal, como mostrado na Figura 2.8.

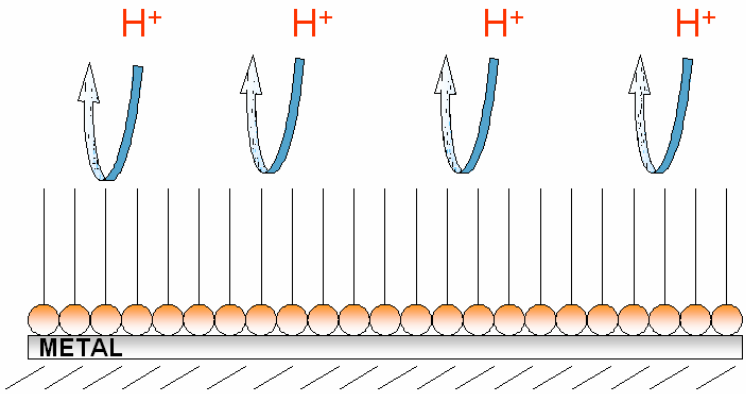


Figura 2.8 Atuação do inibidor de adsorção. (adaptado de Nathan, 1993).

Nesta pesquisa maior atenção foi dada aos inibidores orgânicos (inibidores de adsorção), uma vez que atualmente, conforme mencionado por Faber (1997) são os mais empregados na etapa de acidificação.

2.3.3.Inibidores por adsorção

Estes inibidores pertencem a uma categoria muito ampla de substâncias, cuja característica principal é o de serem adsorvidos na superfície do metal e, assim, reduzir o processo corrosivo. Fazem parte desta categoria substâncias orgânicas com grupos fortemente polares. Diversos compostos orgânicos são capazes de proteger os metais em meio ácido, básico ou neutro. Tais compostos têm a capacidade de formar um filme, a partir da adsorção de suas moléculas sobre a superfície metálica, desenvolvendo, desta forma, uma barreira física nas regiões anódicas do metal ou sobre toda a superfície do metal (MANSFELD, 1987).

Os compostos orgânicos de adsorção, cuja atuação é mais efetiva na proteção do ferro e suas ligas, são os compostos acetilênicos, aromáticos, alifáticos, heterocíclicos contendo enxofre, nitrogênio, fósforo ou oxigênio, além de aldeídos (ROZENFELD,1981, MANSFELD, 1987 e WEST, 1970).

Imediatamente após o contato do metal com o meio ácido (eletrólito), geralmente é assumido que a primeira fase do mecanismo de ação é a ocorrência do processo de adsorção das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo (metal). Este processo é influenciado pela agressividade do meio, pela natureza e carga da superfície metálica e estrutura química do inibidor orgânico (EL ACHOURI *et al.*, 2001 e CRUZ *et al.*, 2004).

A adsorção física e a quimissorção representam as duas principais interações entre o inibidor orgânico e a superfície do metal. Além disto, na adsorção de inibidores orgânicos estão envolvidas moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo em contato com o eletrólito (BOCKRIS AND SWINKELS, 1964), por isso, a adsorção de um composto orgânico na interface eletrodo / eletrólito ocorre simultaneamente com a

etapa de dessorção da água:

$$\text{Inibidor orgânico}_{(sol)} + nH_2O_{(ads)} \Longleftrightarrow \text{Inibidor orgânico}_{(ads)} + nH_2O_{(sol)}$$

(Reproduzido de Bockris and Swinkels,1964)

Várias interações entre o metal, composto orgânico e a água influenciam na adsorção em solução aquosa. Nesta etapa, dois ciclos termodinâmicos devem ser considerados: um para adsorção da molécula do inibidor e outro para a dessorção da molécula de água. Podem ocorrer também interações laterais entre as moléculas adsorvidas, dependendo da disposição delas sobre a superfície metálica. A adsorção de moléculas do composto orgânico ocorre porque a interação energética entre o inibidor e a superfície metálica é superior à interação entre as moléculas da água e a superfície metálica (MANSFELD, 1987; BOCKRIS e SWINKELS, 1964).

As forças de ligação que envolvem as moléculas a serem adsorvidas levam a diferenciar este fenômeno em adsorção física e química. Na adsorção química ocorre a formação de ligações químicas com rearranjo dos elétrons do adsorbato, o qual interage com a superfície do adsorvente, enquanto que na adsorção física são verificadas forças eletrostáticas como as de van der Waals, interação molecular envolvendo dipolos permanentes, dipolos induzidos ou atração quadrupolar (COULSON e RICHARDSON, 1979).

Durante a adsorção observa-se a ocorrência seqüencial de adsorção física (em baixa temperatura) e a química (com o aumento da temperatura), sendo que, em certas temperaturas, os dois processos podem ocorrer simultaneamente. Na adsorção química ocorre a formação de uma monocamada molecular, enquanto que na física verifica-se a

formação de mais de uma camada molecular, chamada de camada multimolecular (GOMIDE, 1988).

A adsorção física ocorre pela interação entre os íons do inibidor orgânico e a superfície do metal eletricamente carregada. A carga de superfície do metal ou sobretensão (η) surge por efeito do campo elétrico no plano externo de Helmholtz (PHE) da dupla camada elétrica na interface metal / solução. A relação entre os potenciais de corrosão (E_{corr}) e de equilíbrio (E_o) podem definir esta carga de superfície. Segundo ele, a adsorção dos cátions é favorecida quando a diferença entre estes dois potenciais é negativa ($\eta < 0$). Contudo, se esta diferença é positiva ($\eta > 0$), a adsorção dos ânions é favorecida (MANSFELD, 1987).

Com relação ao processo de inibição da corrosão, se uma solução com inibidor possui ânions que podem ser adsorvidos sob a forma de íons haletos, esta adsorção ocorre na superfície do metal formando espécies solúveis (espécies intermediárias). A efetividade do inibidor de corrosão aumenta com adição dos íons haletos (Cl^-, Br^- e I^-). Estes íons haletos (ânions) adsorvem na superfície metálica pelo desenvolvimento de dipolos orientados, aumentando a adsorção dos cátions orgânicos do inibidor sobre estes dipolos. Assim, obtém-se um efeito sinérgico na inibição da corrosão proporcionado pela presença dos ânions e cátions do inibidor (RAWAT,1970, ZUCCHI, 1992 e ROZENFELD, 1981).

A adsorção dos cátions aumenta devido à superfície carregada negativamente na presença de íons haletos. Desta forma, a força eletrostática de atração dos cátions, que são presos na superfície do metal, é aumentada por esta superfície carregada. Este efeito pode explicar a elevada eficiência de inibição de diversos inibidores orgânicos em solução de HCl, quando comparados àqueles em solução de H_2SO_4 (MEAKINS, 1967,

DAMASKIN, 1971, FOUDA, 2006 e AI, 2006).

Na adsorção eletrostática (adsorção física) considera-se os seguintes parâmetros relativos à estrutura química do inibidor: comprimento e natureza da cadeia carbônica e posição dos anéis aromáticos substituintes que influenciam a carga elétrica dos íons orgânicos, visto que esses fatores poderiam alterar o grau de inibição (MANSFELD, 1987). Por exemplo, efetividade dos iodetos de n-alquil quaternário de amônio aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica. Este efeito, segundo o autor, está relacionado às forças de Van der Waals entre os cátions orgânicos eletrostaticamente adsorvidos aos íons iodetos, inicialmente adsorvidos sobre a superfície do ferro (SCHWEINSBERG, 1988).

Segundo Bentiss *et al.* (2000), quando os inibidores atuam via processo de adsorção química sobre a superfície metálica, duas formas de atuação podem ser consideradas: a interação entre os pares de elétrons livres dos átomos de enxofre e nitrogênio e dos elétrons π das duplas ligações dos anéis aromáticos com os orbitais *d* vazios do átomo do ferro e na forma de espécies protonadas com os ânions adsorvidos. A eficiência de um novo derivado dos triazóis, como por exemplo, 3, 5 - bis (4 - metiltiofenil) – 4 H -1, 2, 4 - triazol (4 - MTHT) foi pesquisada por estes autores na inibição da corrosão do aço carbono comum em HCl 1 M e H_2SO_4 0,5 M, cujos resultados revelaram que esta molécula tem maior efetividade frente ao HCl. Desta forma, foi constatado que os compostos derivados dos triazóis são excelentes na redução da taxa de corrosão do aço doce e cobre em meio ácido.

2.3.4. Ação dos inibidores em meio ácido

Soluções aquosas ácidas são os meios mais corrosivos. A inibição da corrosão dos aços-carbono e dos aços inoxidáveis em meio ácido por compostos orgânicos, tem sido amplamente estudada por vários pesquisadores, como por exemplo, TRABANELLI (1985, 1988, 1989), WALKER (1986), VALDES (1993, 1995), LARABI (2005) e TEBBJI (2005). Segundo os autores, a ação do inibidor ocorre pela adsorção de moléculas e íons na superfície metálica.

MANSFELD (1987) considera quatro mecanismos de ação dos inibidores orgânicos em meio ácido:

- Modificações na interface metal / solução: o desenvolvimento da dupla camada elétrica (DCE) originada de uma interação na interface metal / solução, causada pela adsorção eletrostática de espécies ionizadas.

- Formação de uma película protetora: os compostos com cadeia carbônica muito extensa adsorvem na superfície metálica formando multicamadas, as quais independem das forças atrativas entre as moléculas do inibidor e o metal. Nestas camadas, formadoras da barreira física, predominam forças de atração entre as cadeias, interações dos elétrons π ou ligações de quimissorção, dificultando o processo difusivo de íons e impedindo o contato entre solução / superfície metálica.

- Redução da reatividade do metal: na quimissorção, ocorrem forças de ligação fortes, proporcionando elevada efetividade na inibição, não sendo necessário, portanto, que o inibidor adsorva sobre toda área do metal para impedir o ataque corrosivo. Este mecanismo leva em conta a adsorção das moléculas do inibidor sobre os sítios ativos do metal, reduzindo a velocidade das reações eletroquímicas nas regiões anódicas e /ou

catódicas. Contudo, este tipo de ação protetora não altera o mecanismo das reações eletroquímicas envolvidas na interface metal /solução.

- Formação de espécies intermediárias que adsorvem na superfície metálica: estes produtos intermediários surgem com as reações ocorridas no anodo e catodo, podendo participar da formação de complexos que tendem a aumentar ou retardar a cinética do processo corrosivo.

Na acidificação de poços de petróleo, foram observados diversos elementos que efetivamente alteram a forma de atuação dos inibidores de corrosão (MAINIER, 2003):

- A taxa de corrosão de um material geralmente diminui com aumento da concentração do inibidor e sempre aumenta com a concentração do ácido;
- Vazões crescentes de fluido ácido injetado nos poços prejudicam o processo de adsorção das moléculas inibidoras deixando a superfície do metal susceptível ao ataque ácido;
- O aumento ou diminuição da taxa de corrosão, da fração da área de superfície do metal coberta pelo inibidor;
- O crescimento de reações secundárias e rearranjo ou decomposição molecular do inibidor são afetados pela temperatura.
- A penetrabilidade do ácido na rocha reservatório, nos materiais de revestimento do poço e nas tubulações é favorecida pelo aumento da pressão. Entretanto, não tem sido observado que este aumento de pressão prejudique, significativamente, a adsorção das moléculas inibidoras.

2.3.5. Composição química dos inibidores

Os requisitos necessários em uma matéria ativa presente na formulação de um inibidor comercial efetivo (FABER, 1997).

- A capacidade de desenvolver uma película protetora adsorvida na superfície metálica.

- A presença de longas cadeias de hidrocarbonetos (com características hidrofóbicas) ligadas a grupos polares que possuam elevada afinidade com a superfície metálica.

Outras funções em um inibidor comercial (MAINIER, 2003), são:

- Dispersar ou impedir o contato das moléculas de água com a superfície do metal;

- Dispersar os precipitados insolúveis resultantes do ataque ácido à formação rochosa;

- Atuar como solvente para solubilização destas substâncias no meio ácido.

Devido à dificuldade de combinar todas estas características em apenas uma molécula, os inibidores comerciais são geralmente formados por várias substâncias.

Conforme EL ACHOURI *et al.* (1995) e VASUDEVAN *et al.* (1995), a presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na estrutura molecular de um inibidor de corrosão, favorece a adsorção na superfície do eletrodo.

Burke (1987) em seus estudos, relata os resultados satisfatórios obtidos com a ação dos diversos inibidores à base de compostos acetilênicos, na proteção dos aços 13Cr e 25Cr em HCl 15 - 28 % p/v a 60 ^{o}C.

Cizek (1994) reporta que atualmente existem dois grupos de inibidores de corrosão: os de baixa temperatura (<104 ^{o}C) e os de alta temperatura (≥177 ^{o}C). Os

inibidores de baixa temperatura são constituídos basicamente de compostos orgânicos nitrogenados, compostos de enxofre, acetilênicos, aldeídos, cetonas, álcoois e surfatantes. A composição dos inibidores de corrosão para altas temperaturas é semelhante aos de baixa temperatura com intensificadores adicionados.

Os intensificadores de inibição podem ser incorporados ao inibidor de corrosão ou adicionados diretamente ao ácido. Quando um intensificador é adicionado ao inibidor de corrosão, como por exemplo, o ácido fórmico, o desempenho do inibidor de corrosão tende a aumentar (FABER, 1997).

A mistura de quinolina, álcool acetilênico e um surfatante é eficiente na faixa de temperatura de 93 ^{o}C-104 ^{o}C. Porém, se a esta mesma formulação for adicionado o ácido fórmico, a faixa de temperatura de atuação é alterada para 104 ^{o}C –177 ^{o}C.

Walker (1985) faz referência em sua patente ao uso de antimônio em uma mistura com álcool acetilênico, composto de amônio quaternário e um hidorcarboneto aromático, como intensificador de inibição em poços de petróleo na faixa de 65,6^{o}C – 260 ^{o}C.

Para a dispersão das moléculas dos inibidores são empregados os surfatantes (tensoativos), que evitam a formação de emulsões e permitem a redução do tempo de molhabilidade, por exemplo, de uma amina na superfície metálica da tubulação e deposição do complexo composto metálico / composto de sal quaternário (BORWANKAR, 1986 e GROWCOCK, 1987),.

Alguns produtos são adicionados para melhorar o desempenho do filme adsorvido na superfície metálica, tais como, os ácidos graxos (os obtidos a partir de gorduras vegetais e animais como óleo de coco e sebo são os mais usados). Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são adicionados com a finalidade solubilizar ou

dispersar as moléculas do inibidor de corrosão em água, e os desemulsificantes, para evitar a formação de emulsões estáveis, evitando assim problemas operacionais (DONHAM, 1998).

Os agentes complementares incluem os glicóis, ésteres de glicóis, álcoois, ésteres e cetonas. Eles são selecionados para formar uma solução estável de aminas, por exemplo, com outros aditivos e ter o grau adequado de dispersibilidade ou solubilidadade em água ou salmoura.

2.3 Aços usados nas estruturas dos poços de petróleo

2.3.6. Aços-carbono

O aço-carbono é definido como uma liga de ferro-carbono contendo normalmente de 0,008 % p/v até aproximadamente 2 % p/v de carbono, como também pequenas quantidades de outros elementos (chamados de elementos residuais), tais como: enxofre, silício, manganês, alumínio, fósforo e cobre, originados do processo de fabricação (CHIAVERINI, 1965).

Como o carbono se apresenta em quantidade bastante superior aos outros elementos, ele exerce forte influência nas propriedades físicas do aço tornando-se necessário a descrição do seu teor na identificação.

Os aços são classificados (Tabela 1) segundo o teor de carbono (VAN VLACK, 1984 e BRESSIANI, 1986).

Tabela 2.1 Composição dos aços.

% p/p de Carbono	Tipo de aço
Inferior a 0,15	Aço doce
0,15 – 0,30	Aço de baixo carbono
0,30 – 0,50	Aço médio carbono
Acima de 0,50	Aço de alto carbono

2.4.1.Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são basicamente ligas de Fe-Cr com teores de cromo entre 12 % p/v - 26 % p/v possuindo a capacidade de formar uma película passivadora de óxidos e hidróxidos de cromo na superfície do metal, quando expostos a um determinado meio agressivo. Uma vez que a passivação destes materiais é função da película formada, a sua resistência à corrosão é maior com o aumento da quantidade de cromo. Estes materiais são chamados de aços inoxidáveis e a película formada é aderente, insolúvel, impermeável e auto-regenerativa quando exposta em meios agressivos usuais. Estes aços possuem também até 22 % p/v de níquel e pequenas quantidades de outros metais (molibdênio, níquel e nitrogênio) que atuam como elemento de liga, aumentando ainda mais a resistência à corrosão. O grau de inoxibilidade do aço depende da estabilidade da película formada, que tem espessura média de 0,02 μm (Telles, 2003).

Os aços inoxidáveis se dividem em três grupos de acordo com a microestrutura básica formada: aços inoxidáveis austeníticos (ligas de Fe-Cr-Ni não endurecível , os ferríticos (ligas de Fe-Cr não endurecível), martensíticos (ligas de Fe-Cr endurecível) e austeno-ferríticos (duplex) (SOLOMON, 1982 e POTGIETER, 1991).

Alguns elementos de liga como níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio, são estabilizadores da fase austenita (estrutura cúbica de faces centradas) e outros elementos como cromo, silício e molibdênio, atuam como estabilizadores da fase ferrita (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado). Portanto, a adição de elementos visando aumentar a resistência à corrosão proporciona a estabilização de uma ou outra fase, gerando comportamentos diferentes (SOLOMON, 1982).

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

Na elaboração do estado da arte foi realizado um levantamento bibliográfico baseado nas seguintes fontes de informação: Chemical Abstracts, Society of Petroleum Engineers (http://www.speonline.org), Science Direct (http://www.sciencedirect.com), Web of Science® e o Banco de Patentes Internacionais do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (http://www.inpi.gov.br). As palavras – chaves utilizadas no levantamento do estado da arte foram: inhibitors, corrosion inhibitors, acidizing, oil well acidizing e steel corrosion.

3.1. Estrutura química do inibidor no processo de inibição

Vários trabalhos relatam a relação entre o efeito de ambos o átomo substituinte na molécula e a estrutura molecular do composto orgânico com sua eficiência de inibição. Compostos orgânicos com átomos nitrogênio (aminas alifáticas e aromáticas, sais quaternários de amônio), enxofre (tiouréia e seus derivados), oxigênio (aldeídos e ácidos orgânicos) são empregados pela capacidade de inibição da corrosão na proteção do ferro e aço em meio ácido. Outros compostos com múltiplas ligações na estrutura química também são usados, tais como os compostos acetilênicos. Trabanelli (1988), Branzoi (2000) e Free (2002) usaram sais quaternários de amônio na proteção do ferro e do aço em meio ácido.

De acordo com a consulta realizada no MERCK Index (1983), os inibidores solúveis em água, tais como, os cloretos quaternários de amônia são geralmente fornecidos como soluções em álcoois hidratados. Os sais quaternários de amônio são compostos muito reativos, em geral, eles se dissociam em solução e são sensíveis ao calor. Os hidróxidos quaternários de amônio se decompõem muito mais facilmente que os haletos quaternários de amônio.

Os sais quaternários de amônio também apresentam a importante propriedade de serem biocidas, tendo então, na prática, dupla função: inibidor de corrosão e biocida. Esses sais são eletrólitos coloidais ativos que formam agregados em solução. Tais agregados ou micelas são formados como resultado da natureza hidrofílica do grupo amônio juntamente com a natureza hidrofóbica da cadeia carbônica (cadeia alquídica). Free (2002) cita que as micelas são constituídas de agregados esféricos de moléculas surfatantes nas quais as cadeias de hidrocarbonetos hidrofóbicos estão voltados para o interior da esfera e os grupos polares (hidrofílicos) orientados para o lado da solução. O autor explica que a concentração do surfatante na qual começa a formação da micela é chamada concentração micelar crítica (CMC) que representa a medida da tendência das moléculas do composto deixar a solução para a formação da micela. Concentrações acima da CMC conduzem a formação de micelas e o desenvolvimento de multicamadas de moléculas do composto sobre a superfície metálica.

A carga positiva da molécula é a principal razão do uso dos sais quaternários de amônio como inibidores de corrosão, em razão de grande parte das superfícies metálicas serem carregadas negativamente. As soluções ou emulsões, contendo esses agentes catiônicos que são adsorvidos pelas superfícies carregadas negativamente, formam um bloqueio e protegem o metal de um possível processo de corrosão pela formação de

camadas de moléculas sobre a superfície metálica.

As aminas primárias e secundárias também possuem parte de sua estrutura química solúvel em óleo (hidrofóbica) e outra parte polar (hidrofílica). Como parte da molécula destes inibidores de corrosão é hidrofílica, elas são denominadas de semi-polares. Os grupos amínicos adsorvem-se sobre o metal e a parte da molécula dos hidrocarbonetos formam um filme repelente à água. Por causa da forma molecular, estes compostos atuam como tensoativos e podem estabilizar emulsões de óleo em água.

A extensão da quimissorção depende da força de ligação metal-amina e também da solubilidade da amina. A quimissorção é reversível dependendo do sistema específico considerado. Zucchi (1989) em sua pesquisa, avaliou formulações envolvendo misturas com produto de condensação de aminas aromáticas com aldeídos na proteção do aço 22Cr duplex em 20 % p/v e 28 % p/v HCl a 90°C. Neste trabalho o autor enfatiza a influência da amina nas formulações testadas visando o controle da taxa de corrosão deste aço. Segundo o autor, a presença dos átomos de fósforo e enxofre associadas às aminas, melhoram a adsorção delas na superfície metálica.

A efetividade de proteção dos compostos contendo enxofre, segundo Donnelly (1974), é superior aos compostos contendo nitrogênio. A polarizabilidade do enxofre é maior, possuindo menor eletronegatividade do que o nitrogênio. Além disso, o átomo de enxofre tem dois pares de elétrons disponíveis para a ligação dativa, enquanto o nitrogênio apenas um. Portanto, os compostos de enxofre são mais fortemente quimissorvidos do que os compostos de nitrogênio.

Quraishi (2001) pesquisou o uso de três aminas, derivadas dos oxidiazóis na proteção do aço carbono N-80 e do aço doce em HCl 15 % p/v a 105°C. Estes compostos exibiram 94 % de eficiência na proteção do aço N-80 e 72 % para o aço

doce. Foi verificado que a presença de pares de elétrons desemparelhados nos átomos de nitrogênio e enxofre e elétrons π ao longo da cadeia heterocíclica favorecem a adsorção da molécula sobre a superfície metálica. As interações entre as cadeias longas de átomos de carbono (interações de van der Waals) facilitam a formação de uma camada compacta de filme do inibidor sobre o metal.

Lagrenée *et al*. (2002) evidenciaram a capacidade de inibição da corrosão do aço doce em HCl 1 M, usando derivados dos oxidiazóis. A eficiência destes compostos é explicada em termos de densidade eletrônica dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Os autores compararam a eficiência de inibição entre 2, 5 – bis (4 - nitrofenil) -1, 3, 4 - oxidiazol (PNOX) e o 2, 5 – bis (4 - aminofenil) -1, 3, 4 - oxidiazol (PAOX), cujos resultados mostraram que o PAOX é mais efetivo. O PNOX, ao contrário, acelera o processo corrosivo.

Bentiss *et al.* (2002) estudaram os derivados de oxidiazóis na proteção do aço doce em soluções aquosas de HCl 1M e H_2SO_4 0,5 M, na faixa de temperatura e 25°C - 60°C. Este trabalho possibilitou comprovar que dentre os três inibidores testados, o 2, 5-bis (2 –metoxifenil)-1, 3, 4 – oxidiazol, conhecido como (2 – MOX), apresentou-se ser o mais efetivo em HCl 1 M do que em H_2SO_4 0,5 M. Os autores interpretaram a atuação do 2-MOX pela adsorção das moléculas do composto sobre a superfície do aço e que aumenta com a temperatura, provocando a diminuição da energia de ativação da corrosão. Este processo de adsorção é explicado em termos de densidade eletrônica nas moléculas neutras e pela forma catiônica dessas moléculas altamente estabilizadas por pontes de hidrogênio.

Outra possibilidade citada anteriormente por Hackerman (1966) é a interação dos oxidiazóis com os íons cloretos ou sulfatos já adsorvidos na superfície do metal.

Mann (1936), já havia afirmado que estes compostos como têm estruturas heterocíclicas com átomos de nitrogênio, podem adsorver no metal por interações eletrostáticas entre a carga positiva do nitrogênio e a carga negativa da superfície metálica. Os oxidiazóis também possuem duplas ligações com elétrons π disponíveis. Conforme cita Fox (1980), os pares de elétrons disponíveis de cada nitrogênio, oxigênio e das duplas ligações da estrutura estudada interagem com o orbital *d* do átomo do ferro. Os autores também reportam a especial afinidade da molécula pesquisada com a superfície metálica, deslocando as moléculas da água da superfície do metal.

Raicheva *et al.* (1993), em um trabalho bastante abrangente, sintetizaram e testaram diversos compostos orgânicos, tais como: aminas, compostos heterocíclicos contendo átomos de nitrogênio e enxofre, na inibição da atividade corrosiva do ferro e aço nos meios neutro (Na_2SO_4 0,5 M) e ácido (HCl 1M). Estes autores, assim como Kelley (1983), consideram que a forma da estrutura química da molécula (comprimento da cadeia, grau de ramificação, número e tipo de substituintes da molécula, densidade eletrônica dos átomos e das ligações químicas) está diretamente relacionada com a atividade inibitória que envolve os processos de adsorção e formação da película inibidora sobre a superfície metálica.

Trabanelli *et al.* (1985) investigaram a efetividade de compostos acetilênicos e compostos contendo átomos de enxofre e nitrogênio na inibição de aços com baixo teor de cromo e aço-carbono em HF 1,7 N a 60°C. Os autores reportaram que as substâncias orgânicas com maior efetividade na proteção desses aços são as que contêm átomo de enxofre na estrutura, possuindo pares de elétrons disponíveis, como por exemplo, a feniltiouréia e o dibenzilsulfóxido. Os compostos acetilênicos quando misturados às aminas apresenta um efeito sinérgico com alto desempenho, quando comparados aos

inibidores arsênicos. Estes compostos apresentam boas propriedades no tratamento do ferro e aço em altas temperaturas, além de serem mais eficientes em ácido clorídrico do que em ácido sulfúrico. A eficiência desses compostos, segundo Rozenfeld (1981), está baseada no tipo de heteroátomo presente na cadeia principal, no peso molecular e na posição da tripla ligação, sendo maior quanto mais próxima ela estiver da extremidade da cadeia. Seu mecanismo de atuação é por quimissorção, neutralizando as cargas positivas ou negativas da superfície do metal, formando uma película polimérica (oligomérica), monomolecular e aderente.

Lagrenée (2007) constatou o efeito inibitivo de um triazol substituído, o 3, 5 - difenil – 4 H - 1, 2 – 4 -triazol (DHT), na proteção do aço-carbono comum em solução de HCl 1 M a 30°C. Estudos mostraram que as moléculas de DHT bloqueiam os sítios ativos do metal, inibindo as reações anódicas e catódicas do processo corrosivo, pela formação de um filme quimissorvido na superfície do aço.

Pesquisando a imidazolina na inibição do aço carbono, Tan (1996) testou sua eficiência em solução de NaCl 3 % p/v saturada com CO_2, onde foi possível estudar o mecanismo de inibição e calcular a taxa de corrosão, permitindo confirmar a eficiência da imidazolina como um inibidor efetivo do CO_2, pela formação de um filme quimicamente ligado na superfície do metal. Este inibidor, segundo o autor, parece ser a combinação de quatro camadas, sendo a mais interna de maior densidade molecular, complexada com a superfície do metal. Existem ainda várias outras externas ligadas entre si, possivelmente com ligações cruzadas, onde a última camada apresenta a menor densidade molecular (menor resistência).

Os compostos de imidazolina também foram estudados experimentalmente por Zheng (1997), e teoricamente por Ning (1990) e Sastri (1996) na inibição da corrosão

do ferro.

Wang *et al.* (1997) utilizando métodos da química quântica, calcularam a energia de adsorção entre três moléculas diferentes de imidazolina e o átomo de ferro na predição de inibição do processo corrosivo possibilitando, desta forma, mostrar uma relação entre a estrutura química dessas moléculas e a eficiência de inibição.

Trabanelli (1988) relata a elevada efetividade da mistura do iodeto de potássio com um sal quaternário de amônio na proteção do aço 22Cr em HCl 20 % p/v a 90°C. O autor atribui este sinergismo à atuação surfatante do sal de amônio quaternário.

Neemla (1992) observou que, aumentando o comprimento da cadeia do grupamento alquila nos álcoois acetilênicos, ocorre um aumento no efeito de inibição ao ataque do HCl 15 % p/v nos aços - carbono J-55 e N-80. Também foram testados iodetos de sais quaternários de amônio que apresentaram desempenho superior ao álcool propargílico. Entretanto, a mistura dos iodetos de sais de amônio quaternário com o álcool propargílico exibiu um sinergismo na proteção destes aços em 110°C e 140°C.

O cloreto de benzil dimetil-n-hexadecilamônio também apresentou eficiência de inibição sobre o ferro puro, segundo Zvauya (1994), em meio de 3 % p/v de NaCl saturado com CO_2 a 60°C.

Nahle (2001) pesquisou o efeito da temperatura na taxa de corrosão de um aço carbono comum em HCl 1M, usando sete diferentes tipos de sais quaternários de amônio: brometos de tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio, tetrabutilamônio, tetrapentilamônio, tetrahexilamônio, e tetraheptilamônio. Resultados mostraram que o tetraheptilamônio foi mais efetivo na inibição à corrosão, ou seja, o sal quaternário com maior a cadeia hidrofóbica.

Na inibição da corrosão do ferro em HCl 1M na faixa de temperatura de 20°C a

60°C, El Achouri *et al.* (2001), avaliaram três sais de amônio quaternários geminados (possuem dois grupos hidrofóbicos e dois hidrofílicos) das séries alkanediyl – α, ω – bis - (brometo de dimetilalquilamônio) cuja eficiência é diretamente proporcional à concentração desses surfatantes. Os autores constataram que as substâncias estudadas são bons inibidores catódicos, atuando na reação e formação do hidrogênio catódico sem modificar seu mecanismo. As moléculas destes sais quaternários de amônio adsorvem na superfície do ferro formando uma película protetora.

Branzoi *et al.* (2000) também pesquisaram quatro surfatantes: iodeto de tetradecil trimetil amônio (TTAI), brometo de tetradecil trimetil amônio (TTAB), brometo de hexadecil trimetil amônio (HTAB) e brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB), como inibidores de corrosão do ferro Armco em soluções aquosas de HCl 0,5 M. Segundo o estudo realizado, foi possível verificar que a ação inibidora destes compostos aumenta rapidamente quando usadas em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC). Este fato é atribuído à formação de um filme adsorvido na superfície do metal. A eficiência de proteção é aumentada quando são elevadas as concentrações e comprimento de cadeia alquídica da molécula e diminui quando a temperatura passa de 20°C para 60°C.

Aditivos podem ser adicionados aos inibidores de corrosão usados no processo de acidificação com o intuito de melhorar o desempenho, como é o caso da patente US 6117364 (2000) que exibe um inibidor formado pela combinação de cinamaldeído e um composto organo-sulfurado. A adição dessas substâncias confere uma eficiência superior ao inibidor formado apenas por cinamaldeído. Este resultado é atribuído ao efeito sinérgico entre estes dois compostos químicos. Em outra situação, o iodo (sob a forma de íons iodeto) adicionado a um inibidor, juntamente com surfatantes em um

solvente orgânico, melhora o desempenho, conforme descrito na patente US 5543388 (1993).

Brezinski (1999) revela em sua pesquisa a ocorrência do sinergismo entre o ácido fórmico e iodeto de potássio na proteção do aço inoxidável 13Cr, aços - carbono comuns N80 e L80 em HCl (15 % p/v, 20 % p/v e 28 % p/v) nas temperaturas de 135°C e 149°C.

Alguns aditivos são adicionados ou são substituídos por outros compostos químicos com menor toxicidade nas formulações dos inibidores de corrosão. Dois exemplos disso são as patentes US 0534621 (1994) e US 0593294 (1996); a primeira, com uma formulação pouco tóxica (isenta de antimônio) que trata do uso de aditivos para inibidores de corrosão formados por um composto de bismuto, sal de amônio quaternário e um surfatante; a segunda, que relata o uso de aminas terciárias substituindo as aminas primárias (mais tóxicas).

3.2. Fundamentos dos testes usados na avaliação do desempenho de inibidores de corrosão

O método de perda de massa, conforme cita Gardner (1973), representa uma forma de medição direta de corrosão, sendo largamente usada na avaliação do desempenho de inibidores de corrosão. Esta técnica é a mais usada e de mais baixo custo. Está baseada na perda de massa do metal durante um período de tempo. Neste tipo de ensaio são utilizados pequenos corpos de prova que podem possuir várias dimensões e formatos.

Walker (1985) avaliou, com o uso método de perda de massa, vários inibidores comerciais na proteção dos aços-carbono N80 e do aço inoxidável 13Cr em

HCl 12 % p/v – HF 3 % p/v, nas temperaturas variando de 150°C a 350°C.

A técnica de EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), cujo esquema está representado pela Figura 3.1, tem demonstrado ser bastante eficiente na avaliação do desempenho dos inibidores de corrosão. Ela fornece informações relacionadas ao mecanismo de formação e destruição do filme inibidor, representando uma ferramenta de grande utilidade no monitoramento dos inibidores de corrosão, com relação a sua permanência sobre a superfície metálica.

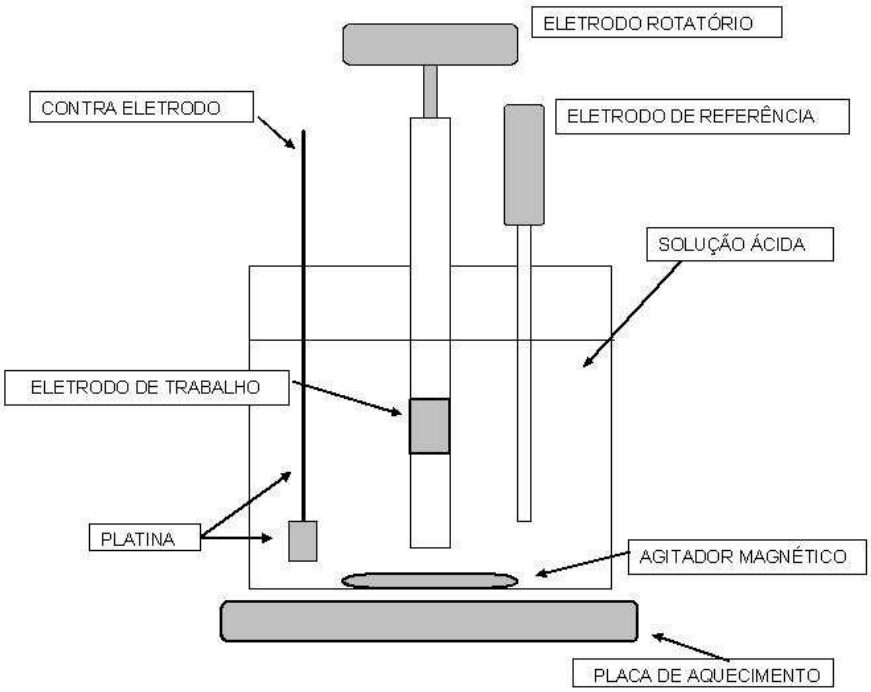


Figura 3.1 Esquema da célula impedância de eletroquímica.

Zvauya (1994) e Chen (1994) citam que a aplicação desta técnica no desenvolvimento de inibidores de corrosão para uso em poços de petróleo tem sido pouco relatada na literatura, embora muitos trabalhos têm mostrado sua aplicabilidade nesta área.

Neemla *et al.*(1992) realizaram estudos com o emprego das técnicas de

polarização eletroquímica e ensaios de perda de massa, visando definir um inibidor de corrosão para aplicação no processo de acidificação de poços de petróleo. No estudo da polarização eletroquímica ficou claro que a 35°C o aumento da cadeia do grupamento alquila (de C_3 a C_8) dos álcoois acetilênicos, aumenta a eficiência do inibidor nos aços carbono J-55 e N-80 em HCl 15 % p/v. Foram realizadas comparações com o uso de iodetos de amônio quaternário em relação ao álcool propargílico, onde ficou comprovada a eficiência superior do primeiro em relação ao segundo. Também foi observado pelo autor que a combinação destes dois compostos provoca um efeito sinérgico na inibição da corrosão, conforme constatado nos testes de autoclave a 140°C.

Com o propósito de esclarecer o mecanismo de formação, estabilização e destruição do filme de um inibidor comercial constituído de poliaminas, Altoé *et al.* (1996), utilizou as técnicas de EIS juntamente com o levantamento das curvas de polarização para avaliar o seu desempenho sob ação de solução de NaCl 1% p/v saturada com CO_2 e comparar com os resultados obtidos em água bidestilada também saturada com CO_2.

O uso da técnica de impedância eletroquímica permitiu Cassidy (1993) estudar a repassivação do aços inoxidáveis 13Cr e duplex 22Cr. Estes aços foram testados em soluções, tais como, salmoura, misturas de $NaNO_2$ e NaH_2PO_4, ácido clorídrico 15 % p/v gasto, ácido clorídrico 15 % p/v fresco com inibidores de corrosão comerciais a 60°C.

Srhiri *et al.* (1996), utilizando as técnicas de EIS e polarização eletroquímica, testaram alguns alquilimidazóis com diferentes comprimentos de cadeia e concentrações na inibição de corrosão em aço-carbono. A pesquisa fundamentou-se na avaliação destes compostos em solução de NaCl 3 % p/v (com agitação e aeração). Segundo os

autores, a eficiência máxima de corrosão foi obtida com cadeias de compostos com até 11 átomos de carbonos e baixas concentrações.

Mernari (1998) investigou e comprovou, com as técnicas de EIS e perda de massa, a eficiência de inibição de um novo grupo de inibidores (contendo nitrogênio e anéis aromáticos) sobre o aço doce em meio ácido (HCl 1M). No ano seguinte, com estes mesmos métodos de avaliação, Bentiss *et al.* (2000) estudaram, realizando testes de EIS, XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X, a perda de massa e curvas de polarização) pelos quais pôde investigar uma nova categoria de compostos orgânicos, os oxidiazóis, na inibição do HCl 1M e H_2SO_4 0,5 M. Foi constatado que para ambos os ácidos o inibidor proposto apresentou um bom desempenho, porém melhor na inibição do HCl e no mesmo ano, Bentiss *et al.* (2000) conseguiram comprovar a eficiência de inibição do HCl 1M (com o emprego das mesmas técnicas empregadas em seu último trabalho) sobre o aço doce pelo uso de um composto triazol. Lagrenée *et al.* (2001) pesquisaram a influência de dois oxidiazóis com relação à concentração na inibição do ácido clorídrico sobre o aço doce empregando as técnicas EIS, perda de massa e polarização eletroquímica. O autor constatou que neste caso um dos compostos acelera o processo corrosivo enquanto o outro, inibe com eficiência.

Com a utilização das técnicas de perda de massa e EIS, El Azhar *et al.* (2001) investigaram a ação inibidora de um tiodiazol (composto aromático contendo nitrogênio e enxofre), sob ação de HCl e H_2SO_4.

Trabanelli (1988) e Zucchi (1989), utilizaram as técnicas de perda de massa e polarização eletroquímica na avaliação de diversas misturas, em diversas proporções, composta por aldeídos, sais quaternários de amônio, compostos acetilênicos, aminas e um sal halogenado, na proteção de aços inoxidáveis e aços – carbono. Os testes foram

realizados em soluções de HCl 20 % p/v e 28 % p/v a 90°C.

Dois inibidores comerciais constituídos por aminas alifáticas e heterocíclicas, álcoois acetilênicos, surfatantes e um sal de cobre como intensificador de inibição, foram avaliados por Vicentini *et al.* (1987). Os autores relatam a avaliação destes inibidores com o uso das técnicas de perda de massa e polarização eletroquímica na proteção dos aços inoxidáveis e de baixa liga em HCl 28 % p/v a 130°C.

Capítulo 4

4.1. Materiais

4.1.1. Aços

Os testes têm o intuito de avaliar a capacidade inibidora dos compostos químicos na proteção dos diferentes aços comumente utilizados pela PETROBRAS nas tubulações e colunas de produção durante o processo de acidificação. Foram selecionados os aços-carbono comuns P110 e N-80 e os inoxidáveis 316, 13Cr e 22Cr, materiais que durante o processo de estimulação do poço ficam em contato com a formulação ácida.

A composição química destes aços está mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composição química dos aços (% p/p)

AÇOS	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
P110	0,13	0,67	0,001	-	-	-	-	1,0	-
N-80	0,028	1,48	0,015	0,015	0,17	-	-	0,2	0,1
316	0,08	2,00	0,045	0,03	1,00		10-14	16-18	2-3
13Cr	0,19	0,5	0,013	0,001	0,15	0,008	0,191	13,72	0,001
22Cr	0,024	1,16	0,027	0,003	0,63	0,075	4,84	23,91	3,02

C- Carbono **Mn** – Manganês **P**- Fósforo **S**- Enxofre **Si**- Silício **Cu**- Cobre **Ni**- Níquel **Cr**- Cromo **Mo**- Molibdênio

4.1.2. Matérias ativas pesquisadas

Nesta tese foram utilizadas matérias ativas a partir de informações obtidas na literatura e citadas na revisão bibliográfica. Estes compostos possuem características estruturais que teoricamente podem apresentar um potencial de inibição à corrosão. Para escolha foram considerados a forma da cadeia carbônica principal (ramificada, linear ou cíclica), o número de átomos de carbono e a presença de sítios ativos, que favorecem o processo de adsorção na superfície do metal, como por exemplo, átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, além de duplas ou triplas ligações entre carbonos.

Neste trabalho foram testados os seguintes compostos comerciais:

a) sal quaternário de amônio (SQA) fornecido pela Herga Indústrias Químicas LTDA;

b) amina (AM), composto acetilênico (CA), sal halogenado (SH), sais quaternários de amônio halogenado (SQAI) e (BSC), composto com enxofre / nitrogênio (CSN), derivado de piridina (DDP), aldeído (AD) fornecidos pela Sigma – Aldrich Co.;

c) composto sulfurado (CS) e Aldeído (ABP) fornecidos pela Merck S. A.

4.1.3. Preparação dos ácidos fresco e de retorno sintético

O HCl 15 % p/v foi preparado pela diluição do HCl (ρ = 1,19 g/cm^3) P.A. (pró-análise) em água destilada.

Para simular a formação de ácido de retorno ou gasto (ácido que resulta do ataque ácido à formação rochosa durante a operação de acidificação) seguiu-se o procedimento interno adotado pela PETROBRAS que consiste na exposição do ácido clorídrico com inibidor à mistura bentonita e sílica, em partes iguais, durante 24 horas (tempo suficiente para a formação do ácido de retorno) à temperatura ambiente. A

relação entre a mistura de minerais e ácido utilizada foi de 250g / L. Após este tempo, o ácido reagido foi separado da mistura de minerais por decantação sendo imediatamente usado nos ensaios de perda de massa. Neste trabalho, o maior interesse de uso foi dado ao ácido fresco, por representar uma condição mais crítica.

A Tabela 4.2 apresenta a composição química da argila ativada (bentonita) produzida pela Carboflex Produtos Químicos Ltda. e a Tabela 4.3 da sílica com mesh 325, fornecida pela MJundu – Mineração Jundu S.A.

Tabela 4.2 Composição química da bentonita

Componente	Concentração (% p/v)
SiO_2	60,70
Al_2O_3	14,00
Fe_2O_3	9,0
MgO	2,7
CaO	0,82
Na_2O	2,5
K_2O	0,3
Umidade	12-14

Tabela 4.3 Composição química da sílica

Componente	Concentração (% p/v)
SiO_2	>99,000
Fe_2O_3	<0,050
Al_2O_3	<0,250
TiO_2	<0,035
Umidade	0,070
Perda ao fogo	0,110

4.2. Métodos

Na avaliação e proposição de uma mistura de compostos orgânicos que apresentem efetividade na inibição do processo corrosivo dos materiais estudados, foram realizados ensaios de perda de massa. Este tipo de análise gravimétrica, considerada relativamente simples e confiável, tem sido bastante utilizado há vários anos por muitos pesquisadores no estudo de inibidores de corrosão.

Após a definição da formulação do inibidor efetivo pela técnica de perda de massa foram realizados ensaios eletroquímicos, tais como impedância eletroquímica e o levantamento das curvas de polarização.

4.2.1. Ensaio de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados baseados nos procedimento interno adotado pelo Cenpes / Petrobrás (Norma Contec N-2364). Foram utilizados corpos-de-prova dos aços em estudo com dimensões retangulares (20,0 mm x 8,0 mm x 5,0 mm) possuindo furo central de 3,0 mm, mostrado na Figura 4.1. De acordo com este procedimento, a decapagem mecânica após os ensaios deve estar em conformidade com a norma ASTM G1-03. Os corpos-de-prova foram polidos (para a retirada de imperfeições das peças provenientes do processo de usinagem) em uma politriz simples de mesa modelo APL 04 (marca Arotec), com lixa d'água de SiC, granulometria 400 (marca Norton T469). Logo em seguida são tratados com ultra-som (modelo USB 134 Fabricado por CTA do Brasil Ltda.) por 10 minutos. Em seguida foram lavados com acetona P.A. e rinsados com água destilada e por fim, secados com ar quente e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg. As peças foram tratadas instantes antes do início do ensaio.

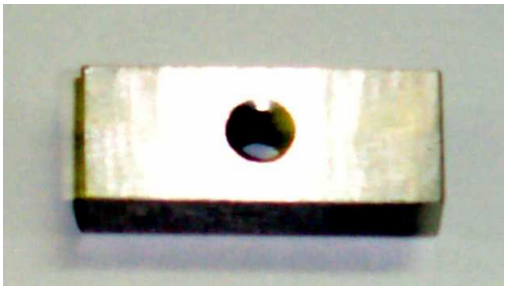


Figura 4.1 Corpo de prova.

Para cada material são fixados três corpos de prova em uma estrutura de Teflon® e instalados em células cilíndricas de aço revestidas com Teflon®, como exibido na Figura 4.2, com capacidade de 300 mL. Em seguida, são adicionados nas células os compostos orgânicos juntamente com o ácido recém preparado, sendo hermeticamente fechadas e colocadas em estufa com rolos, pré-aquecida na temperatura de ensaio.

A relação entre o volume da solução e a área exposta dos corpos de prova é de aproximadamente 83 mL/cm^2.

Figura 4.2 Célula de aço e suporte de Teflon® com os corpos de prova.

O tempo de residência das células na estufa foi de 5 h para todos os ensaios previstos nas temperaturas de 50°C, 80°C e 100°C, sendo mantidas a uma agitação

constante em uma estufa da marca Fann (modelo 700), com sistema de rolos, conforme apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 Estufa com sistema de rolos.

Ao final do ensaio, as células são retiradas da estufa, resfriadas à temperatura ambiente e abertas. Como método de limpeza após os ensaios, adotou-se, conforme a norma ASTM G1-03, a decapagem mecânica.

Os corpos de prova foram então lavados com álcool etílico PA., rinsados com água destilada, em seguida, todo resíduo de corrosão e inibidor aderidos à superfície do material são removidos pela lavagem com água, esponja de polipropileno e pasta detergente abrasiva. Depois disso, são lavados com acetona P.A. e secados com ar quente. Após inspeção visual, são pesados em balança analítica com precisão de 0,1mg.

Seguindo a metodologia descrita acima, também realizou-se um estudo com sucessivas decapagens mecânicas (ciclos de limpezas) dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 316. Estas decapagens mecânicas sucessivas garantem que somente os óxidos formados (produtos de corrosão) sejam removidos. Desta forma foi possível

avaliar a magnitude da perda de massa do material não atacado pelo ácido, bem como determinar o número de decapagens mecânicas (ciclos de limpeza) necessário para cada corpo de prova. O número de ciclos de limpeza definido para o aço AISI 316 foi admitido como um padrão para os ensaios dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110.

Para o cálculo da perda de massa que o material sofre durante o ensaio, a norma ASTM G1-03 estabelece a Equação 4.1, que leva em consideração a relação entre a área inicial total do corpo de prova e a massa perdida durante o ensaio.

$$\text{Taxa de corrosão (TC)} = (W \times K) / (t \times A \times d) \qquad \text{(Equação 4.1)}$$

onde:

TC - expresso em mpy (mils per year – milésimos de polegadas por ano);

W - perda de massa (g);

K - constante para unidade mpy $= 3{,}5 \times 10^6$;

t - tempo de teste(h);

A - área de superfície do corpo de prova (cm^2);

d - densidade do material (g/cm^3).

Como parâmetros da avaliação do desempenho do inibidor, Smith (1978) e Valdes (1995) estabeleceram taxas máximas de 100 mpy para ocorrência significativa de corrosão por pite e 200 mpy para a corrosão uniforme.

4.2.2. Impedância eletroquímica - Fundamentos

Os processos cinéticos eletroquímicos que ocorrem na interface metal/solução, são muito complexos. Em conseqüência disto, faz-se necessário o emprego de técnicas eletroquímicas que possibilitem a análise completa dos fenômenos ocorridos nesta

região.

Walter (1986) e Mansfeld (1987) citam que a técnica de impedância eletroquímica (EIS) tem sido aplicada com sucesso há vários anos na investigação dos mecanismos dos processos de proteção à corrosão, nos quais estão incluídos os inibidores de corrosão.

Segundo Gomes (1999), esta técnica possui elevada confiabilidade nos seus resultados que podem ser associados aos de outras técnicas tradicionais como espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética nuclear.

Durante o processo corrosivo, a interface metal / solução é geralmente representada pela relação corrente *I versus* potencial *E*. Desta forma, é possível estudar esta interface pelos métodos de polarização. Contudo, as informações fornecidas por estes métodos são muito limitadas, sob o aspecto dos processos cinéticos eletroquímicos, sendo necessária a complementação dos estudos com o uso da técnica de impedância eletroquímica. Esta técnica é do tipo não estacionária, permitindo o emprego de sinais de baixa amplitude, favorecendo uma análise linear. A análise linear representa o estudo de um processo eletroquímico decorrente de variações muito pequenas de I e E em torno de uma condição inicial (E_o, I_o), sem danificar a natureza da superfície examinada.

Portanto, conforme Bockris (1970) a impedância eletroquímica também permite avaliar a resposta da interface metal / solução a uma perturbação em torno de uma condição pontual, sob a forma de potencial ou corrente.

É bastante conhecido o conceito de resistência elétrica que representa a resistência de um elemento de um circuito à passagem de corrente elétrica. Este conceito é definido pela lei de Ohm, na Equação 4.1, que expressa a resistência em

termos da razão entre a voltagem E e a corrente elétrica I.

$$R = \frac{E}{I} \qquad (Equação \quad 4.1)$$

O uso desta lei é limitado ao circuito de um elemento – *o circuito ideal* – que obedece as seguintes propriedades: segue a lei de Ohm em todos os valores de corrente e voltagem; o valor de sua resistência independe da freqüência; a corrente alternada e sinais de voltagem estão em fase um com o outro.

O estudo das propriedades elétricas de um sistema envolve outros componentes de circuitos elétricos com comportamentos muito mais complexos, cujo entendimento destes elementos se afasta do simples conceito de apenas uma resistência elétrica. Um exemplo disto é a impedância, que é uma medida da capacidade do circuito de resistir à passagem de corrente elétrica.

A impedância eletroquímica é geralmente medida pela aplicação de um potencial de corrente alternada (CA) em uma célula eletroquímica, medindo a corrente através da célula. Aplicando uma perturbação senoidal do potencial, a resposta é um sinal de corrente que pode ser analisado como a soma das funções senoidais e avaliada empregando a Transformada de Fourier.

Conceitualmente, a impedância eletroquímica é a relação entre uma excitação senoidal em potencial ΔE e sua resposta senoidal em corrente ΔI.

A perturbação do sistema é realizada a pequenos sinais a fim de que a resposta da célula seja linear. Em um sistema linear a resposta da corrente, para uma perturbação senoidal em potencial, é uma senóide de mesma freqüência, porém, em defasagem, conforme está mostrado na Figura 4.4.

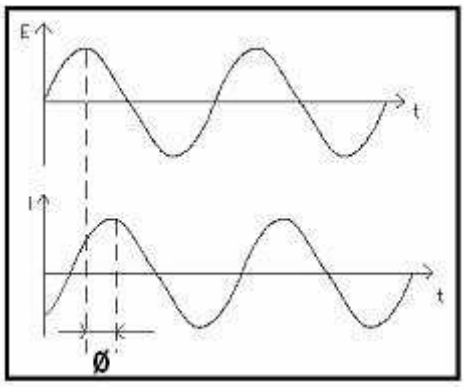


Figura 4.4 Representação esquemática das curvas de potencial e corrente alternada (reproduzido de Willsky, 1983).

O sinal da excitação do sistema, expresso como uma função do tempo, tem a forma da Equação 4.2:

$$\Delta E_t = |\Delta E_O| sen(\omega t) \qquad (Equação\ 4.2)$$

Onde ΔE_t é a variação do potencial no tempo *t*, ΔE_o é a amplitude do sinal e ω, velocidade angular do vetor girante .

A relação entre a velocidade angular, ω (radianos/ segundo), do vetor girante equivalente (fasor), e a freqüência f (em hertz) é dada pela Equação 4.3:

$$\omega = 2\pi f \qquad (Equação\ 4.3)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta ΔI_t , está defasado em ø (diferença de fase) e tem uma amplitude ΔI_o, conforme mostrado na Equação 4.4.

$$\Delta I_t = |\Delta I_O| sen(\omega t + \phi) \qquad (Equação\ 4.4)$$

Uma expressão análoga à lei de Ohm, na Equação 4.5, permite calcular a impedância Z do sistema como:

$$\vec{Z}_{(\omega)} = \frac{\vec{E}_t}{\vec{I}_t} = \frac{|\Delta E_o| \exp(\omega t)}{|\Delta I_o| \exp(\omega t + \phi)} \qquad (Equação\ 4.5)$$

Portanto, a impedância no ponto ($|\Delta E_o| / |\Delta I_o|$) pode ser expressa em termos de $|\vec{Z}_{(\omega)}|$ e a diferença de fase *ø*.

A impedância na interface metal / solução é um número complexo que pode ser representada em termos de coordenadas polares ou cartesianas conforme as Equações 4.6 e Equação 4.7, respectivamente:

$$\vec{Z}(\omega) = |Z_o| \exp(-\phi) \qquad (Equação\ 4.6)$$

$$\vec{Z}(\omega) = \mathrm{Re}(Z) - iI_m(Z), \quad \text{onde} \quad i = \sqrt{-1} \qquad (Equação\ 4.7)$$

Sendo $\mathrm{Re}(Z) = |Z_o| \cos\phi$ e $I_m(Z) = |Z_o| sen\phi$

A impedância $\vec{Z}_{(\omega)}$ na equação 4.7 é expressa em termos de uma parte real Re(Z), localizada no eixo x (componente resistiva) e outra imaginária Im(Z), no eixo y. Quando esta componente é capacitiva, conforme mostrado na Figura 4.5, a componente imaginária é positiva.

A relação entre estes dois parâmetros, segundo Walter (1986), é definida como:

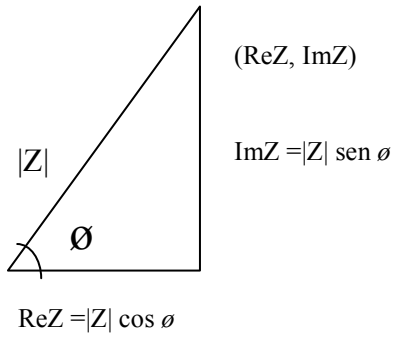


Figura 4.5 Relação entre as coordenadas cartesianas.

Os diagramas de Nyquist (Figura 4.6) são usados para a representação do comportamento da impedância de um sistema analisado. Neste tipo de diagrama cada ponto no diagrama corresponde a uma impedância para cada freqüência. Os valores de baixas freqüências estão situados à direita e os de alta freqüência, à esquerda. O vetor $\vec{|Z|}$ no diagrama de Nyquist representa a impedância e o ângulo formado entre este vetor e o eixo x, é a diferença de fase *ø* (= arg Z).

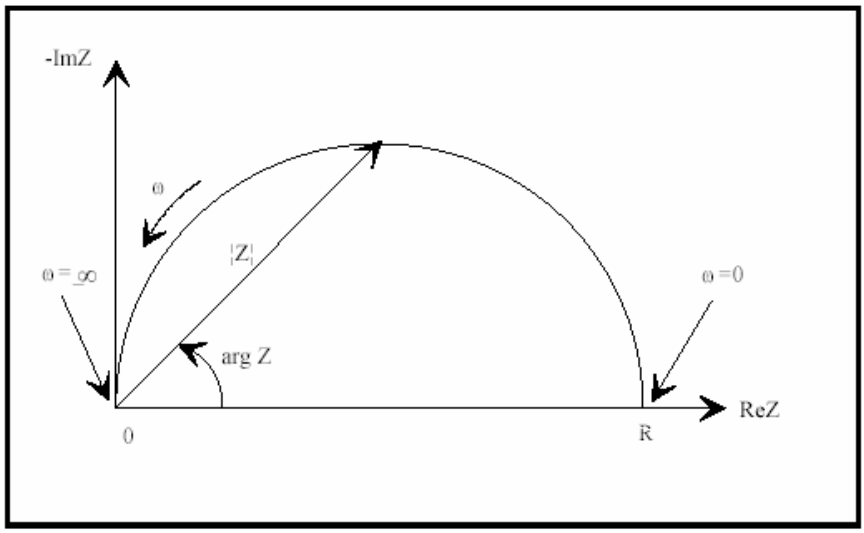


Figura 4.6 Diagrama de Nyquist.

As características de impedância mostradas na Figura 4.6 podem ser simuladas usando um modelo de circuito elétrico RC, como por exemplo, o da Figura 4.7, onde $C = Z_o \, sen \, ø$ e $R = Z_o \cos ø$.

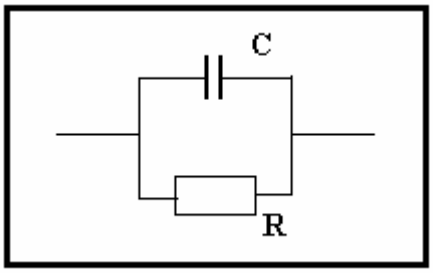


Figura 4.7 Circuito elétrico.

A faixa de freqüência representa um dos aspectos mais importantes, se o alvo for elucidar cada etapa envolvida no processo corrosivo, durante a medida de impedância. A adoção de uma ampla faixa de freqüências permite detectar a resistência do eletrólito ($R\Omega$), o efeito capacitivo relacionado à dupla camada elétrica ($\omega_{máx}$), a resistência de polarização (R_p), além dos fenômenos de transporte de massa.

Nos diagramas de Nyquist, Tsuru (1978) cita que a resistência à transferência de carga (R_p) é calculada a partir da diferença em impedância real nas mais alta e mais baixa freqüências. Para estimar a capacitância na dupla camada elétrica (C_{dce}), mostrada na Equação 4.8, utiliza-se também o valor da freqüência na qual o componente imaginário de impedância é máximo (-*Zmax*), ou seja, $f_{máx}$:

$$C_{dce} = \frac{1}{\omega R_p} \quad \text{, onde } \omega = 2\pi f_{\max} \qquad \text{(Equação 4.8)}$$

A dupla camada elétrica por desenvolver-se entre a superfície do metal e a solução, atua como um capacitor elétrico. A adsorção de moléculas de inibidores de corrosão deslocam as moléculas de água e outros íons da superfície do metal formando um filme com a função de um isolante elétrico (BENTISS, 2007; BENALI, 2007). O aumento da capacidade de isolamento (diminuição da capacitância da dupla camada elétrica) do filme de inibidor de corrosão diminui o ataque corrosivo.

O uso desta técnica na pesquisa dos inibidores de corrosão em meio ácido fornece informações relevantes quanto aos mecanismos dos processos eletroquímicos envolvidos nos estágios do processo corrosivo que ocorrem na interface eletrodo / eletrólito, que são caracterizados por respectivos arcos capacitivos e / ou indutivos.

4.2.2.1. Sistema de Medida Utilizado

As medições de impedância eletroquímica foram realizadas usando o sistema potenciostato / galvaniostato GAMRY PCA4 750 acoplado a multiplexador EMC8 de oito canais, controlados por um computador e software Gamry Framework 4.0. Os resultados foram obtidos na região de freqüência entre 0,002 Hz até 100 KHz, com dez pontos por década, com amplitude de potencial de 10 mV. Os eletrodos de trabalho dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 foram preparadas em forma cilíndrica com área superficial de 8,13 cm^2. O volume de HCl 15 % utilizado para cada ensaio foi de 1L, sendo a razão entre o volume do meio e a área de amostra exposta igual a 123 mL/cm^2. A superfície cilíndrica dos corpos de prova foi polida com lixa d'água de carbeto de silício 400 mesh, lavada com etanol P.A. e acetona P.A. e seca em ar quente. Depois, os corpos de prova foram expostos ao meio agressivo com e sem a presença de inibidor de

corrosão, iniciando-se os testes eletroquímicos. Após o potencial do sistema atingir o equilíbrio, iniciou-se a aquisição das impedâncias eletroquímicas. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de vidro de 1L contendo três eletrodos: contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho e eletrodo de calomelano saturado como referência (Hg/Hg_2Cl_2).

Os dados de impedância foram analisados usando o programa *Microsoft Excell Versão 7.0* (2002).

Todos os testes foram realizados em soluções com agitação contínua a 50°C e 80°C. Embora tendo realizado algumas tentativas, à temperatura de 100°C, associada ao pH muito baixo (0 - 1), gerava valores de intensidade de corrente acima da admitida pelo equipamento, inviabilizando a realização deste tipo de ensaio eletroquímico.

Avaliou-se nas temperaturas utilizadas o comportamento dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 com o uso da mistura de SH / CA em HCl 15 % durante intervalos de tempo variando de 4 h, 5 h, 12 h a 16 h. Os ensaios com medidas de hora em hora ou intervalos de duas horas (nos casos com duração de 16h), foram realizados com o intuito de elucidar os fenômenos que ocorrem na interface metal / solução durante o processo de adsorção e / ou dessorção das moléculas das misturas testadas. A Figura 4.8 mostra o sistema utilizado para aquisição das impedâncias eletroquímicas.

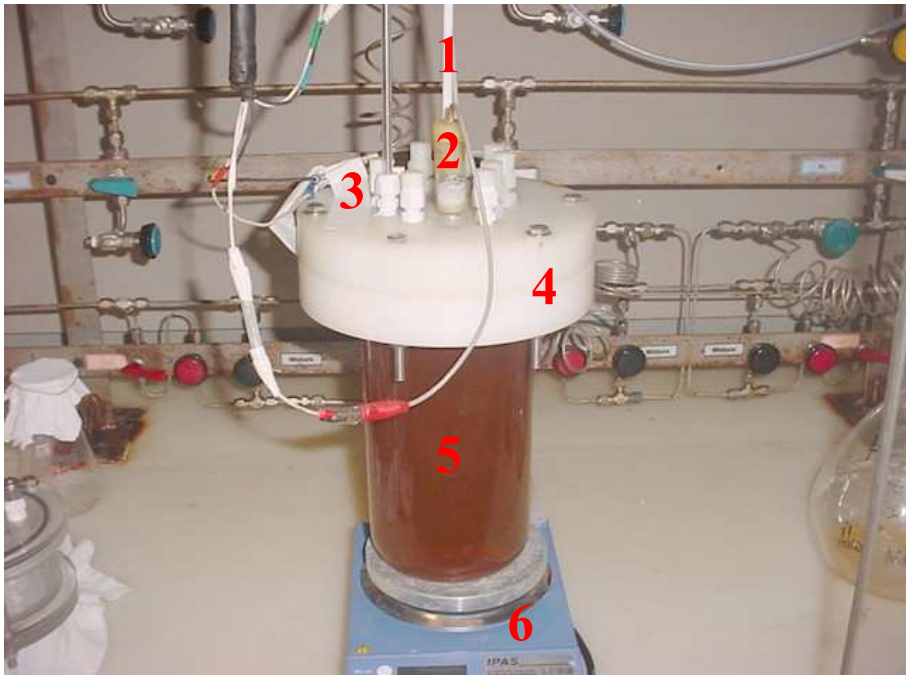


Figura 4.8 Célula de impedância eletroquímica (EIS): 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de calomelano saturado; 3) Fio de platina em espiral (contra-eletrodo); 4) Tampa de náilon; 5) Cuba com solução de HCl 15 % e inibidor de corrosão; 6) Placa de aquecimento.

4.2.3. Polarização Eletroquímica - Fundamentos

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando as curvas de polarização anódica ou catódica deste material (STANSBURY, 1985 ; SEDRIKS, 1986).

A polarização potenciodinâmica é uma técnica bastante usada para a obtenção

das curvas de polarização, prevendo a varredura contínua do potencial, seja iniciando-se no potencial o qual se estabelece quando ocorre imersão de um metal na solução (potencial de corrosão) ou em potenciais onde prevalecem as reações catódicas (potenciais menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A composição da solução, a velocidade de varredura, a temperatura do ensaio e o tempo de imersão anterior a varredura de potencial podem influenciar o formato das curvas de polarização (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986). A corrente mostrada nas curvas de polarização, está em valores absolutos e quando dividida pela área total do corpo-de-prova exposta às reações do eletrólito, estabelece-se o conceito de densidade de corrente (I_d).

A relação entre a polarização anódica e catódica de um material e a densidade de corrente foi estabelecida por Tafel (lei de Tafel) como: $\eta = a + b \log i$ (região catódica) e $\eta = a - b \log i$ (região anódica) (GENTIL, 1996). A lei de Tafel pode ser representada graficamente pelo diagrama E *vs* log i, mostrado na Figura 4.8.

A partir do potencial de corrosão (E_{corr}), inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel. A densidade de corrente (I_d) é obtida extrapolando-se as retas correspondentes a região de Tafel.

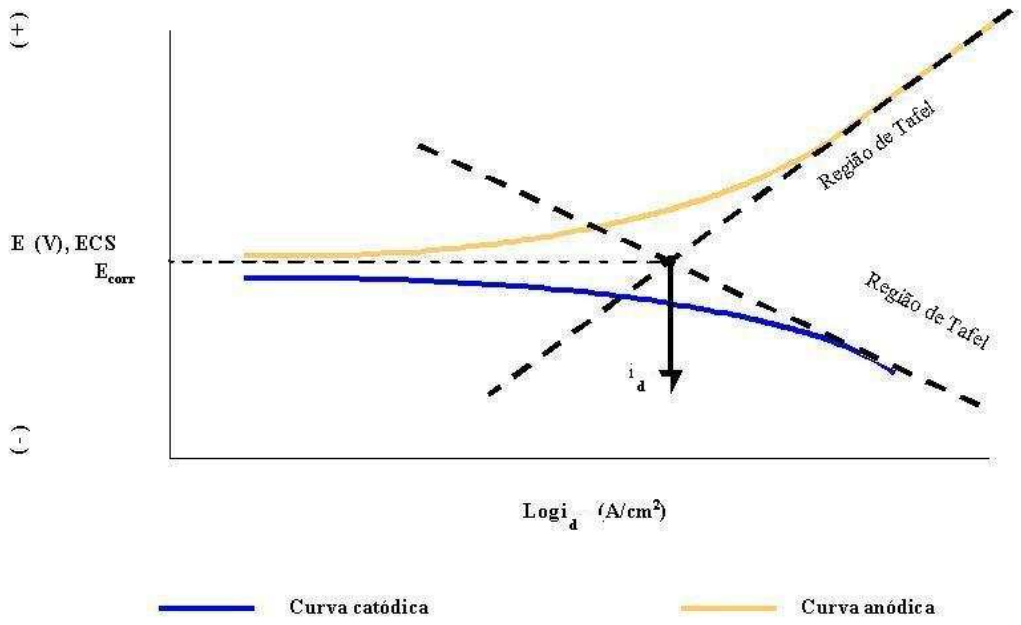


Figura 4.9 Representação gráfica da lei de Tafel.

Esta técnica por ser uma análise destrutiva, neste trabalho sempre precedeu aos os ensaios de impedância eletroquímica.

4.2.3.1. Sistema de Medida Utilizado

Realizou-se o levantamento das curvas de polarização anódica pela utilização de uma célula cilíndrica convencional de vidro Pyrex com capacidade de 1 litro e contendo três eletrodos. Os eletrodos de trabalho dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 tem forma cilíndrica com área superficial de 8,13 cm^2. A superfície de cada eletrodo de trabalho foi polida com lixa d´água granulometria 400, sendo posteriormente lavados com água, acetona P.A. e secos com ar quente. Os eletrodos de platina e calomelano saturado (E.C.S.) foram usados como eletrodo auxiliar e de referência, respectivamente. As soluções de HCl 15 % p/v com e sem as misturas de inibidores de corrosão foram

mantidas sob agitação constante usando uma placa com agitação magnética de 120 rpm, a 50°C, 80°C. As curvas de polarização foram registradas por um Potenciostato Gamry a taxa de 25 mV/min, ocorrendo sempre a partir do trecho catódico em sentido ao trecho anódico. Não foram realizados testes de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica a 100°C para evitar danos ao equipamento, pois excederia a corrente limite de operação (100 mA).

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os valores de taxa de corrosão média (TC_m), em mpy (milésimos de polegada por ano), obtidos pelo método de perda de massa, na avaliação de diversas formulações constituídas por substâncias químicas orgânicas e uma inorgânica na proteção dos aços estudados. Todos os compostos químicos testados foram escolhidos baseados nas informações da pesquisa bibliográfica realizada. Os ensaios ocorreram a 50°C, 80°C e 100°C, que também são temperaturas representativas do fundo de poço, em HCl 15 % p/v fresco (ácido não reagido) e, em alguns casos, usando o HCl 15 % p/v de retorno sintético (preparado em laboratório) . Inicialmente foi testada a mistura formada por um sal halogenado (SH) e um sal quaternário de amônio (SQA) na proteção do aço inoxidável AISI 316. Nesta fase da pesquisa realizou-se um estudo, ao final de cada ensaio, com o propósito de adotar um critério na limpeza da superfície dos corpos de prova do aço inoxidável 316, sem que ocorresse remoção de uma fração significativa do aço não atacado. Desta forma, seria possível evitar erros nos resultados da taxa de corrosão. Para isso, seguindo o procedimento da norma ASTM G1-03, ciclos sucessivos de limpeza (indicados pelo nível 1 ao 7) foram realizados como forma de estabelecer o número necessário de ciclos de limpeza da superfície dos corpos de prova. As dimensões dos corpos de prova foram mantidas constantes, pois fora observado que, a cada limpeza, a variação das medidas era desprezível. A repetibilidade dos resultados dos ensaios de perda de massa também foi estudada

adotando o limite de 10 % da dispersão dos valores como critério de aceitação. Nesta etapa, apenas o aço inoxidável 316 foi utilizado também com o propósito da familiarização e domínio do método de perda de massa.

Na segunda etapa da pesquisa foi estudada a mistura binária formada por um composto com átomo de oxigênio na estrutura química, um aldeído (AD), e outro composto contendo átomos de enxofre (CS), todos produtos comerciais, a 80°C em HCl 15 % p/v fresco. Foram usados os aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr e os aços-carbono N80 e P110. A mistura avaliada não apresentou efetividade na proteção destes aços e também foi observado que, dentre eles, os aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr duplex apresentaram os maiores valores da taxa de corrosão, ou seja, são mais suscetíveis ao ataque corrosivo.

Em outros testes com os aços 13Cr e 22Cr usando HCl 15 % p/v fresco a 100°C, diferentes misturas de compostos com átomos de enxofre e nitrogênio (CSN), um composto acetilênico (CA), uma amina (AM), um sal quaternário de amônio contendo íons iodeto (SQAI), além de um sal halogenado (SH), foram adicionados à mistura binária inicial (AD + CS). Algumas destas misturas conseguiram reduzir de forma significativa os valores da taxa de corrosão dos aços 13Cr e 22Cr, quando comparados aos da mistura binária. Entretanto, estes valores estão acima dos parâmetros estabelecidos.

Em seguida, mistura de um sal halogenado e um composto acetilênico foi pesquisada na proteção dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110. Nestes ensaios adotou-se um programa estatístico para auxiliar no planejamento dos experimentos de perda de massa e na discussão dos resultados.

Também foram avaliadas misturas de SH e CA com outras substâncias com

potencial de inibição à corrosão (basicamente compostos de enxofre e nitrogênio), tais como, CSN, DDP e BSC.

Finalmente, misturas de SH / CA foram avaliadas por técnicas eletroquímicas tais como impedância eletroquímica e por polarização eletroquímica para observação dos fenômenos ocorridos na interface metal / solução, com e sem o uso dos inibidores de corrosão.

5.1. Ensaios de Perda de Massa

5.1.1. Ensaios com a mistura de um sal quaternário de amônio (SQA) e sal halogenado (SH)

A mistura de um sal halogenado e um sal quaternário de amônio a 2 % p/v e 1 % p/v respectivamente, foi avaliada na tentativa de inibir ou retardar a corrosão no aço inoxidável AISI 316, em HCl 15 % p/v, nas condições de ácido fresco e ácido gasto ou de retorno sintético, nas temperaturas de 80°C e 100°C. Estes valores de concentração para cada produto na mistura estão de acordo com as concentrações dos produtos comerciais usados nos poços de petróleo (1-2 %). O pH do meio variou entre 0 e 1. O SQA escolhido possui uma estrutura, presumivelmente, de função inibidora, pois nela estão presentes um átomo de nitrogênio e um anel benzênico, ambos possuindo pares de elétrons π livres que, segundo Cruz (2004), podem interagir com o nível *d* dos orbitais do átomo do ferro presente na composição dos aços, favorecendo o processo de adsorção física na superfície desses materiais. Além disso, o SQA possui uma extensa cadeia apolar que pode contribuir na espessura da película formada para proteger o metal do ataque dos íons cloreto.

A adsorção do sal halogenado, conforme já reportado por Meakins (1967), Damaskin (1971) e Rozenfeld (1981), ocorre pela sua dissociação em meio ácido, liberando íons halogenetos os quais atuarão na carga da superfície metálica, favorecendo a adsorção do sal quaternário de amônio.

5.1.1.1. Ensaios com aço inoxidável 316 a 80°C e 100°C em HCl 15 % p/v fresco

A mistura pesquisada, formada por 2 % p/v de sal halogenado e 1 % p/v de sal quaternário de amônio, não apresentou efetividade na proteção do aço inoxidável AISI 316 nas temperaturas de estudo em HCl 15 % p/v fresco. O valor da taxa de corrosão média a 80°C (131 ± 4,2 mpy), embora esteja abaixo de 200 mpy, não é aceitável, pois em uma inspeção visual verificou-se a ocorrência significativa de corrosão por pite.

Também foi observado que a taxa de corrosão média (TC_m) dos ensaios a 100°C (404 ± 17,5) é muito superior ao valor a 80°C, cujos valores estão organizados nas Tabelas 5.1 e 5.2 (A. 1 e A. 2 do Apêndice A).

Nestas tabelas também é possível observar que a redução nos valores de perda de massa após o primeiro ciclo de limpeza é bastante expressiva. No primeiro ciclo ocorre a remoção dos produtos de corrosão depositados na superfície do metal. Do segundo ciclo em diante, a perda de massa do corpo de prova reduz-se muito pouco, oscilando entre valores muito baixos (inferiores à 2 %) do valor massa perdida no primeiro ciclo. Isto é uma indicação de que no primeiro ciclo todo o produto de corrosão foi removido, restando a base do metal não atacada pela corrosão.

Tabela 5.1 Resultados dos ensaios com HCl 15 % p/v fresco a 80°C - Aço AISI 316

	CP1				CP2				CP3			
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
1	4,8911	4,8620	0,0291	**130**	4,9639	4,9332	0,0307	**136**	4,8162	4,7899	0,0263	**128**
2	4,8620	4,8600	0,0020	-	4,9332	4,9329	0,0003	-	4,7899	4,7896	0,0003	-
3	4,8600	4,8595	0,0005	-	4,9329	4,9319	0,0010	-	4,7896	4,7891	0,0005	-
4	4,8595	4,8592	0,0003	-	4,9319	4,9316	0,0003	-	4,7891	4,7885	0,0006	-
5	4,8592	4,8587	0,0005	-	4,9316	4,9314	0,0002	-	4,7885	4,7883	0,0002	-
6	4,8587	4,8583	0,0004	-	4,9314	4,9308	0,0006	-	4,7883	4,7877	0,0006	-
7	4,8583	4,8580	0,0003	-	4,9308	4,9303	0,0005	-	4,7877	4,7871	0,0006	-
	Média (2 a 7) = 0,00066 g				Média (2 a 7) = 0,00048 g				Média (2 a 7) = 0,00047 g			

$$TC_m = 131{,}3 \pm 4{,}16 \text{ mpy}$$

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final

Δm = $m_i - m_f$ **TC** – Taxa de corrosão **CL** – Ciclo de limpeza

Tabela 5.2 Resultados dos ensaios com ácido clorídrico 15 % p/v fresco a 100°C

	CP1				CP2				CP3			
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
1	4,8400	4,7540	0,0860	**387**	5,0630	4,9662	0,0968	**422**	4,9915	4,9003	0,0912	**403**
2	4,7540	4,7532	0,0008	-	4,9660	4,9650	0,0010	-	4,9000	4,8992	0,0008	-
3	4,7530	4,7526	0,0004	-	4,9650	4,9643	0,0007	-	4,8992	4,8982	0,0010	-
4	4,7526	4,7518	0,0008	-	4,9640	4,9638	0,0002	-	4,8982	4,8975	0,0007	-
5	4,7518	4,7512	0,0006	-	4,9638	4,9631	0,0007	-	4,8975	4,8966	0,0009	-
6	4,7512	4,7505	0,0007	-	4,9631	4,9625	0,0006	-	4,8966	4,8960	0,0006	-
7	4,7505	4,7498	0,0007	-	4,9625	4,9619	0,0006	-	4,8960	4,8954	0,0006	-
	Média (2 a 7) = 0,00066				Média (2 a 7) = 0,00063				Média (2 a 7) = 0,00077			

TC_m = 404 ± 17,5 mpy

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final
Δm = $m_i - m_f$ **TC** – Taxa de corrosão **CL** – Ciclo de limpeza

5.1.1.2. Ensaios com o aço 316 a 80°C e 100°C com ácido de retorno sintético

Com a utilização do ácido de retorno sintético, os resultados conforme organizados nas Tabelas 5.3 e 5.4 (Tabelas A.3 e A.4 do Apêndice A) mostram uma semelhança à situação anterior, onde a perda de massa também sofre influência da temperatura, pois as taxas de corrosão a 80°C (110 ± 10) e 100°C (345 ± 17,9). Além

disso, as taxas de corrosão nas duas temperaturas são menores em relação aos valores obtidos com o uso do ácido fresco, indicando que o ácido de retorno é menos corrosivo, uma vez que boa parte deste ácido reagiu com o argilomineral durante a sua preparação.

Os valores de perda de massa nestas tabelas também demonstram a mesma tendência exibida nas Tabelas 5.1 e 5.2, ou seja, do ciclo 2 ao 7 a perda de massa não é significativa quando comparada ao primeiro ciclo. Esta evidência mostra a necessidade de apenas um nível de limpeza dos corpos de prova nos ensaios posteriores de perda de massa.

Tabela 5.3 Resultados dos ensaios com HCl de retorno sintético a 80°C

	CP1				CP2				CP3			
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
1	6,5592	6,5251	0,0341	**120**	6,5407	6,5094	0,0313	**110**	6,4370	6,4088	0,0282	**100**
2	6,5251	6,5249	0,0002	-	6,5094	6,5086	0,0008	-	6,4088	6,4079	0,0009	-
3	6,5249	6,5240	0,0009	-	6,5086	6,5078	0,0008	-	6,4079	6,4073	0,0006	-
4	6,5240	6,5232	0,0008	-	6,5078	6,5071	0,0007	-	6,4073	6,4070	0,0003	-
5	6,5232	6,5209	0,0023	-	6,5071	6,5070	0,0001	-	6,4070	6,4070	0,0000	-
6	6,5209	6,5206	0,0003	-	6,5070	6,5067	0,0003	-	6,4070	6,4066	0,0004	-
7	6,5206	6,5199	0,0007	-	6,5067	6,5062	0,0005	-	6,4066	6,4059	0,0007	-
Média (2 a 7) = 0,00086					Média (2 a 7) = 0,00053				Média (2 a 7) = 0,00043			

TC_m = 110 ± 3,4 mpy

CP – Corpo de prova m_i – Massa inicial m_f – Massa final
$\Delta m = m_i - m_f$ TC – Taxa de corrosão CL – Ciclo de limpeza

Tabela 5.4 Resultados dos ensaios com HCl de retorno sintético a 100°C

CL	CP1				CP2				CP3			
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
1	6,4092	6,3163	0,0929	**333**	6,3811	6,3067	0,0744	**268**	6,3532	6,2578	0,0954	**345**
2	6,3163	6,3153	0,0010	-	6,3067	6,3062	0,0005	-	6,2578	6,2565	0,0013	-
3	6,3153	6,3141	0,0012	-	6,3062	6,3054	0,0008	-	6,2565	6,2556	0,0009	-
4	6,3141	6,3134	0,0007	-	6,3054	6,3046	0,0008	-	6,2556	6,2547	0,0009	-
5	6,3134	6,3126	0,0008	-	6,3046	6,3038	0,0008	-	6,2547	6,2537	0,0010	-
6	6,3126	6,3122	0,0004	-	6,3038	6,3029	0,0009	-	6,2537	6,2528	0,0009	-
7	6,3122	6,3115	0,0007	-	6,3029	6,3023	0,0006	-	6,2528	6,2519	0,0009	-
	Média (2 a 7) = 0,0008				Média (2 a 7) = 0,0007				Média (2 a 7) = 0,0009			

$$\mathbf{TC_m = 315{,}3 \pm 41{,}4\ \ mpy}$$

CP – Corpo de prova **m_i –** Massa inicial **m_f –** Massa final
Δm = $m_i - m_f$ **TC –** Taxa de corrosão **CL –** Ciclo de limpeza

Segundo os resultados mostrados nas Tabelas 5.1 a 5.4 a mistura do sal quaternário de amônio (SQA) e sal halogenado (SH) é menos efetiva na proteção do aço inoxidável 316 a 80° C e 100°C em solução de HCl 15 % p/v fresco, indicando não ter características de inibição à corrosão para este material (baixa adsorção na interface metal / solução).

5.1.2. Ensaios com a mistura de aldeído (AD) e um composto sulfurado (CS)

A mistura de um aldeído com um composto sulfurado (1,5 % p/v AD + 0,2 % p/v CS) foi testada na proteção dos aços 13Cr, 22Cr , N80 e P110 em HCl 15 % p/v fresco a 80°C.

Na Tabela 5.5 (Tabela A.5 do Apêndice A) estão organizados os valores médios da taxa de corrosão (TC_m), dados em mpy, e o desvio-padrão.

Tabela 5.5 Resultados dos ensaios em HCl 15% p/v fresco a 80°C

	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
Aço 13Cr				
CP1	6,0270	5,9807	0,0463	843
CP2	6,0933	6,0540	0,0393	710
CP3	6,0866	6,0373	0,0493	892
				TC_m = 815 ± 94
Aço 22Cr				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0701	5,2466	0,8235	14951
CP2	6,0910	5,2943	0,7967	14439
CP3	6,1350	5,2510	0,8840	15796
				TCm = 15062 ± 685
Aço N80				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	5,8556	5,8229	0,0327	610
CP2	5,7934	5,7601	0,0333	621
CP3	5,6331	5,5993	0,0338	645
				TCm = 625 ± 18
Aço P110				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,1963	6,1645	0,0318	569
CP2	6,1443	6,1109	0,0334	600
CP3	6,1929	6,1597	0,0332	592
				TC_m = 587 ± 16

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$

TC – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Os valores de taxa de corrosão demonstram que a mistura avaliada não apresentou efetividade (valores maiores que 200 mpy) na proteção destes aços, pois todos sofreram um forte ataque corrosivo nestas condições de estudo. O aço inoxidável 22Cr duplex apresentou o maior valor de taxa de corrosão (15.062 ± 685 mpy) enquanto que o aço-carbono P110, o menor valor (587 ± 16,5 mpy).

A perda de massa de cada material é decrescente na seguinte ordem: 22Cr > 13Cr > N80 > P110.

5.1.3. Ensaios com a incorporação de outros compostos químicos à mistura original (AD + CS) – Aços 13Cr e 22Cr a 100°C

Compostos contendo múltiplas ligações, íons halogenetos, átomos de nitrogênio e enxofre foram adicionados à mistura original (AD + CS) com o intuito de aumentar a efetividade na proteção dos aços 13Cr e 22Cr. Estes aços além de apresentar as maiores taxas de corrosão (Tabela 5.6), são muito susceptíveis ao ataque dos íons cloreto, e são muito usados nas estruturas dos poços de petróleo (LANCASTER, 1993).

Devido à dificuldade na solubilização do composto aldeído (AD), com enxofre (CS) e com enxofre/nitrogênio (CSN), foi necessária uma avaliação preliminar da concentração destas matérias ativas no meio ácido para conseguir níveis satisfatórios de solubilidade na temperatura do teste (100°C). As concentrações do composto acetilênico (CA) e do sal halogenado (SH) também sofreram variação nas suas concentrações com o intuito de aumentar a efetividade da mistura. Outras tentativas de potencializar a mistura foram realizadas por incorporações de uma amina (AM), de outro aldeído (ABP) e um sal quaternário de amônio (SQAI).

Os resultados e as composições das misturas selecionadas estão organizados nas Tabelas 5.6 e 5.7 (Tabelas A.6 e A.7 no Apêndice A) relativos aos aços 22Cr e 13Cr, respectivamente, e de forma resumida nas Tabelas 5.8 e 5.9.

Tabela 5.6 Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 22Cr a 100°C em HCl 15 % p/v fresco com misturas contendo diversas matérias ativas

0,5 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,02 % p/v CSN + 0,02 % p/v CS + 0,06 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0617	5,9998	0,0619	1120
CP2	6,0369	5,9909	0,0460	833
CP3	6,0540	5,9951	0,0589	1067
TC_m = 1007 ± 153				
0,8 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v CS + 0,06 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	5,9655	5,9432	0,0223	409
CP2	6,0789	6,0331	0,0458	828
CP3	6,0738	6,0400	0,0338	610
TC_m = 615 ± 210				
0,8 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,1 % p/v CSN + 0,04 % p/v CS + 0,04 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0800	6,0654	0,0146	263
CP2	6,0160	6,0007	0,0153	280
CP3	6,1244	6,1077	0,0167	300
TC_m = 281 ± 19				
0,6% p/v CA + 0,08% p/v SH + 0,1 % p/v CSN + 0,01 % p/v CS + 0,04 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0199	6,0007	0,0192	348
CP2	6,0777	6,0603	0,0174	313
CP3	6,0619	6,0497	0,0122	220
TC_m = 294 ± 66				

0,6 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,002 % p/v CS + 0,08 % p/v AD				
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**TC (mpy)**
CP1	6,1185	6,0774	0,0411	739
CP2	6,0174	5,9774	0,0400	728
CP3	6,0543	6,0129	0,0414	758
TC_m = 742 ± 15				
1,0 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,002 % p/v CS + 0,06 % p/v AD				
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**TC (mpy)**
CP1	6,0927	6,0766	0,0161	296
CP2	6,1065	6,0896	0,0169	308
CP3	6,0670	6,0510	0,0160	295
TC_m = 300 ± 8				
0,6 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,004 % p/v CS + 0,04 % p/v AD				
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**TC (mpy)**
CP1	5,9966	5,9553	0,0413	766
CP2	5,8472	5,8128	0,0344	648
CP3	6,2064	6,1613	0,0451	810
TC_m = 742 ± 84				
1,5 % p/v CA + 0,25% p/v SH + 0,2 % p/v CSN + 0,2 % p/v AM				
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**TC (mpy)**
CP1	5,9444	5,8678	0,0766	1420
CP2	5,9805	5,9270	0,0535	986
CP3	5,9241	5,8912	0,0329	609
TC_m = 1005 ± 406				

CA – Composto acetilênico **SH** – Sal halogenado **CSN** – Composto com enxofre e nitrogênio **SQAI** – Sal quaternário de amônio com íon iodeto **AM** - Amina **ABP** – Aldeído **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela 5.7 Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 13Cr a 100°C em HCl 15 % p/v fresco com misturas contendo diversas matérias ativas

1,0 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,03 % p/v CS + 0,2 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0665	6,038	0,0285	517
CP2	6,1466	6,1216	0,0250	451
CP3	6,0809	6,0531	0,0278	501
TC_m = 490 ± 34				
1,2 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,08 % p/v CS + 0,6 % p/v AD				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	5,7414	5,7122	0,0292	545
CP2	6,0752	6,0425	0,0327	592
CP3	6,0797	6,0442	0,0355	639
TC_m = 592 ± 47				
1,2 % p/v CA + 0,1% p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,1 % p/v CS				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,1991	6,1783	0,0208	372
CP2	6,0417	6,0197	0,0220	398
CP3	5,8588	5,8377	0,0211	388
TC_m = 386 ± 13				
1,8 % CA p/v + 0,2 % p/v CSN + 0,6 % p/v ABP + 0,4 % p/v SQAI + 0, 5% p/v AM				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	5,8630	5,7836	0,0794	1441
CP2	6,1086	6,0367	0,0719	1302
CP3	5,7786	5,7006	0,0780	1474
TC_m = 1406 ± 91				
2,0 % p/v CA + 0,4 % p/v CSN + 2,0 % p/v ABP + 1,0 % p/v AM				
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	TC (mpy)
CP1	6,0136	5,7340	0,2796	5091
CP2	5,9488	5,6706	0,2782	5099
CP3	6,0565	5,7809	0,2756	4981
TC_m = 5057 ± 66				

0,6 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,06 % p/v SH + 0,004 % p/v CS + 0,04 % p/v AD				
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**TC (mpy)**
CP1	6,1280	6,089	0,0390	611
CP2	6,0090	5,948	0,0610	950
CP3	6,1550	6,107	0,0480	743
TC_m = 768 ± 171				

CA – Composto acetilênico **SH** – Sal halogenado **CSN** – Composto com enxofre e nitrogênio **SQAI** – Sal quaternário de amônio com íon iodeto **AM** - Amina **ABP** – Aldeído **TC_m** – Taxa de corrosão média

A partir do resultado da taxa de corrosão obtido pela adoção da mistura 1 (1007 ± 153 mpy) na proteção do aço 22Cr, foram realizados outros testes variando-se a concentração de cada componente da mistura na tentativa obter valores de taxa de corrosão abaixo de 100 mpy, na ocorrência de corrosão por pite, ou 200 mpy na ocorrência de corrosão generalizada.

Na mistura 2 aumentando-se a concentração dos compostos CA, CSN e CS a taxa de corrosão foi reduzida em 61 %, em relação à mistura 1. Diminuindo-se a concentração em oito vezes do composto CSN, comparando à mistura 2, a mistura 3 reduziu a taxa de corrosão em 46 %.

No teste 4 a redução da concentração dos compostos químicos CA, CS, e AD e o aumento da concentração do composto CSN promoveu o aumento da taxa de corrosão em 4,6 %, em relação à mistura 3. Na mistura 5, mantendo-se constante a concentração do composto CA e diminuindo a concentração dos outros compostos, a taxa de corrosão passou para 742 ± 15 mpy, ou seja, 152 % maior em relação à mistura 4. Apenas com o aumento da concentração do composto CA e diminuindo a concentração do composto AD na mistura 6, a taxa de corrosão novamente é reduzida (40 % menor que a taxa de corrosão na mistura 5).

Entretanto, com a diminuição da concentração dos compostos CA e AD e o aumento da concentração do composto CS na mistura 7 a taxa de corrosão volta ao mesmo patamar do valor da taxa de corrosão obtida na mistura 5, ou seja, 742 mpy.

Por último, a exclusão do composto CS e AD e aumentando a concentração do compostos CA, SH e CSN, além da adição do composto AM, a taxa de corrosão é praticamente elevada ao mesmo valor obtido na mistura 1.

Tabela 5.8 Resultados dos ensaios a 100°C com HCl 15 % p/v fresco – Aço 22Cr

	Misturas (% p/v)						
	CA	**SH**	**CSN**	**CS**	**AD**	**AM**	**TC_m (mpy)**
1	0,5	0,1	0,02	0,02	0,06	-	1007
2	0,8	0,1	0,08	0,08	0,06	-	615
3	0,8	0,1	0,01	0,08	0,06	-	281
4	0,6	0,08	0,1	0,01	0,04	-	294
5	0,6	0,06	0,08	0,002	0,08	-	742
6	1,0	0,06	0,08	0,002	0,06	-	300
7	0,6	0,06	0,08	0,004	0,04	-	742
8	1,5	0,25	0,2	-	-	0,2	1005

CA – Composto acetilênico **SH** – Sal halogenado **CSN** – Composto com enxofre e nitrogênio **CS** – Composto com enxofre **AD** – Aldeído **TC_m** – Taxa de corrosão média **σ –** Desvio-padrão

Comparando-se os resultados das misturas 2 e 3 na proteção do aço 13Cr, observou-se a ocorrência de um sinergismo entre CA, SH e CSN na mistura 1 que apresentou o menor valor da taxa de corrosão (386 mpy).

Dos resultados da taxa de corrosão obtidos com o uso das misturas 5 e 6 na proteção do aço 13Cr a adição dos compostos SQAI, ABP e a ausência dos compostos SH, CS, AD aumenta a taxa de corrosão. A presença dos compostos AD e CS também não alteram significativamente a atuação do inibidor na proteção deste aço. Portanto, estes compostos, nestas concentrações, não demonstram exercer influência no desempenho desta mistura.

Tabela 5.9 Resultados dos ensaios a 100°C com HCl 15 % p/v fresco – Aço 13Cr

	Misturas (% p/v)								
	SQAI	**ABP**	**CA**	**SH**	**CSN**	**CS**	**AD**	**AM**	**TC_m (mpy)**
1	-	-	1,2	0,08	0,1	-	-	-	386
2	-	-	1,0	0,08	0,08	0,03	0,2	-	490
3	-	-	1,2	0,08	0,08	0,08	0,6	-	592
4	-	-	0,6	0,06	0,08	0,004	0,04	-	768
5	0,4	0,6	1,8	-	0,2	-	-	0,5	1406
6	-	2,0	2,0	-	0,4	-	-	1,0	5057

CA – Composto acetilênico **SH** – Sal halogenado **CSN** – Composto com enxofre e nitrogênio **SQAI** – Sal quaternário de amônio com íon iodeto **AD -** Aldeído **AM** - Amina **ABP** – Aldeído **TC_m** – Taxa de corrosão média **σ –** Desvio-padrão

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado e baseado nos resultados experimentais obtidos nesta etapa, é grande a dificuldade na proteção dos aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr com o uso de inibidores de corrosão na etapa de acidificação de poços de petróleo. Este comportamento já fora reportado por Zucchi (1989), Morgenthaler (1997), Valdes (1995) e Walker (1986). Segundo estes autores, aços inoxidáveis duplex, especialmente o aço 22Cr, com elevados teores de cromo na composição são mais sensíveis ao ataque de ácido clorídrico. Este aço dissolve a película passivadora de cromo formada, tornando difícil a adsorção das moléculas do inibidor e com isto, promove uma alta taxa de dissolução da superfície do metal. Segundo estes autores, a fase ferrita (microanodo) deste aço é preferencialmente atacada, enquanto que a austenita (microcatodo) é preservada.

Baseado nos resultados obtidos pela variação da concentração dos compostos químicos pesquisados, pode-se supor a existência de uma mistura com a concentração ótima de cada componente testado para a redução da taxa de corrosão dos aços 13Cr e 22Cr até valores aceitáveis (100 mpy e 200 mpy quando observada a corrosão por pite e corrosão uniforme, respectivamente). Concentrações elevadas ou muito baixas destes compostos podem ser prejudiciais no controle da taxa de corrosão destes aços.

5.1.4. Mistura de sal halogenado (SH) e um composto acetilênico (CA) em HCl 15% p/v fresco.

5.1.4.1. Planejamento experimental e análise estatística dos resultados

A adoção do planejamento experimental na realização dos ensaios de perda de

massa permitiu avaliar a influência de cada fator sobre a variável reposta, bem como as interações entre estes fatores com um número mínimo de ensaios, quando comparado aos experimentos convencionais.

Neste estudo foi analisada a influência das variáveis temperatura, concentração do composto químico, e a interação entre elas sobre os resultados de taxa de corrosão (variável resposta). A mistura de um sal halogenado (SH) com um composto acetilênico (CA) foi avaliada na proteção dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 em HCl 15 % p/v fresco a 50°C e 80°C. Os compostos acetilênicos comprovadamente tem potencial de inibição, enquanto que o sal halogenado foi usado na tentativa de potencializar o efeito deste inibidor orgânico (gerar sinergismo na mistura).

Adotou-se um planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^k. Neste planejamento, k representa o número de fatores ou variáveis (temperatura, concentração dos compostos químicos) analisados em dois níveis (valores maiores e menores de temperatura e concentração). Toda a análise foi realizada com o uso do pacote comercial estatístico, o *Statistica*© *6.0* da *Statsoft Co*.

A Tabela 5.10 corresponde à matriz de ensaios ou planejamento, na qual estão mostradas as combinações estudadas, envolvendo as seguintes variáveis: temperatura, composição da misturas e concentração da substância química para cada um dos aços estudados.

Tabela 5.10 Matriz de ensaios

T (^oC)	SH (% p/v)	CA (% p/v)
80	0,2	1,5
100	1,5	0,2
80	1,5	0,2
100	0,2	1,5
80	0,2	0,2
100	0,2	0,2
80	1,5	1,5
100	1,5	1,5

Exp. – Experimento **T -** Temperatura

SH – Sal halogenado **CA** – Composto acetilênico

Para cada fator foram adotados dois níveis de valores extremos: um máximo e outro mínimo, os quais estão mostrados na matriz de contrastes na Tabela 5.11. Segundo Neto (1995), nos planejamentos de dois níveis o valor máximo de cada fator é representado por (+) e o mínimo por (-).

Tabela 5.11 Matriz de contrastes

Exp.	T (^oC)	SH (% p/v)	CA (% p/v)
1	- 1	- 1	+1
2	+1	+1	- 1
3	- 1	+1	- 1
4	+1	- 1	+1
5	- 1	- 1	- 1
6	+1	- 1	- 1
7	- 1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Exp. – Experimento **T -** Temperatura

SH – Sal halogenado **CA** – Composto acetilênico

5.1.4.2. Resultados de perda de massa

As Tabelas 5.12 a 5.14 mostram os valores de taxa de corrosão média TC_m (calculados a partir dos resultados de três corpos de prova) e o respectivo desvio padrão, σ, referentes às misturas, em diferentes proporções, dos compostos SH (sal halogenado) e CA (composto acetilênico) na inibição dos aços estudados. Também são apresentados nestas tabelas os valores de taxa de corrosão média relativos aos ensaios sem o uso de inibidor de corrosão (branco). As tabelas contendo os dados completos dos ensaios de perda de massa estão disponíveis no Apêndice A (Tabelas A.1 até A.29).

Baseado nestes resultados, também foram gerados gráficos que estão representados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.5. As Figuras 5.3 e 5.5 mostram a sensibilidade para as faixas de interesse, onde os valores de taxa de corrosão estão abaixo dos limites toleráveis.

Para a maior clareza e entendimento na discussão dos resultados das misturas pesquisadas, a seguir são apresentados os valores de perda de massa estão entre parênteses, ao lado da especificação de cada aço.

As Tabelas 5.12 a 5.14 mostram que mistura 0,2 % p/v de SH+ 0,2 % p/v de CA embora avaliada a 50°C, apresentou efetividade apenas na proteção dos aços-carbono comuns N80 (176 mpy) e P110 (167 mpy). Esta mistura, conforme resultados exibidos nas Tabelas 5.13 e 5.14 (nas temperaturas de 80°C e 100°C, respectivamente), não demonstra ser efetiva para todos os aços pesquisados, tendo os aços 13Cr, 22Cr e N80 os maiores valores de taxa de corrosão.

Na proporção 1,5 % p/v de SH + 0,2 % p/v de CA pesquisada a 80°C, notou-se a dissolução ativa apenas do aço 22Cr (3.351 mpy) e satisfatório poder inibidor para os outros aços. Testes realizados a 100°C, mostraram que mistura não apresentou

desempenho satisfatório na proteção dos quatro aços pesquisados. Na temperatura de 50°C, observou-se efetividade desta mistura apenas para os aços N80 (73 mpy) e P110 (80 mpy). Entretanto, para essa mesma mistura a 100°C, todos os quatro aços tem valores acima de 200 mpy, com especial atenção aos aços 13Cr (15.744 mpy) e 22Cr (16.143 mpy) que apresentaram os maiores valores de perda e massa.

O aço 22Cr, nas misturas 0,2 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA e 1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA, a exemplo dos resultados obtidos na mistura 1,5 % p/v de SH + 0,2 % p/v de CA, exibiram os maiores valores de *TC* a 80°C e 100°C. Entretanto, este aço quando avaliado a 50°C, a mistura 1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA mostrou ser eficiente por apresentar uma taxa de corrosão de 130 mpy.

Tabela 5.12 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 50°C

Mistura (% p/v)		**13Cr**		**22Cr**		**N80**		**P110**	
SH	**CA**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**
0,2	**0,2**	514	33	484	14	176	4	167	58
0,2	**1,5**	287	39	276	29	73	3	80	4
1,5	**0,2**	287	3	256	15	170	20	166	3
1,5	**1,5**	138	14	130	9	85	8	81	3
BRANCO		**3732**	**148**	**4428**	**40**	**1284**	**228**	**2344**	**40**

SH – Sal halogenado **CA –** Composto acetilênico

σ – Desvio-padrão **TC_m –** Taxa de corrosão média

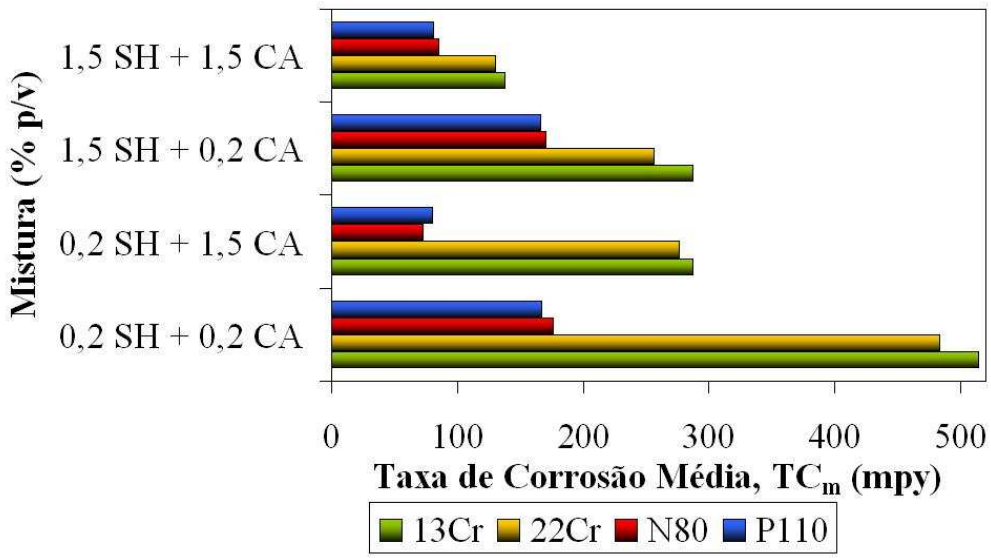


Figura 5.1 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 50°C

Tabela 5.13 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C

Mistura (% p/v)		13Cr		22Cr		N80		P110	
SH	**CA**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**	**TC_m (mpy)**	**σ**
0,2	**0,2**	999	15	14.081	1.301	14.729	951	648	15
0,2	**1,5**	197	9	5.721	851	162	22	174	12
1,5	**0,2**	137	4	3.351	92	76	18	77	3
1,5	**1,5**	154	6	2.985	85	73	16	90	7
BRANCO		**48.640**	**916**	**48.188**	**616**	**32.296**	**1.176**	**16.600**	**476**

SH – Sal halogenado **CA –** Composto acetilênico

σ – Desvio-padrão **TC_m –** Taxa de corrosão média

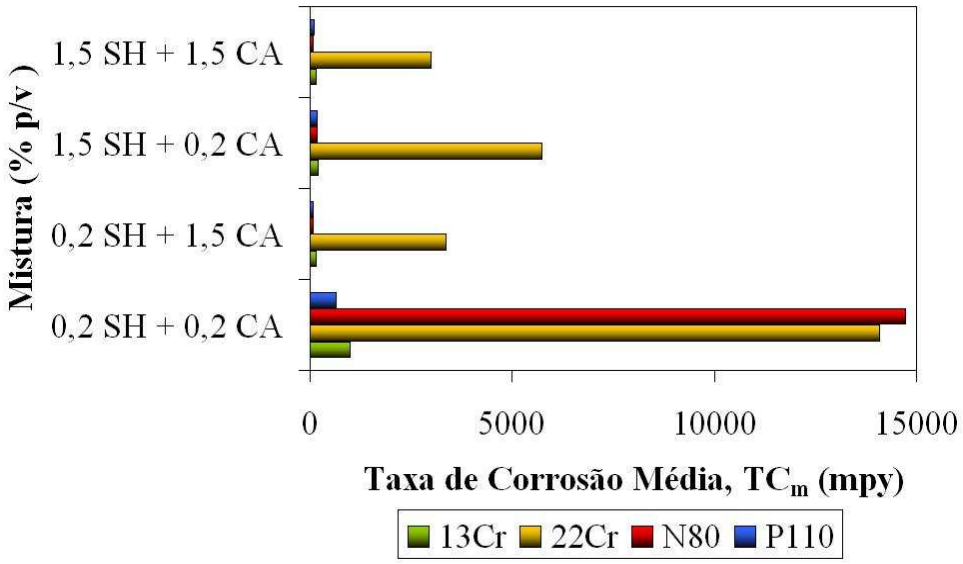


Figura 5.2 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C.

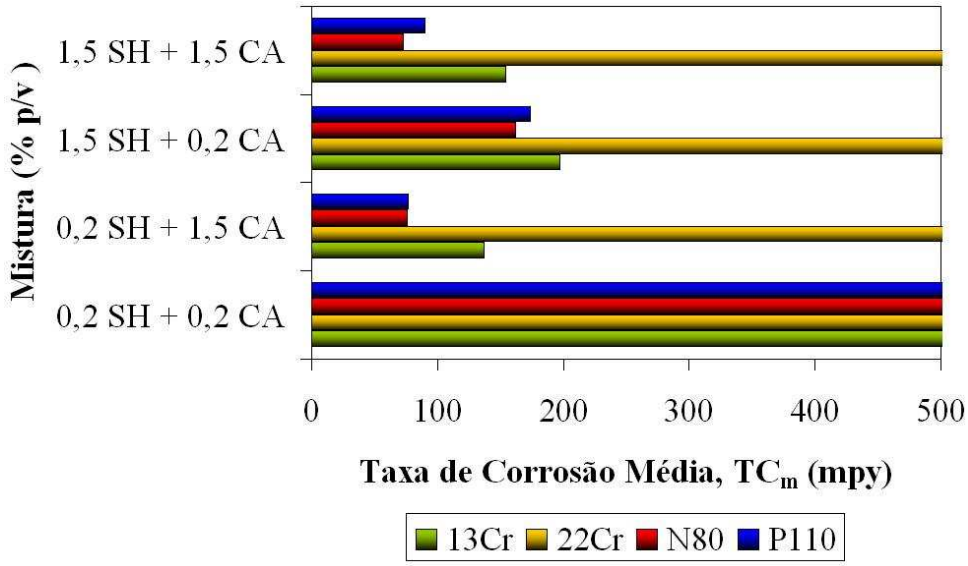


Figura 5.3 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C (detalhe da Figura 5.9).

Tabela 5.14 Resultados dos ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 100°C

Mistura (% p/v)		13Cr		22Cr		N80		P110	
SH	**CA**	**TCm (mpy)**	**σ**	**TCm (mpy)**	**σ**	**TCm (mpy)**	**σ**	**TCm (mpy)**	**σ**
0,2	**0,2**	2.701	61	44.800	2665	11.372	2346	2.036	99
0,2	**1,5**	140	0,02	21.202	385	22	3	106	9
1,5	**0,2**	15.745	183	16.144	117	376	15	492	168
1,5	**1,5**	56	4	11.776	420	58	15	95	13
BRANCO		**75.156**	**2.232**	**72.904**	**1.776**	**42.080**	**2.600**	**30.440**	**2.272**

SH – Sal halogenado **CA –** Composto acetilênico

σ – Desvio-padrão **TC_m –** Taxa de corrosão média

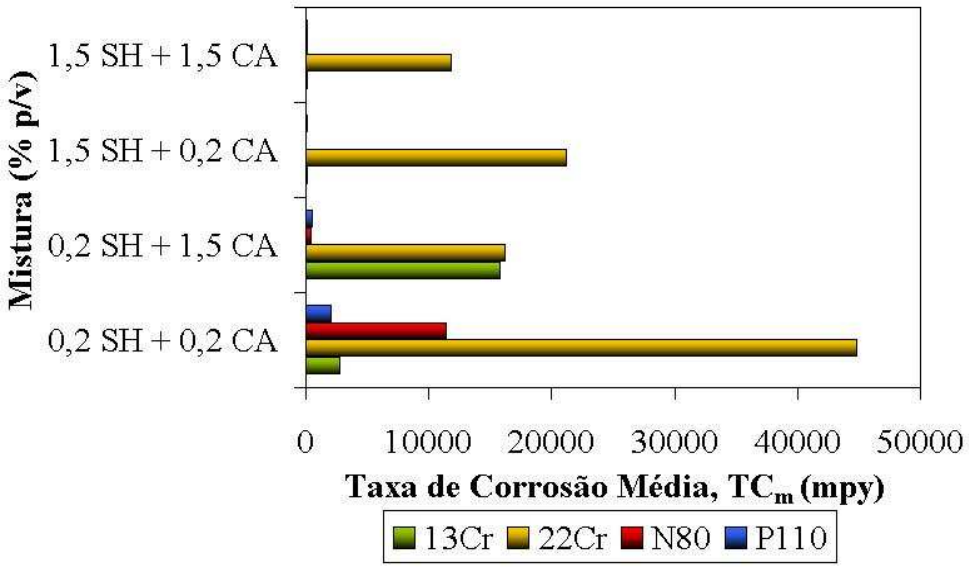


Figura 5.4 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 100°C.

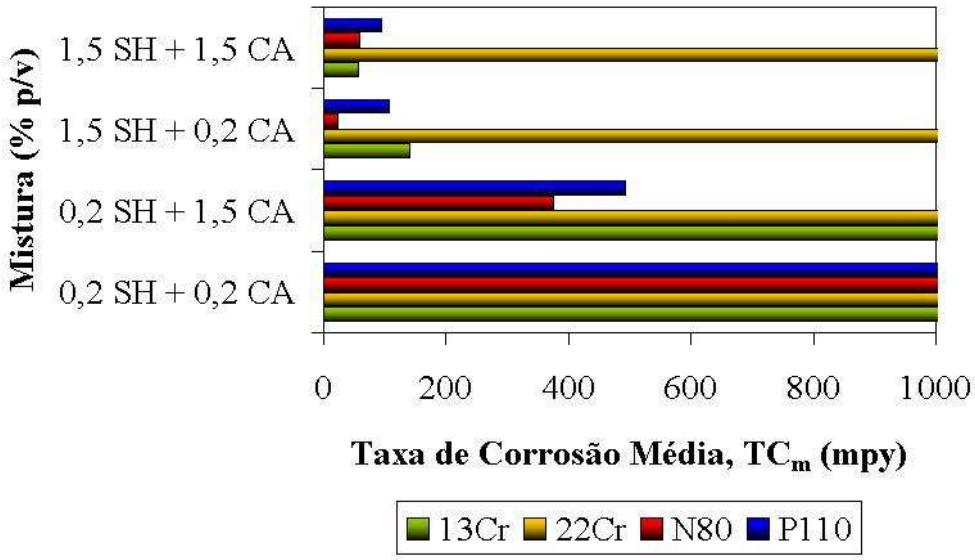


Figura 5.5 Taxa de corrosão dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 à 100°C (detalhe da Figura 5.4).

As Figuras 5.6 a 5.11 permitem a análise do comportamento individual dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 nas temperaturas de 50°C, 80°C e 100°C com o uso da mistura sal halogenado (SH) / composto acetilênico (CA) em diversas concentrações. As regiões de maior interesse das Figuras 5.7 e 5.9 podem ser melhores visualizadas nas Figuras 5.8 e 5.10, respectivamente.

Na proteção do aço 13Cr (Figura 5.6) as misturas 0,2 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA e 1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA apresentam valores de taxa de corrosão média a 100°C inferiores a 50°C e 80°C. A mistura 1,5 % p/v de SH + 0,2 % p/v de CA a 50°C e 100°C não tem qualquer efeito inibidor na proteção deste aço, entretanto, é eficiente a 80°C e. A mistura 0,2 % p/v de SH + 0,2 % p/v de CA não é eficiente nas três temperaturas.

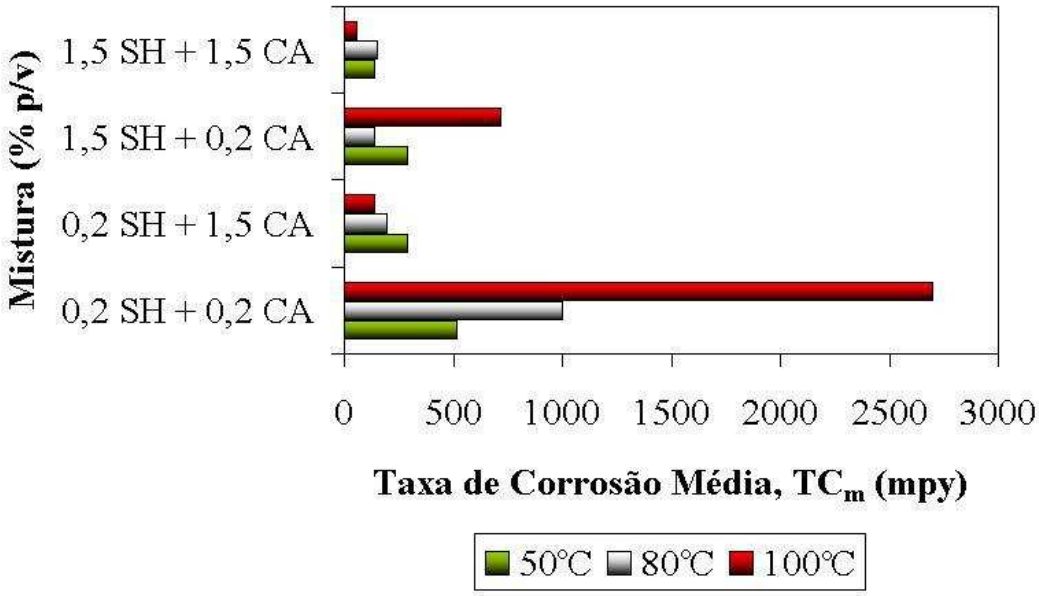


Figura 5.6 Taxa de corrosão do aço 13Cr a 50°C, 80°C e 100°C.

Analisando o comportamento do aço 22Cr na Figura 5.7 nota-se que a 80°C e 100°C as quatro misturas não demonstraram eficiência, exceto a 50°C, pois nesta temperatura a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA é efetiva produzindo taxa de corrosão igual a 130 mpy. Nestas temperaturas, foram constatados dois extremos nos valores da taxa de corrosão: os menores valores de TC_m foram obtidos com os maiores valores de concentração de SH e CA, enquanto os maiores valores, com as menores concentrações de SH e CA.

A partir dos valores obtidos de taxa de corrosão média das misturas avaliadas, observou-se que, em geral, o aumento desta taxa ocorre com o aumenta da temperatura, independente da concentração dos constituintes do inibidor. Dos aços avaliados, o 22Cr é o mais sensível em relação a variável temperatura.

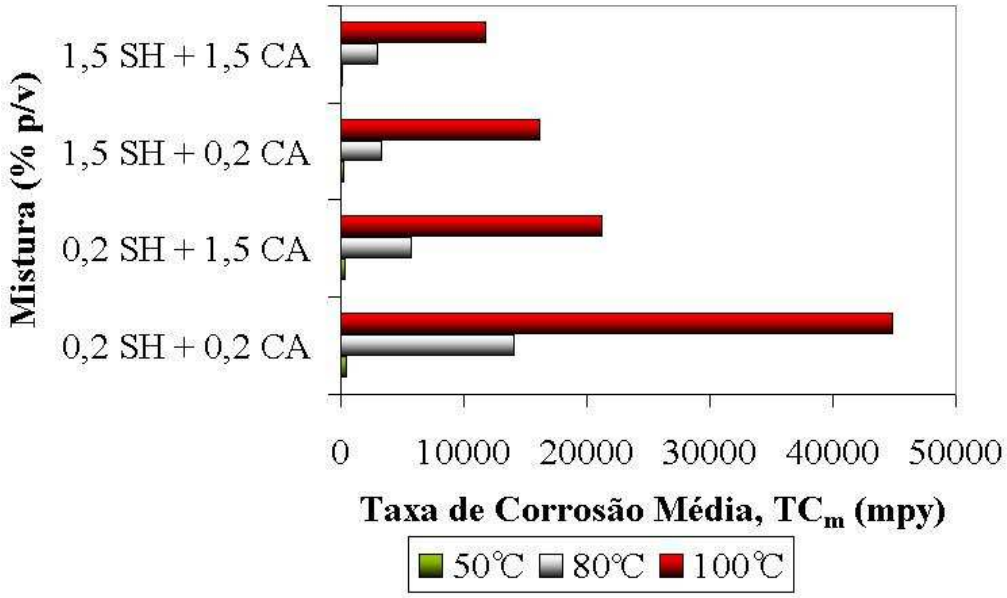


Figura 5.7 Taxa de corrosão do aço 22Cr a 50°C, 80°C e 100°C.

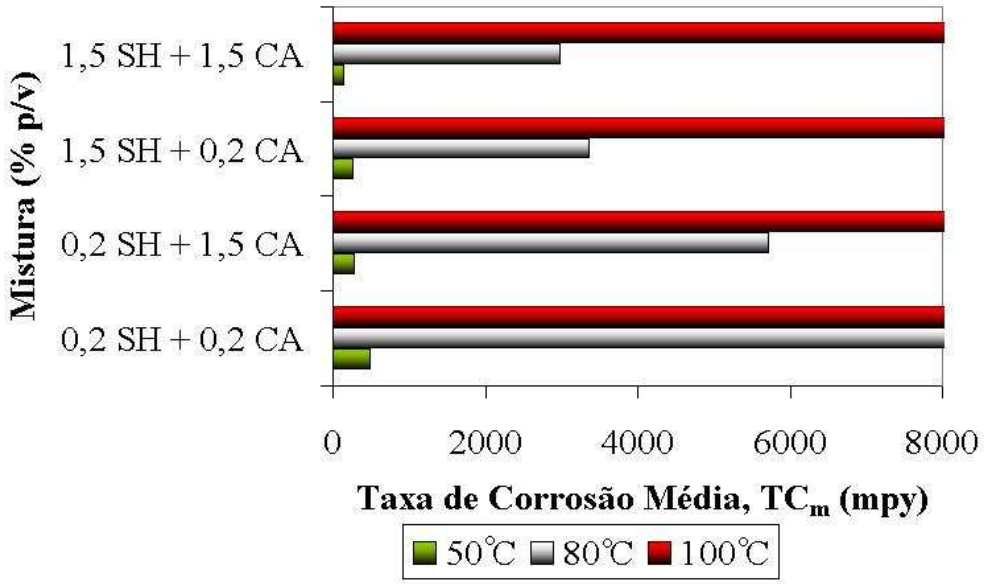


Figura 5.8 Taxa de corrosão do aço 22Cr a 50°C, 80°C e 100°C (detalhe da Figura 5.7).

A Figura 5.9 (melhor visualizada na Figura 5.10) mostra uma tendência de redução da taxa de corrosão a 80°C do aço N80, dos valores mínimos de concentração de SH e CA até aos valores máximos. A mistura apresentou efetividade a 50°C, 80°C e

100°C quando o SH e o CA foram testados nas maiores concentrações. Por outro lado, os maiores valores de taxa de corrosão foram observados quando a mistura de SH e CA foi testada nas menores concentrações destes compostos. A mistura 0,2 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA demonstrou ser eficiente na proteção deste aço nas três temperaturas de estudo. Da mesma forma que para o 13Cr, na concentração máxima de CA (1,5 % p/v) os valores observados de taxa de corrosão a 100°C são inferiores a 80°C e 50°C.

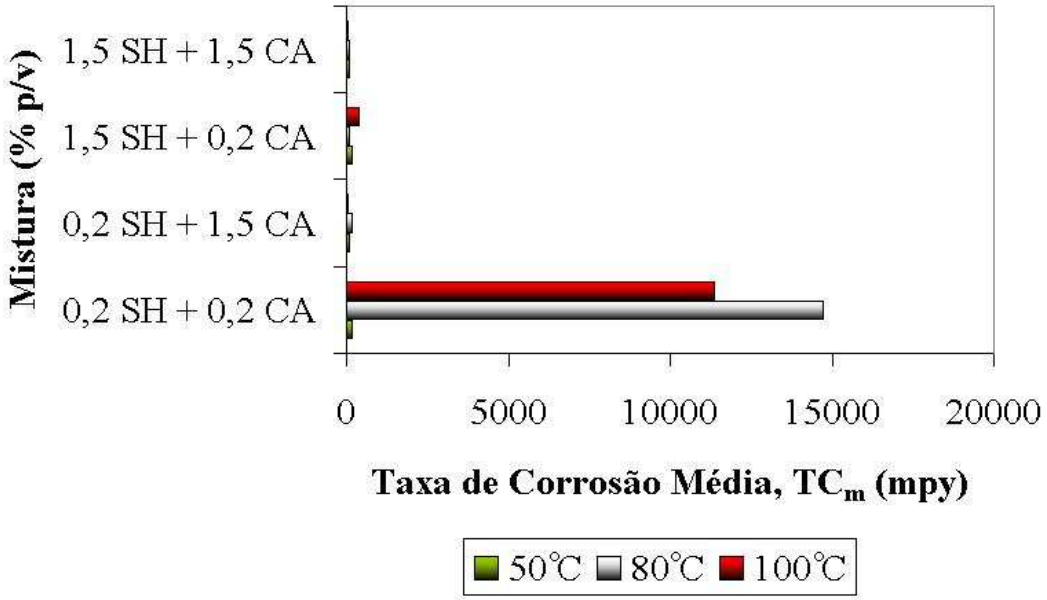


Figura 5.9 Taxa de corrosão do aço N80 a 50°C, 80°C e 100°C.

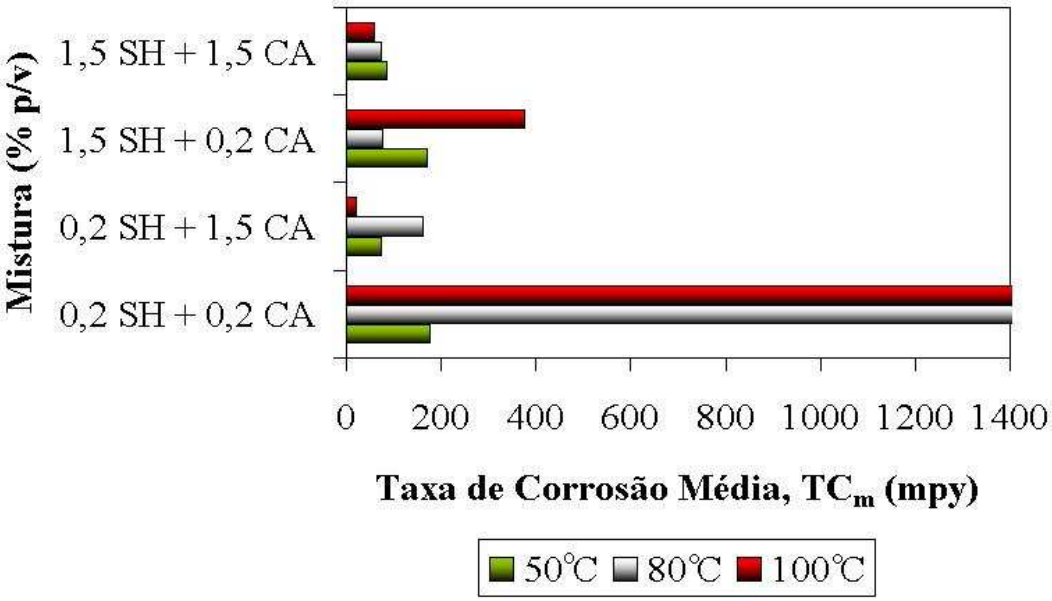


Figura 5.10 Taxa de corrosão do aço N80 a 50°C, 80°C e 100°C (detalhe da Figura 5.9).

Nos testes realizados com o aço P110 (Figura 5.11), duas misturas, 0,2 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA e 1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA, mostraram ser efetivas na proteção deste aço nas temperaturas de estudo. Em relação a 50°C, todas as misturas foram eficientes. Semelhante ao comportamento do aço N80, também foi possível observar a maior susceptibilidade ao ataque corrosivo com o uso da mistura com os menores valores de concentração de sal halogenado e composto acetilênico.

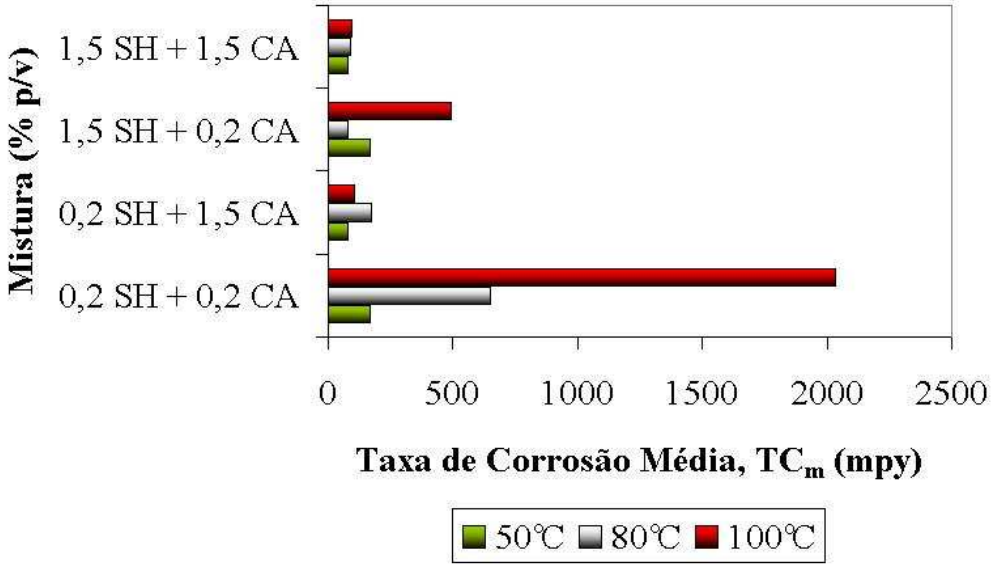


Figura 5.11 Taxa de corrosão do aço P110 a 50°C, 80°C e 100°C.

5.1.4.3. Avaliação de Corrosão Localizada

Os ensaios de perda de massa tem o objetivo de avaliar o processos corrosivos generalizados. Nesta pesquisa, tendo em vista a utilização de materiais suscetíveis à corrosão localizada, foi avaliada a ocorrência deste tipo de processo através de microscopia ótica.

As Figuras 5.12 – 5.19 mostram o aspecto da superfície dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110, antes e depois dos ensaios de perda de massa em HCl 15 % p/v a 50°C e 100°C, com o uso da mistura que apresentou o melhor desempenho, ou seja, 1,5 % p/v SH+ 1,5 % p/v CA. Estas figuras apresentam fotografias macroscópicas dos corpos de prova e imagens obtidas com o uso do estereomicroscópio Zeiss, modelo Stemi 2000-C. Utilizou-se um aumento de 20x em todos os materiais, porém, ampliado para 50x quando observada a ocorrência de corrosão localizada.

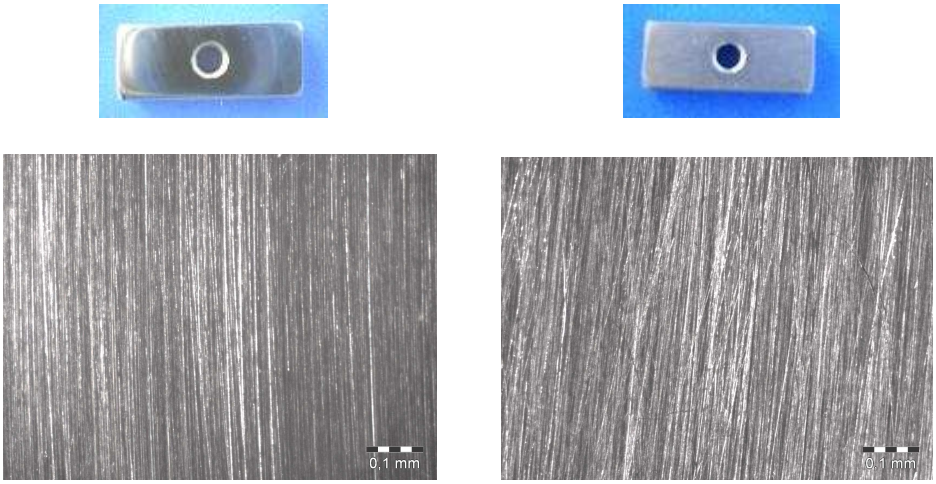
O aspecto visual da superfície dos corpos de prova do aço 22Cr na temperatura

de 100°C revela a ocorrência de corrosão generalizada, mostrando a ineficiência da mistura 1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA em HCl 15 % p/v, contudo não foi identificada presença de pite, conforme Figura 5.6. Para este material nestas condições a temperatura teve um efeito preponderante na corrosão.

Dos casos analisados, apenas o aço N80 a 50°C apresentou corrosão localizada, mesmo assim com formação de poucos pites pequenos (diâmetros até 0,05 mm) com pouca profundidade.

Após análise da corrosão localizada realizada a partir da mistura que apresentou melhor desempenho em termos de taxa de corrosão (1,5 % p/v de SH + 1,5 % p/v de CA) em todos os materiais pesquisados, constatou-se a presença de corrosão localizada apenas no aço N80 a 50 °C (Figura 5.14).

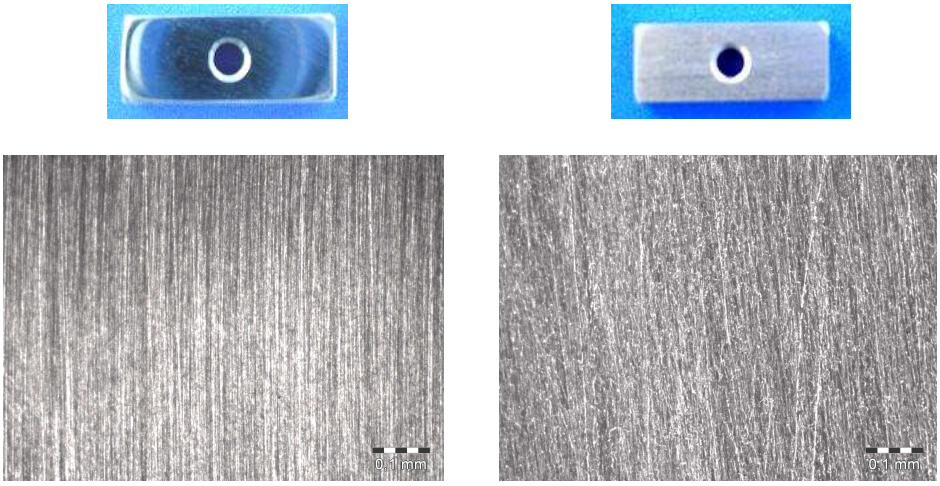
AÇO 13Cr



(a) (b)

Figura 5.12 Aço 13Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C.

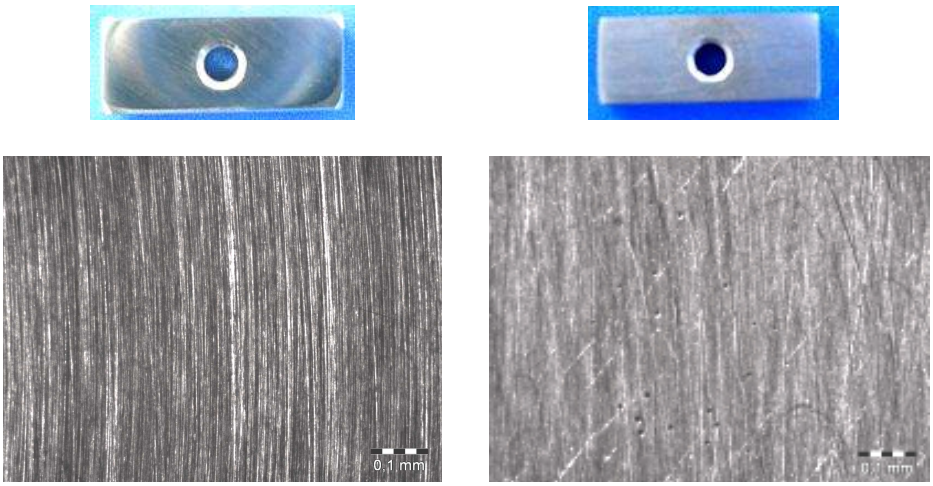
AÇO 22Cr



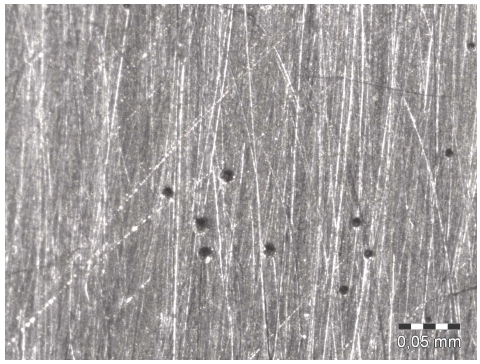
(a) (b)

Figura 5.13 Aço 22Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C.

AÇO N80



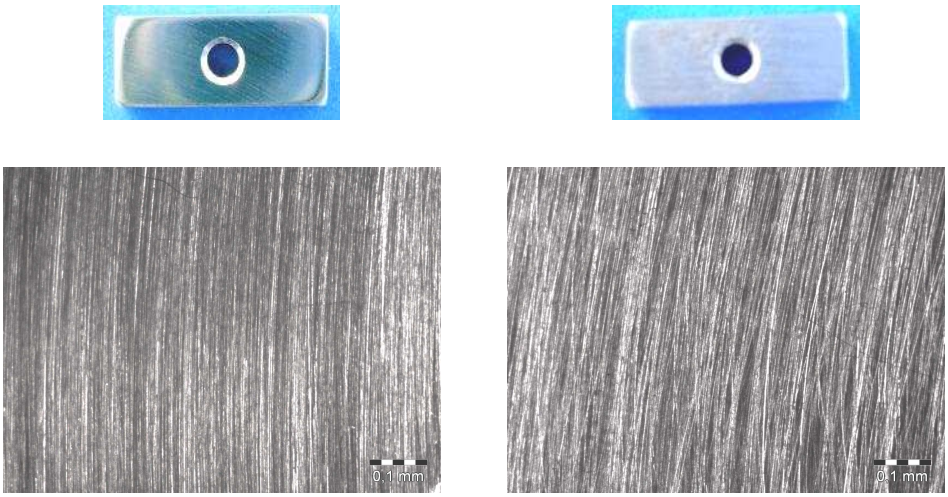
(a) (b)



(c)

Figura 5.14. Aço N80 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) do ensaio, em aumento de 20X e 50X, respectivamente. Mistura a 50°C.

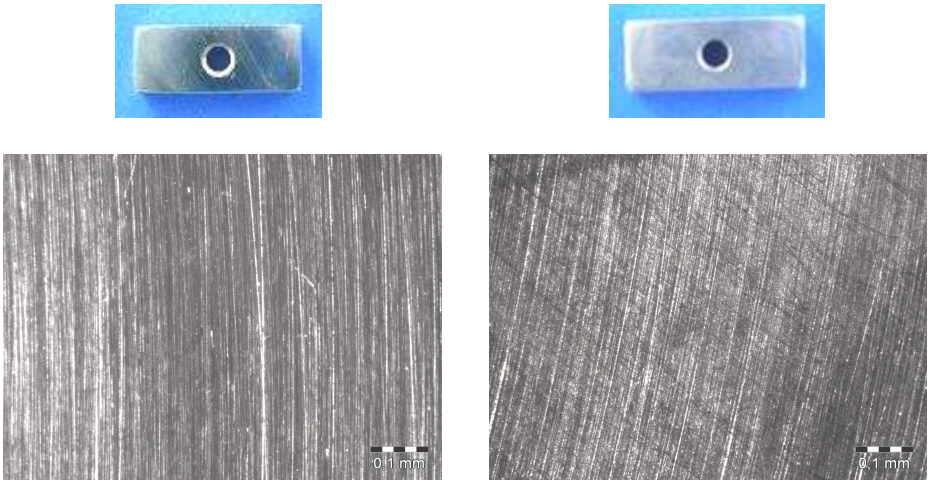
AÇO P110



(a) (b)

Figura 5.15. Aço P110 antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 50°C.

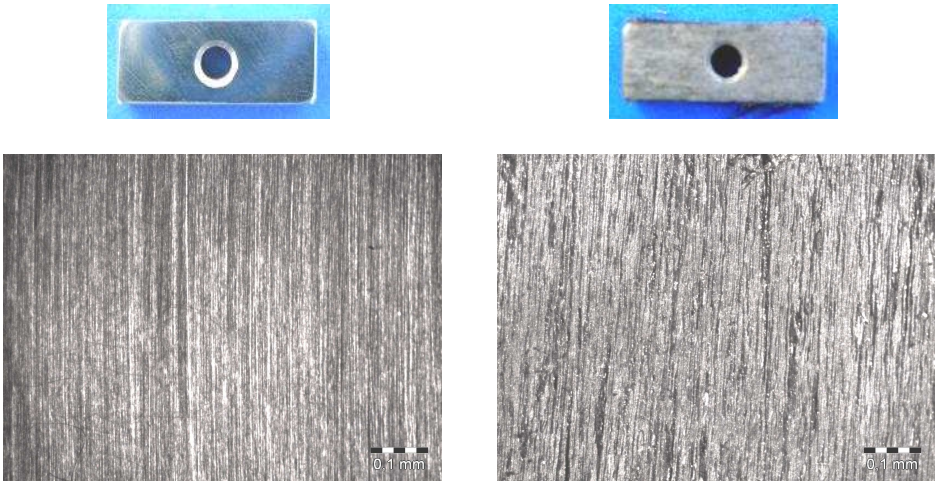
AÇO 13Cr



(a) (b)

Figura 5.16. Aço 13Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C.

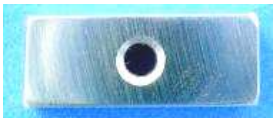
AÇO 22Cr

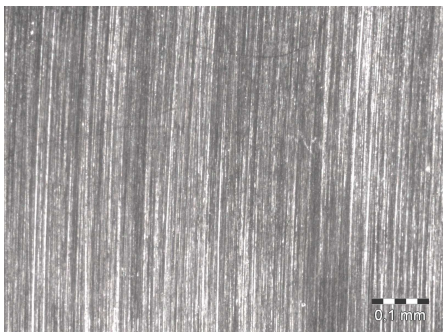


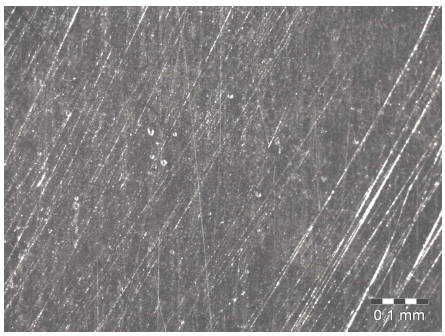
(a) (b)

Figura 5.17. Aço 22Cr antes (a) e após (b) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C.

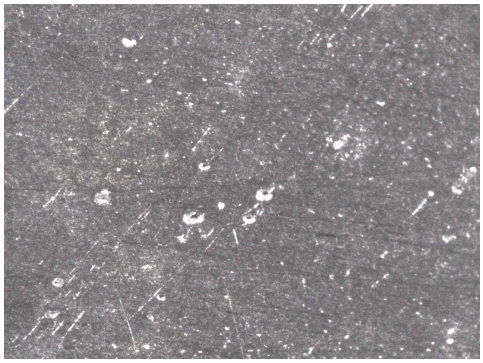
AÇO N80







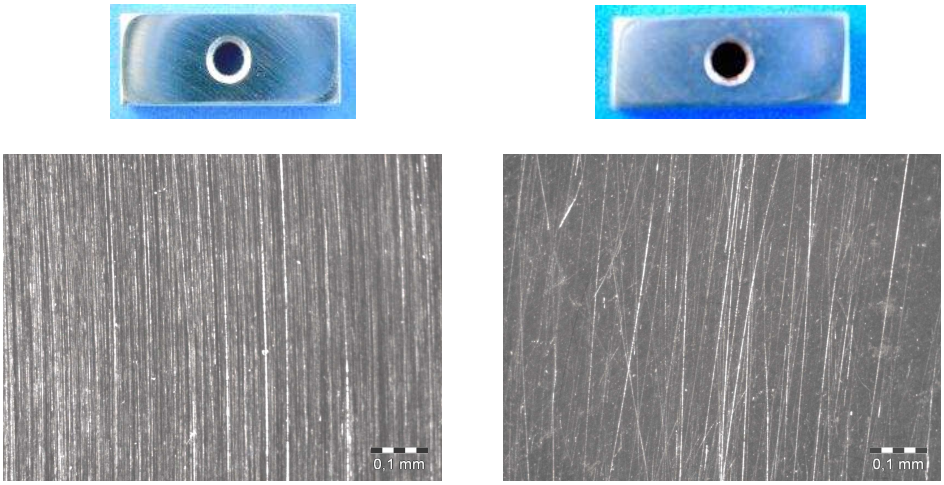
(a) (b)



(c)

Figura 5.18. Aço N80 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) o ensaio, em aumento de 20X e 50X, respectivamente. Mistura a 100°C.

AÇO P110



(a) (b)

Figura 5.19. Aço P110 antes (a) do ensaio. Após (b), (c) o ensaio, em aumento de 20X. Mistura a 100°C.

5.1.4.4 Análise estatística dos dados

Com o intuito de analisar os resultados de perda de massa, avaliando o grau de significância dos fatores, ou seja, identificando quais as variáveis que realmente exercem influência nos valores de taxa de corrosão (variáveis de resposta), foram gerados diagramas de Pareto para cada aço dos ensaios do planejamento de experimento, estes diagramas, conforme cita Calado (2003), representam de maneira rápida e clara quais os efeitos estatisticamente relevantes.

Os gráficos de Pareto, representados nas Figuras 5.20 a 5.23, mostram de forma clara e rápida a sensibilidade da perda de massa ou taxa de corrosão (variável de resposta) em relação à variação de temperatura, composto químico ou concentração. Como as variáveis envolvidas tem unidades diferentes, realizou-se uma normalização

através de transformações matemáticas com o domínio entre -1 e +1.

A Figura 5.20, referente ao aço inoxidável 13Cr, revela que todas as variáveis e suas interações (concentração do composto acetilênico *CA*, temperatura *Temp*, concentração do sal halogenado *SH* e as interações *CA x Temp*, *SH x CA* e *SH xTemp*) exercem influência na variável resposta (taxa de corrosão). Embora as variáveis *CA*, *Temperatura* e sua interação tenham os maiores efeitos, o valor da variável *SH* e das outras interações não devem ser desprezados.

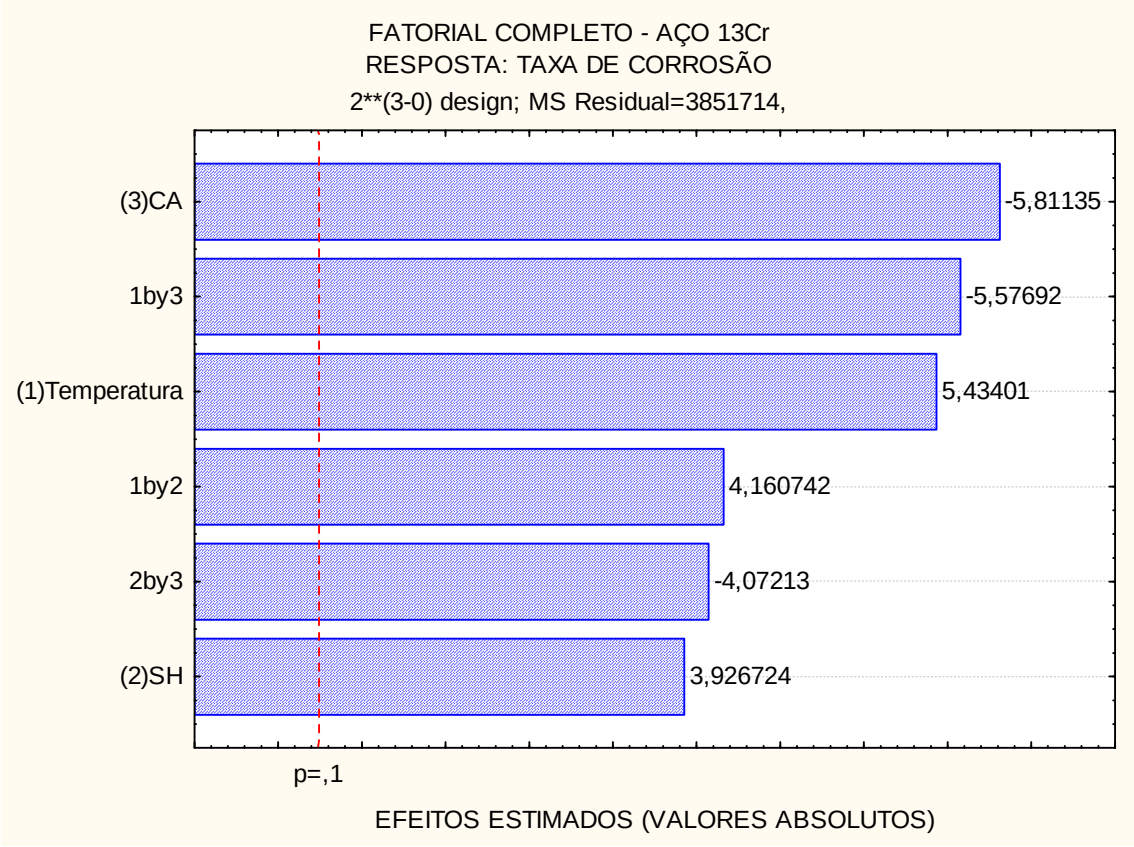


Figura 5.20. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço 13Cr.

Apesar da variável temperatura (*Temp*) exercer a maior influência na taxa de corrosão do aço 22Cr (Figura 5.21) verificou-se que todos os outros efeitos, semelhantemente ao caso anterior, são significativos. Dentre todos os efeitos analisados,

as duas interações (*SH x CA* e *CA x Temp*), mostraram exercer pouca influência, porém, estas sinergias não devem ser desprezadas.

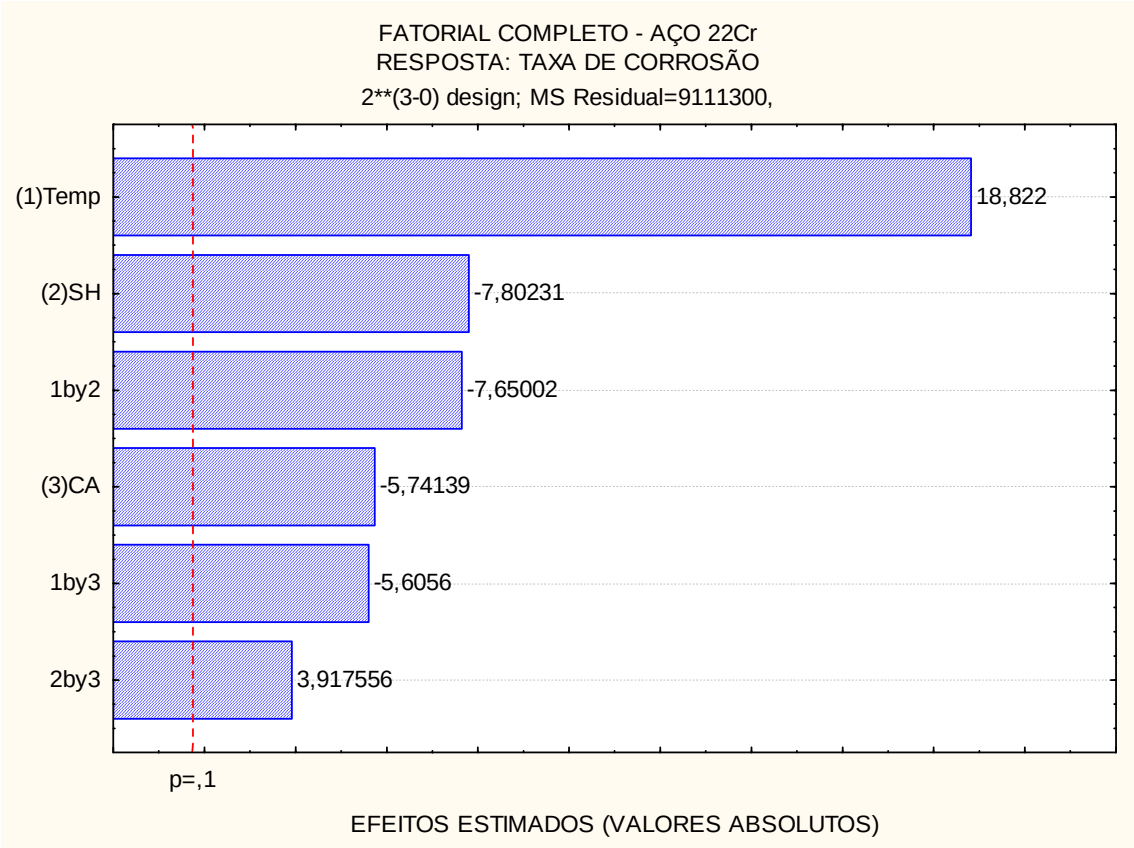


Figura 5.21. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço 22Cr.

Quanto ao aço-carbono N80 (Figura 5.22) todas as variáveis e suas interações exibiram um comportamento relevante na variável taxa de corrosão (variável resposta).

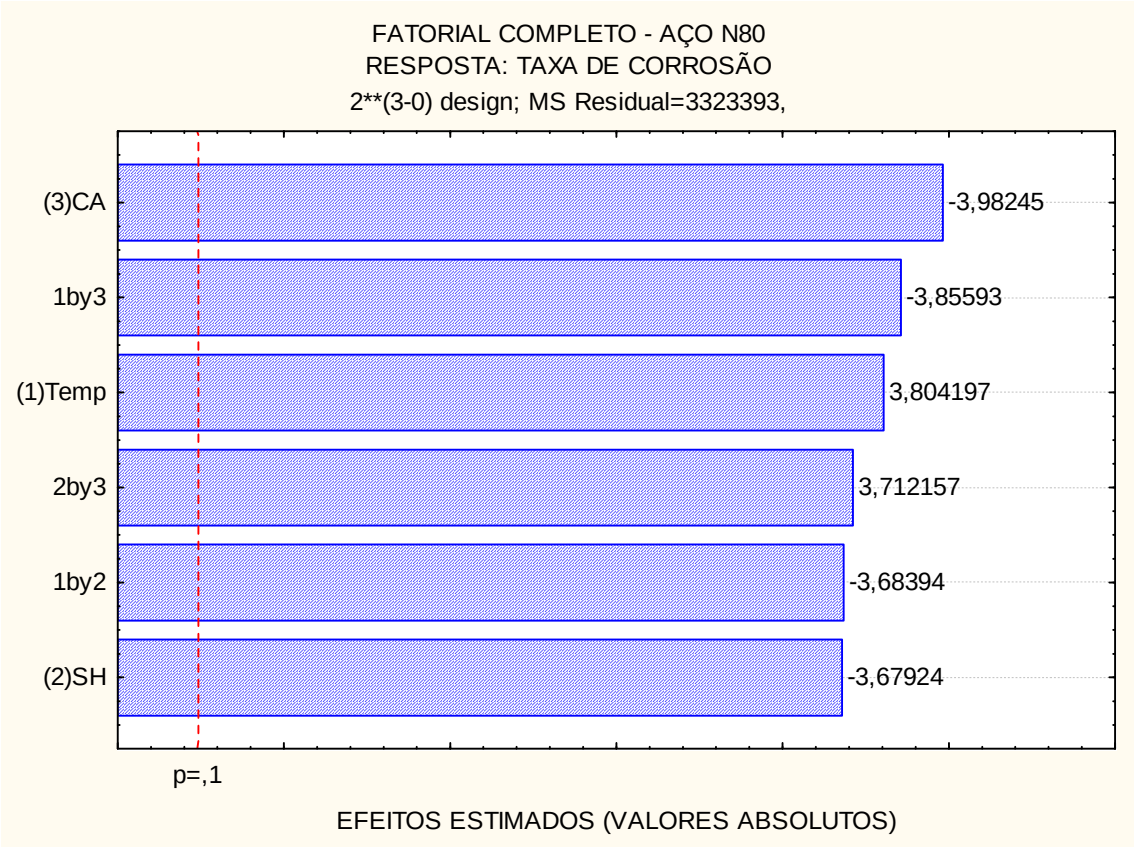


Figura 5.22. Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço N80.

Conforme é mostrado na Figura 5.23, dentre efeitos calculados, a concentração do composto acetilênico (*CA*), a interação da temperatura com a concentração do composto acetilênico (*Temp x CA*) e a Temperatura *(Temp)* exercem influência nos valores da taxa de corrosão do aço P110. Semelhante ao caso do aço 13Cr, a variável concentração do sal halogenado e as interações *SH x CA* e *SH x Temp* exercem, embora, em menor grau, influência na variável resposta.

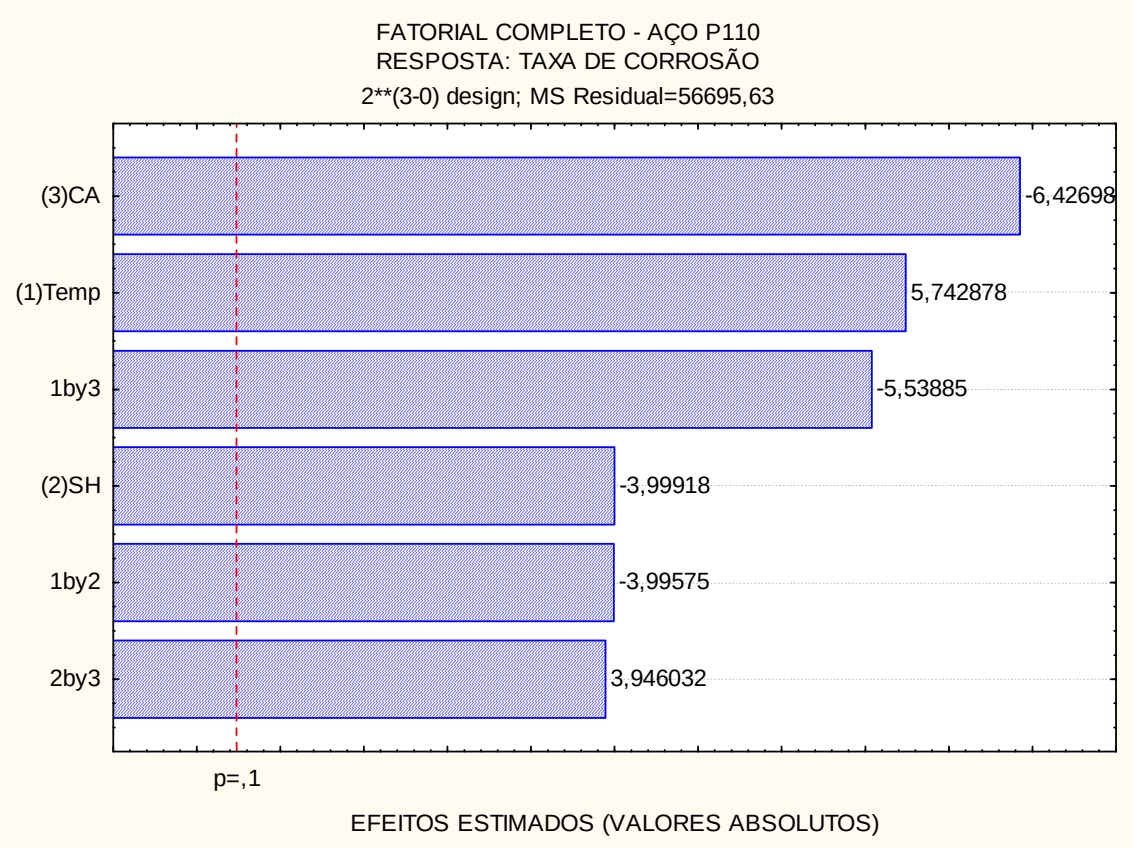


Figura 5.23 Diagrama de Pareto em função dos valores dos efeitos - Aço P110.

Em uma análise geral, a variável *Temperatura* efetivamente exerce forte influência na taxa de corrosão do aço 22Cr. Isto mostra o grau de complexidade no controle do processo corrosivo deste aço. A influência da temperatura na taxa de corrosão do aço 22Cr também foi confirmada nos resultados dos ensaios de perda de massa, pois nenhuma das misturas testadas foi efetiva nas temperaturas a 80°C e 100°C.

5.1.4. Misturas SH + CA aditivadas com compostos CNS, DDP e BSC.

Na Tabela 5.15 estão organizados todos resultados dos ensaios de perda de massa realizados nas temperaturas de 50°C e 80°C durante 5 h, com a mistura SH e CA, em diferentes proporções, aditivadas com os compostos CNS, DDP e BSC.

Observa-se que todas as formulações avaliadas na proteção do aço 22Cr são eficientes nas temperaturas testadas, sendo independentes das concentrações de SH e CA utilizadas.

Com relação ao aço 13Cr verifica-se que para concentrações menores de SH e CA só há uma ação inibidora eficiente a 50°C, independente das variações de concentração dos outros aditivos. Para a mistura de 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA a presença dos outros constituintes torna a formulação efetiva a 50°C e a 80°C nas concentrações máximas e mínimas dos outros aditivos.

Os aços N80 e P110 apresentaram, em todas as situações pesquisadas, valores de taxas de corrosão média superiores aos das formulações originais (apenas SH e CA), porém, podem ser utilizadas a 50°C.

Tabela 5.15 Resultados de taxa de corrosão média TC_m usando misturas de SH e CA aditivadas com CNS, DDP e BSC em HCl 15 % p/v a 50°C e 80°C.

					Taxa de corrosão média, TC_m mpy			
	T (°C)	CNS (%p/v)	DDP (%p/v)	BSC (%p/v)	13Cr	22Cr	N80	P110
0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA	50	0,1	0,1	0,1	219	86	125	200
	50	0,2	0,2	0,2	207	86	194	148
	80	0,1	0,1	0,2	1575	146	894	863
0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA	80	0,2	0,1	0,1	1475	165	876	564
	80	0,1	0,2	0,2	1712	133	583	863

1,5 % p/v SH + 0,2 % p/v CA	**50**	0,1	0,2	0,2	144	73	161	157
	80	0,2	0,1	0,2	1206	132	697	518
1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA	**50**	0,1	0,1	0,2	179	78	136	138
	80	0,1	0,1	0,1	640	110	259	313
	80	0,2	0,2	0,2	110	102	578	492

5.2. Ensaios eletroquímicos

5.2.1. Medidas de Impedância Eletroquímica

Nesta etapa foram realizados, inicialmente, ensaios a 50°C por 4 – 5 h com todas as formulações SH e CA para os aços inoxidáveis 13Cr e 22Cr. Maior ênfase, usando esta técnica, foi dada a estes dois aços devido a grande dificuldade na proteção a corrosão deste materiais em pH entre 0 e 1, conforme pôde ser observado nos resultados dos ensaios de perda de massa. Em seguida, foram feitos ensaios a 80°C usando as misturas SH e CA nas concentrações extremas (0,2 % p/v a 1,5 % p/v) para o aço 13Cr.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com 16 h de imersão para o aço 13Cr a 50°C e 80°C visando a elucidação do mecanismo em um tempo maior de imersão, para as misturas binárias com maior e menor eficiência. Com este mesmo propósito, foram realizados ensaios a 16 h com o aço 22Cr a 50°C. Também foram obtidas curvas de impedância eletroquímica, para o aço 13Cr, com o uso da mistura SH e CA, aditivada com os compostos CSN, DDP e BSC, primeiro a 50°C / 16h e 80°C durante 4h e 16h. Por fim, são apresentados alguns resultados dos aços N80 e P110 a

50°C, por 4-5 h usando a mistura binária de sal halogenado (SH) e composto acetilênico (CA).

Os resultados das medidas de impedância sob a forma de diagramas de Nyquist estão representados da Figura 5.24 a 5.49.

Os diagramas obtidos não são semicírculos perfeitos conforme está relatado na teoria da impedância eletroquímica, de acordo com Mansfeld (1982) este fato está relacionado à dispersão de freqüências.

5.2.1.1. Aço 13 Cr - Ensaios a 50°C

Nos diagramas de Nyquist, da Figura 5.29, relativos à mistura de 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA, nota-se uma variação na formação da camada de inibidor sobre o metal, durante as 4 horas de imersão em ácido. Nas duas horas iniciais observa-se a formação de arcos capacitivos na região de alta freqüência e indutivos nas de menores freqüências. Nas duas horas finais, nota-se uma dispersão de dados na região de baixa freqüência, sugerindo o processo de dissolução do metal. O maior arco capacitivo ocorre após 3 h de imersão (maior proteção da camada inibidora formada), enquanto que o menor, após 2 horas de imersão. Esta irregularidade no crescimento dos arcos capacitivos ao longo do tempo pode ser atribuída ao processo de adsorção / dessorção das moléculas da mistura inibidora sobre a superfície do aço 13Cr. Isto ocorre pela presença de cromo na composição do metal, formando uma película de óxido e hidróxido de cromo promovendo um processo autocatalítico de formação de HCl na interface metal / solução (SEDRIKS, 1996). Outros fatores tais como a concentração elevada dos íons cloreto e baixa concentração das substâncias ativas na mistura também têm influência relevante.

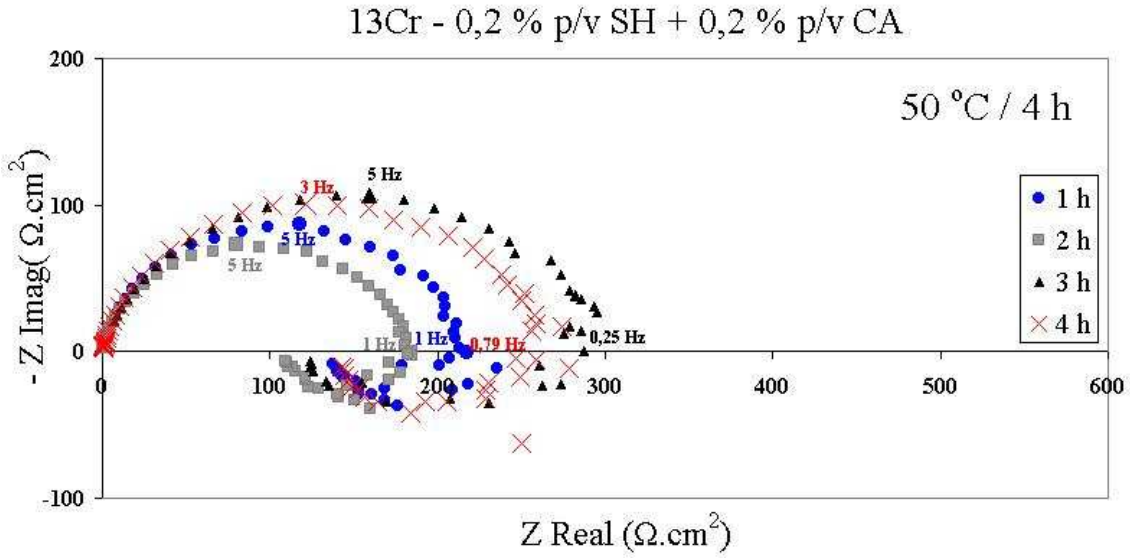


Figura 5.24. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50 °C.

A partir dos resultados obtidos com a mistura de 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, conforme Figura 5.25, também não se observa crescimento regular dos arcos capacitivos. Constatou-se um aumento do arco capacitivo nas duas primeiras horas de ensaio (maior efeito protetor da película formada do inibidor de corrosão). O maior arco capacitivo surge após 2 h de imersão do metal, entretanto, diminui após 3 e 4 h, voltando aumentar com tamanho muito próximo observado após 5 h de experimento. Não se observa uma variação significativa no comportamento do filme protetor formado na interface metal / solução ao longo das 5 horas de imersão do metal. Em todas as situações observou-se o desenvolvimento de arcos capacitivos em freqüências elevadas e indutivos em baixas freqüências.

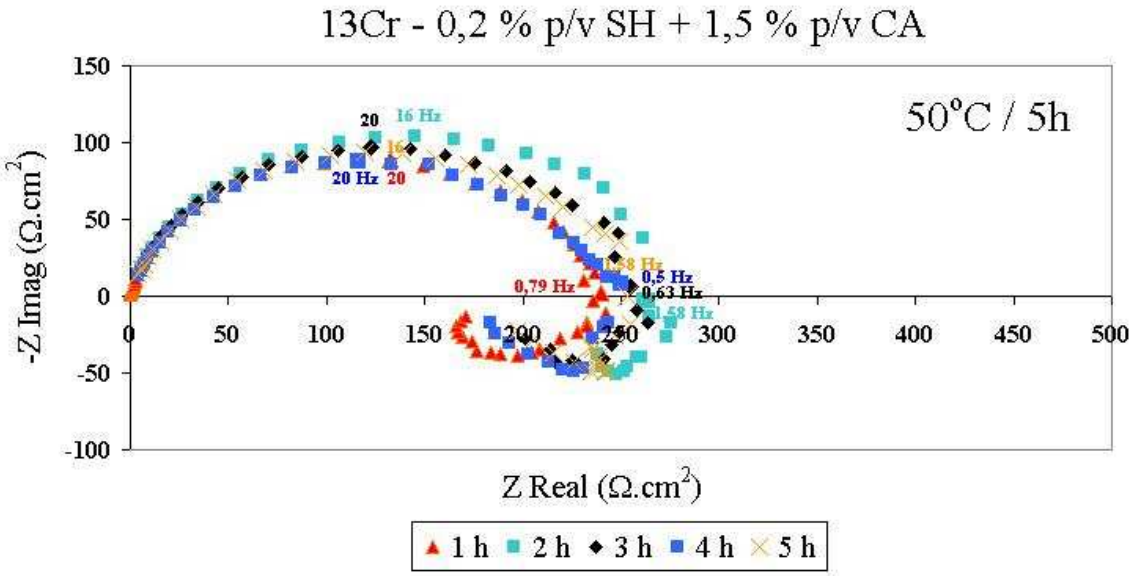


Figura 5.25. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50 °C.

Os resultados apresentados na Figura 5.26 mostram tamanhos de arcos capacitivos muito semelhantes nas três primeiras horas de imersão do metal, usando a mistura 1,5 % p/v SH + 0,2 % p/v CA. O maior efeito protetor do filme formado ocorre após 4 h de imersão (maior arco capacitivo), contudo, o efeito deste filme diminui após 5 h de testes (menor arco capacitivo).

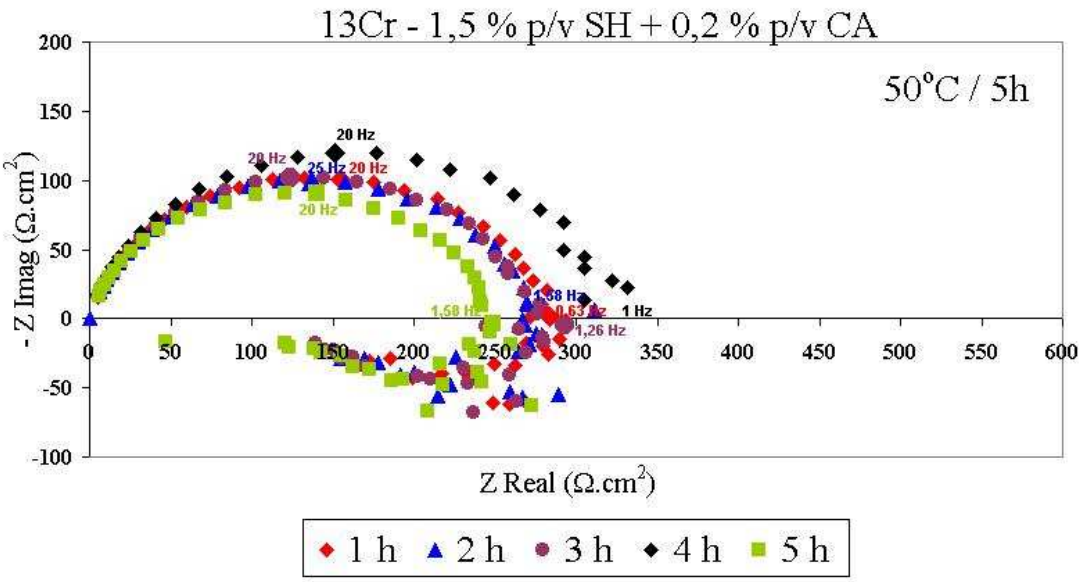


Figura 5.26. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

A Figura 5.27 mostra o comportamento da mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA na proteção do aço 13Cr. Nesta, foram usadas concentrações maiores de SH e CA em relação aos casos anteriores. Também não foi observada uma regularidade no crescimento dos arcos capacitivos durante as 5 h de ensaio. O maior efeito protetor do filme formado ocorre na primeira hora de imersão, embora na quinta hora o arco volte a aumentar com magnitude próxima a primeira hora de teste. Apenas a partir da segunda hora de ensaio, nota-se o desenvolvimento de um arco capacitivo, em alta freqüência, e um indutivo na região de baixa freqüência.

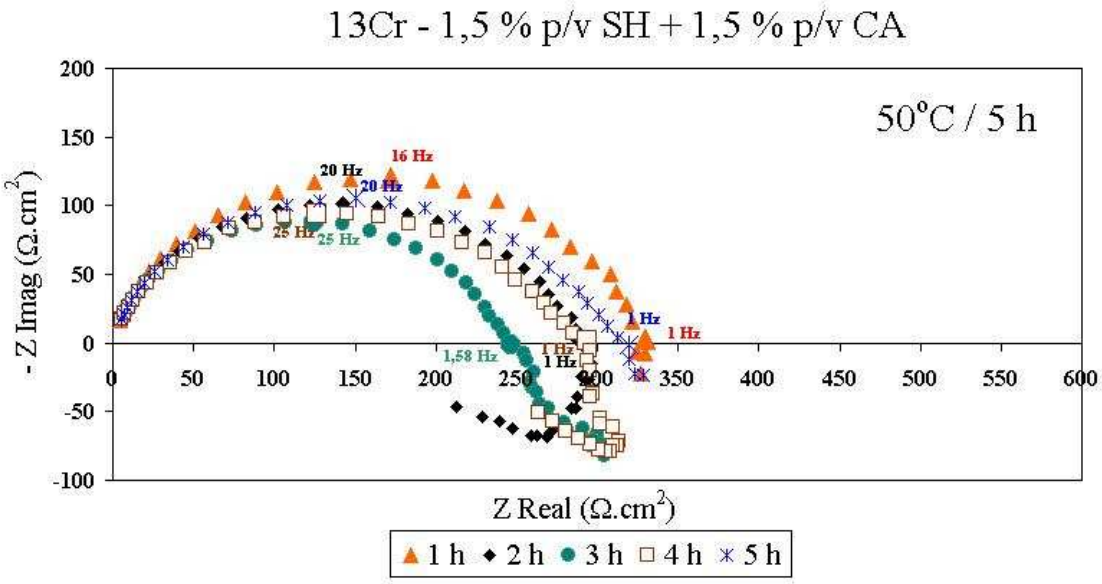


Figura 5.27. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

Na Tabela 5.16 resume o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) da mistura formada por SH + CA, em diversas proporções, na proteção do aço 13Cr em HCl 15 % p/v a 50°C durante 4 -5 h de imersão. A mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA demonstra ter menor efetividade na proteção contra o ataque corrosivo do aço 13Cr, pois possui um valor de capacitância significativamente maior que as outras misturas e isto é explicado pela menor uniformidade do filme formado na interface metal / solução. Estes resultados estão de acordo com os observados nos ensaios de perda de massa.

Tabela 5.16 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, durante imersão de 4 - 5 h a 50°C.

		Capacitância da dupla camada elétrica, C_{dce} (μ F)				
Mistura (% p/v)		**Tempo (h)**				
SH	**CA**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
0,2	**0.2**	149	173	117	194	-
0,2	**1,5**	25	30	31	24	25
1,5	**0,2**	29	21	29	24	34
1,5	**1,5**	31	27	27	22	26

Na Figura 5.28 estão apresentados os diagramas de Nyquist das misturas 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA e 1,5 % SH p/v + 1,5 % p/v CA pesquisadas na proteção do aço 13Cr a 50°C por 4 horas, comparando-se com o teste em branco. Embora com mistura 0,2 % SH p/v + 0,2 % p/v CA tenha se formado um arco capacitivo bem superior ao do branco, mesmo assim é significativamente menor em comparação ao arco obtido com a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA.

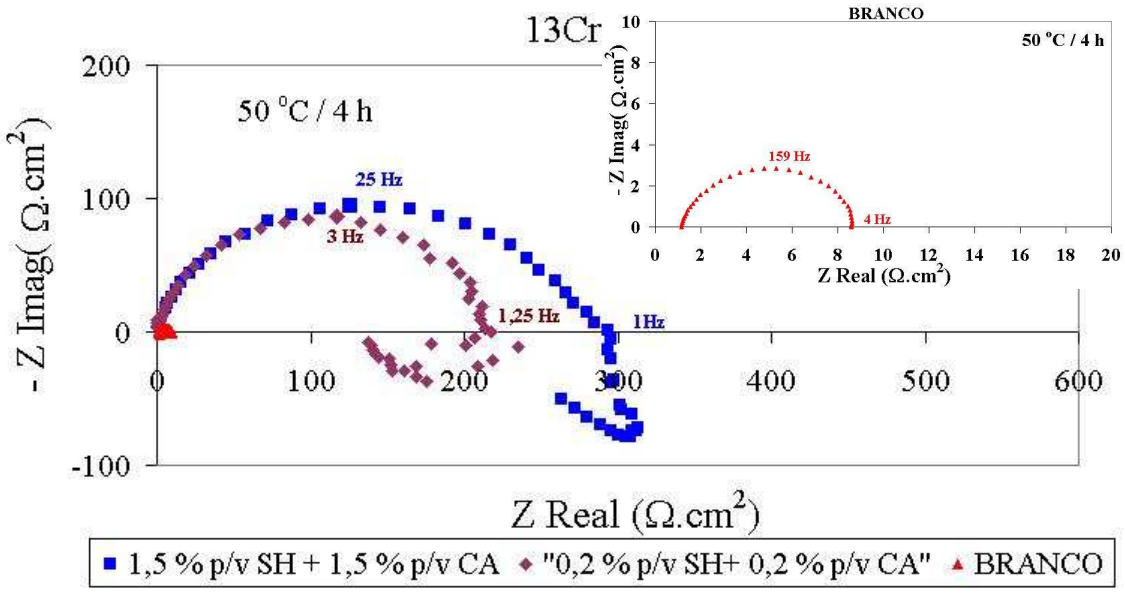


Figura 5.28. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50°C – Comparação com o branco.

Analisando os diagramas de Nyquist, da Figura 5.29, referentes a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, percebe-se que não há ocorrência de um crescimento regular do tamanho dos arcos capacitivos. O comportamento dos valores de capacitância da dupla camada elétrica ao longo de 16h está apresentado no gráfico da Figura 5.30. Entre 2-8 h a variação não é significativa, podendo ser observada entre 10 e 16 h. O menor valor de capacitância ocorre após 16h de imersão, isto é, período no qual a película formada do inibidor de corrosão é mais uniforme, tornando-o mais efetivo. Os arcos capacitivo e indutivo se desenvolveram em todas as situações, entretanto, não é possível supor a formação de um segundo arco capacitivo nestas situações em função da dispersão e da descontinuidade dos dados na região de baixa freqüência.

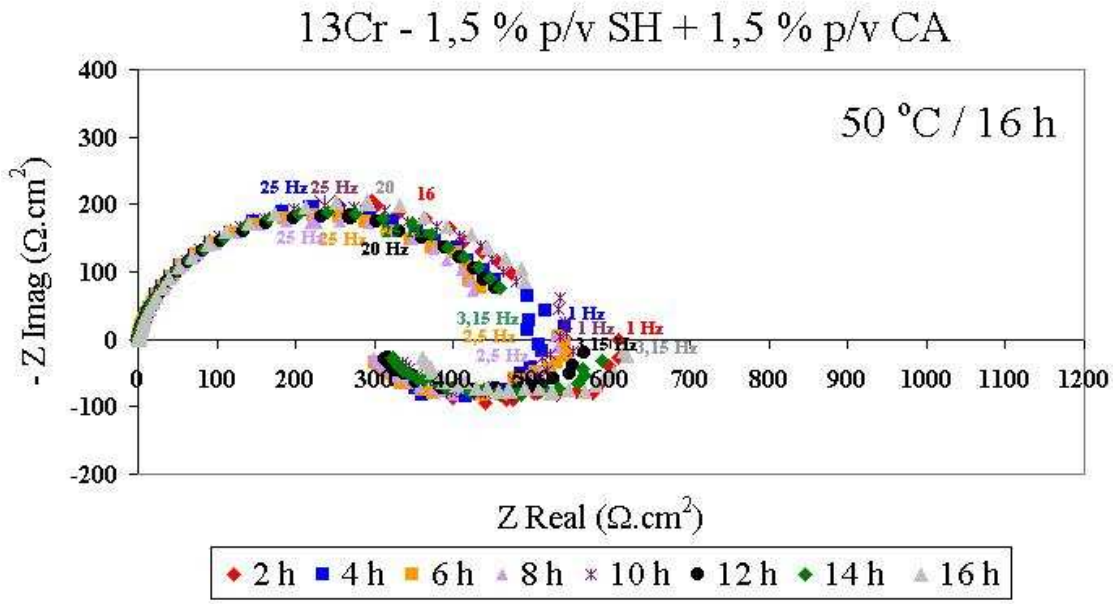


Figura 5.29. Diagramas de Nyquist - Ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C.

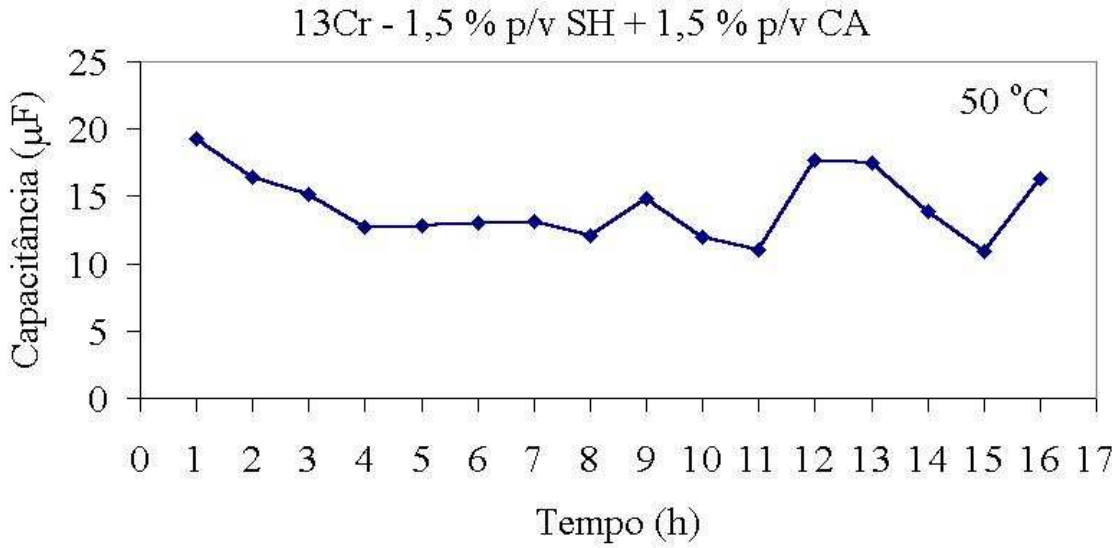


Figura 5.30. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C.

Na Figura 5.31, os resultados entre 2 e 14 h de imersão do aço 13Cr na mistura 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA + 0,1 % p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC, apresentaram arcos capacitivos com tamanhos significativamente próximos. Atingido as

16 h de experimento, o efeito da película formada sobre o metal diminui, exibindo um arco capacitivo menor. A Figura 5.32 exibe de forma mais clara a relação do comportamento da capacitância da dupla camada elétrica ao longo das 16 horas de experimento. A C_{dce} cresce após 3 h de imersão, permanece praticamente estável entre 4 e 8 h de imersão (filme inibidor estável), logo em seguida oscila consideravelmente até o fim das 16 h. Esta oscilação pode ser atribuída a uma variação na uniformidade da película formada provocado pelo processo de adsorção / dessorção de moléculas da mistura testada na superfície do metal. A Figura 5.33 mostra uma comparação entre os diagramas de Nyquist dos ensaios com o uso desta mistura e o branco realizados a 50°C por 5 h.

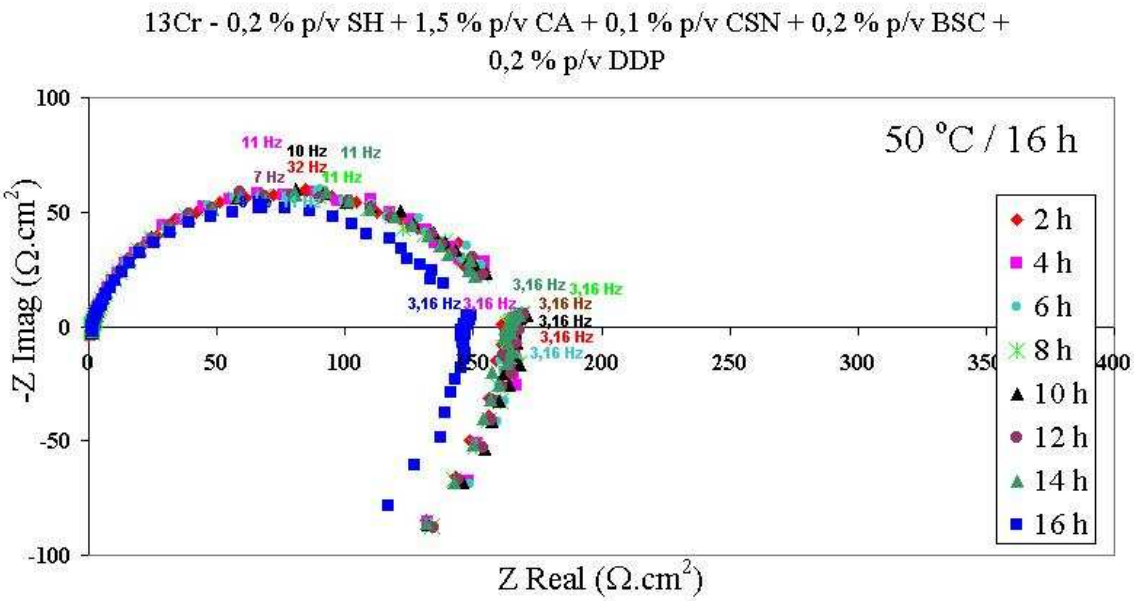


Figura 5.31. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C.

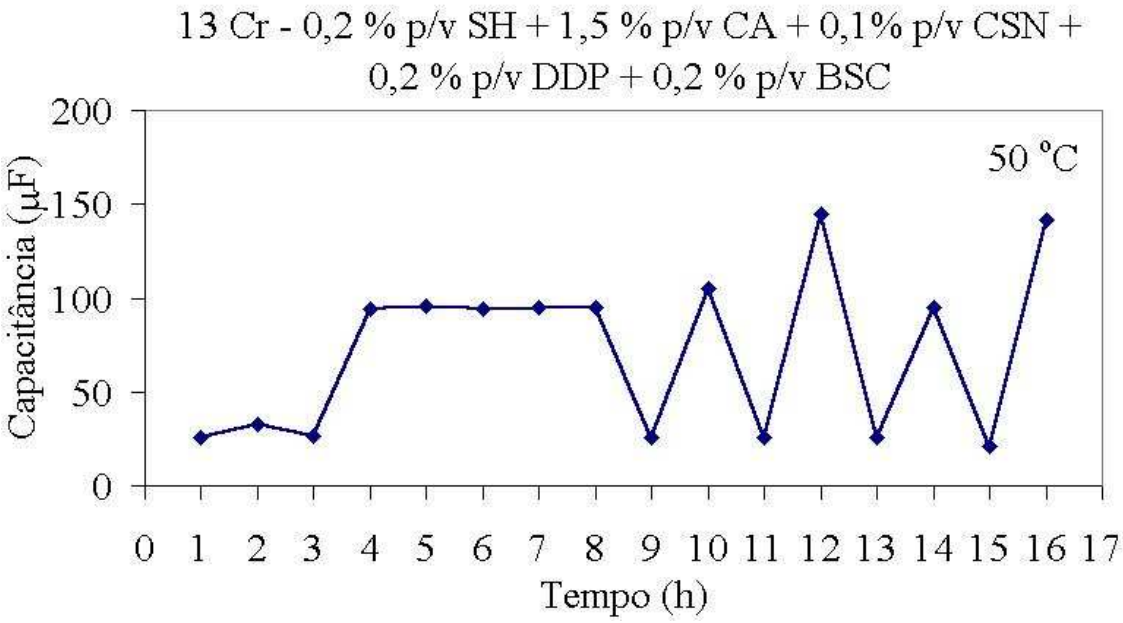


Figura 5.32. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C.

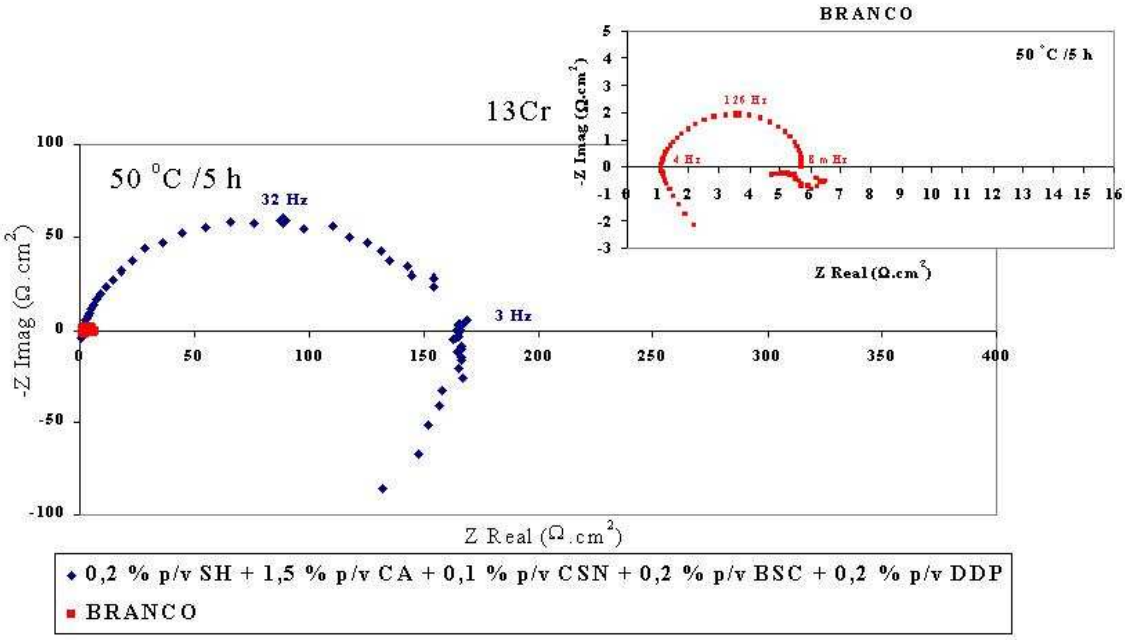


Figura 5.33. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C- Comparação com o branco.

5.2.1.2. Aço 13 Cr - Ensaios a 80°C

O comportamento do filme de inibidor de corrosão formado sobre o aço 13Cr, usando a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, está apresentado na Figura 5.34. Inicialmente, os arcos capacitivos formados durante 16h de experimento a 80°C, mostram crescimento regular até 6-8 h de ensaio, entretanto, a partir deste momento observa-se uma diminuição destes arcos até o final do experimento. Isto significa a perda de espessura do filme de inibidor de corrosão desenvolvido após oito horas de teste.

Na Figura 5.35 observa-se que nos intervalos de 2–6h e 8-10h os arcos capacitivos exibem tamanhos bastantes parecidos, significando estabilidade do filme inibidor formado. Nota-se também um crescimento regular dos arcos capacitivos no intervalo de 12 até 16 h, onde a mistura pesquisada atinge maior desempenho.

O perfil do comportamento das misturas apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35, em termos dos valores de capacitância da dupla camada elétrica, está exposto no gráfico da Figura 5.36. Este gráfico mostra que a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA apresenta maior estabilidade nos valores de capacitância ao longo de 10 h. Isto significa que o filme formado possui espessura satisfatória e boa adsorção. Entretanto, esta estabilidade diminui continuamente até 16h. A mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA, ao contrário, exibe maiores valores de capacitância até 6h e parece diminuir com o tempo.

Comparando–se as duas misturas nas seis primeiras horas de experimento, a mistura com maior concentração de SH e CA é mais efetiva, estando de acordo com o observado nos ensaios de perda de massa.

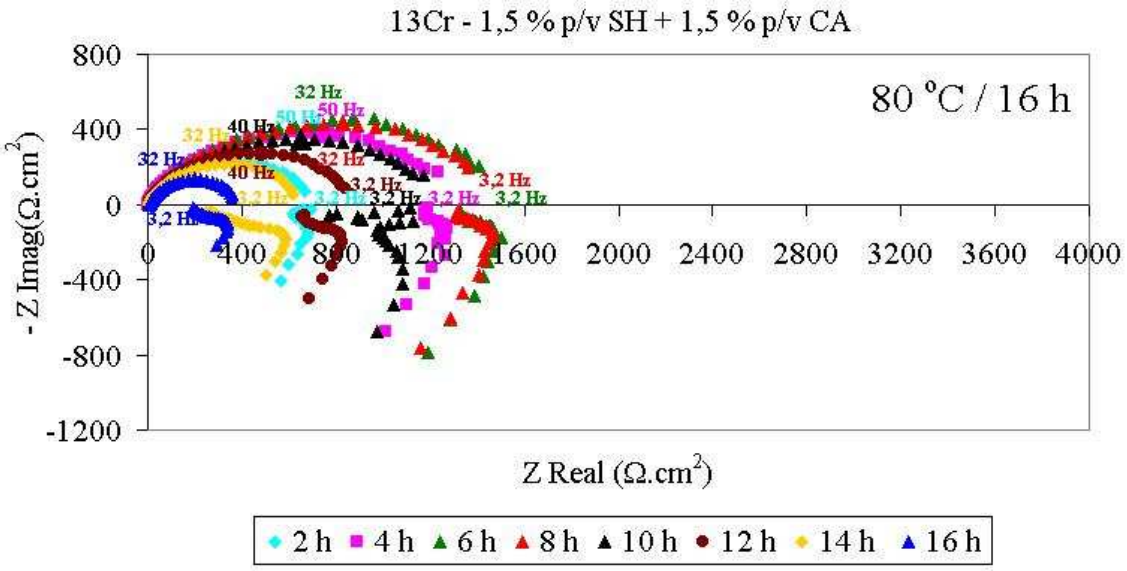


Figura 5.34. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durate imersão de 16 h a 80°C**.**

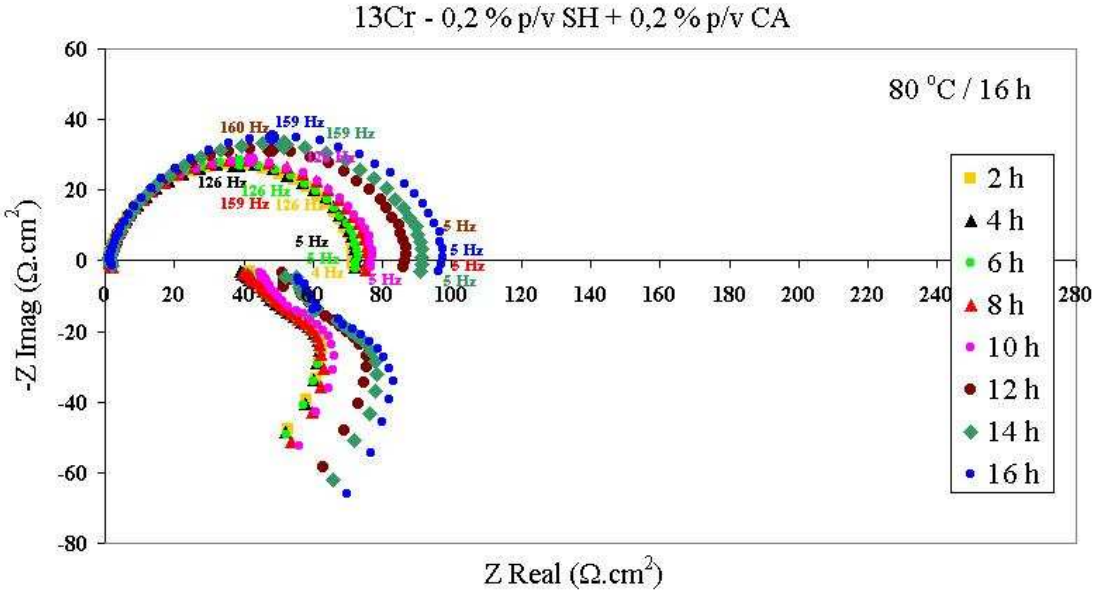


Figura 5.35. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 80°C.

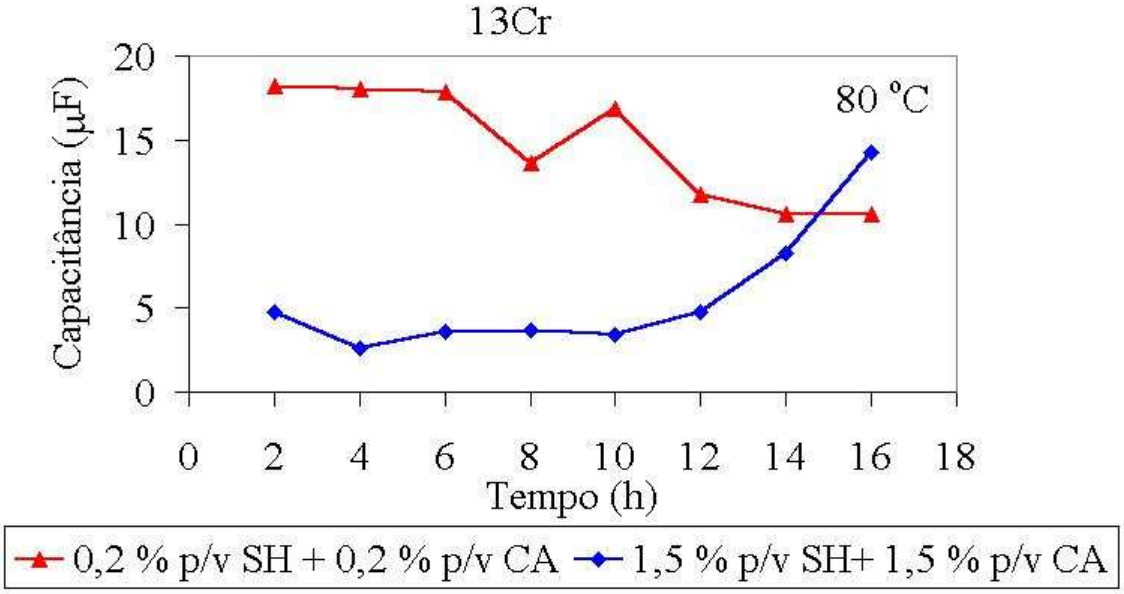


Figura 5.36. Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 80°C.

A Figura 5.37 permite uma comparação das misturas 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA (menor efetividade) e 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA (maior efetividade) na proteção do aço 13Cr em HCl 15 % p/v, após imersão de 16 h a 80°C, com o branco. Os resultados explicam a maior taxa de corrosão por perda de massa ocorrida no caso da mistura com menores concentrações de SH e CA.

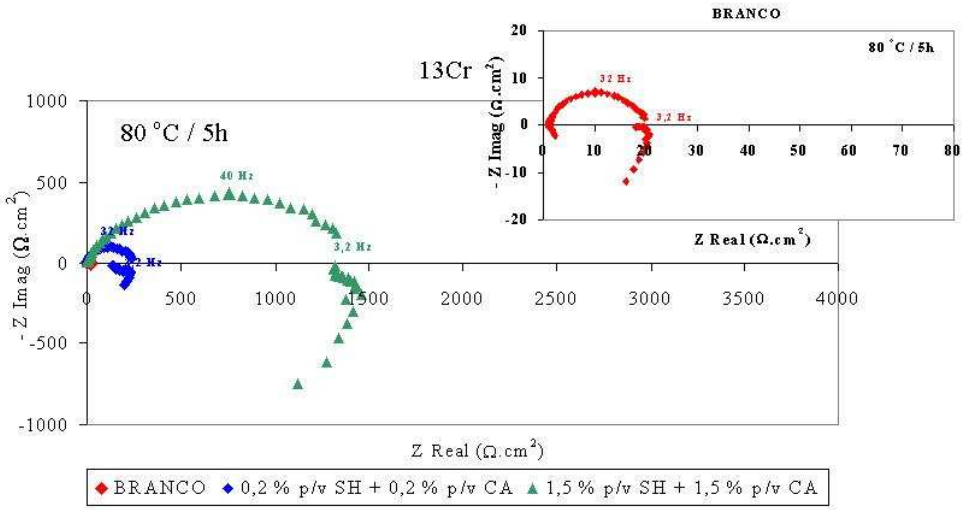


Figura 5.37. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 80°C. Comparação com o branco.

Os diagramas de Nyquist da Figura 5.38 mostram o desempenho da mistura 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA + 0,1 % p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC que foi monitorada durante 4 h a 80°C na proteção do aço 13Cr. Observam-se arcos capacitivos que apresentaram um decréscimo regular de tamanho a cada 1h, indicando a diminuição da efetividade da mistura ao longo do tempo. A Tabela 5.17 confirma esta informação, exibindo o perfil do comportamento do filme do inibidor formado na superfície do aço. Ocorre também após 1 h, 3 h e 4 h o desenvolvimento, em baixa freqüências, de arcos capacitivos e um indutivo após 2 h, que pode ser atribuído a uma mudança no mecanismo de inibição.

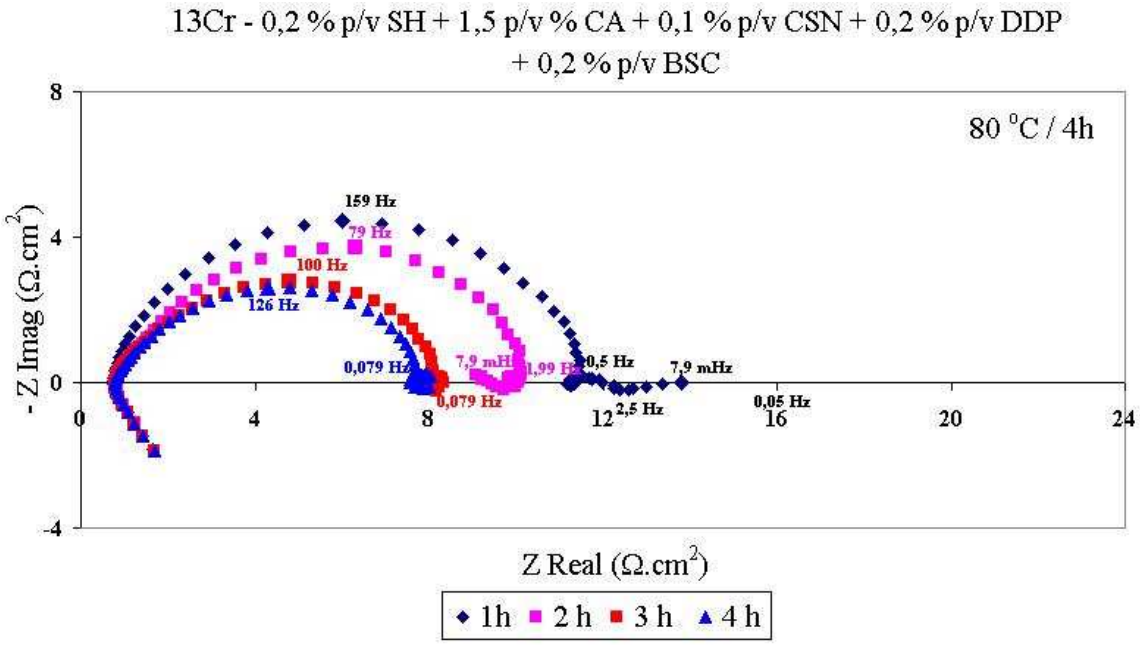


Figura 5.38. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 80°C.

Tabela 5.17 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 13Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 0,2 % SH p/v + 1,5 % p/v CA + 0,1 % p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC, durante 4 a 80°C.

Tempo (h)	C_{dce} (µF)
1	104
2	241
3	240
4	199

5.2.1.3. Aço 22 Cr - Ensaios a 50°C

A proteção do aço 22Cr foi estudada com o uso da mistura 0,2 % SH p/v + 1,5 % p/v CA a 50°C durante 5h, está mostrada na Figura 5.39. Nota-se arcos

capacitivos e indutivos bem definidos. Entre 1-2h de experimento, formaram-se arcos capacitivos de tamanhos muito próximos, porém, um pouco menor em 2h. Nesta avaliação, a camada protetora formada tem menor atividade em 5 h e a maior em 1-2h. Além disso, os arcos capacitivos formados mostram uma diminuição regular de tamanho.

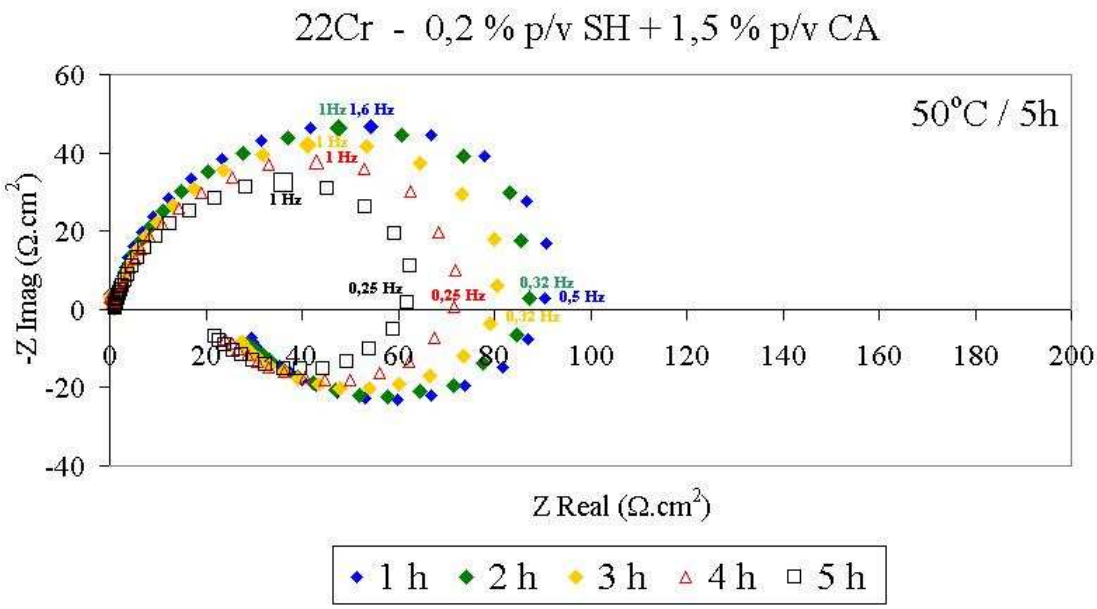


Figura 5.39. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

Os diagramas de Nyquist obtidos, desta vez usando a mistura 1,5 % SH p/v + 0,2 % p/v CA, estão apresentados na Figura 5.40. Percebe-se claramente que a melhor proteção do filme formado ocorre em 1 h e a menor em 5 h. Em 2 h, 3 h e 4 h os arcos possuem tamanhos parecidos, significando que a capacitância da dupla camada elétrica nestes casos tem valores próximos.

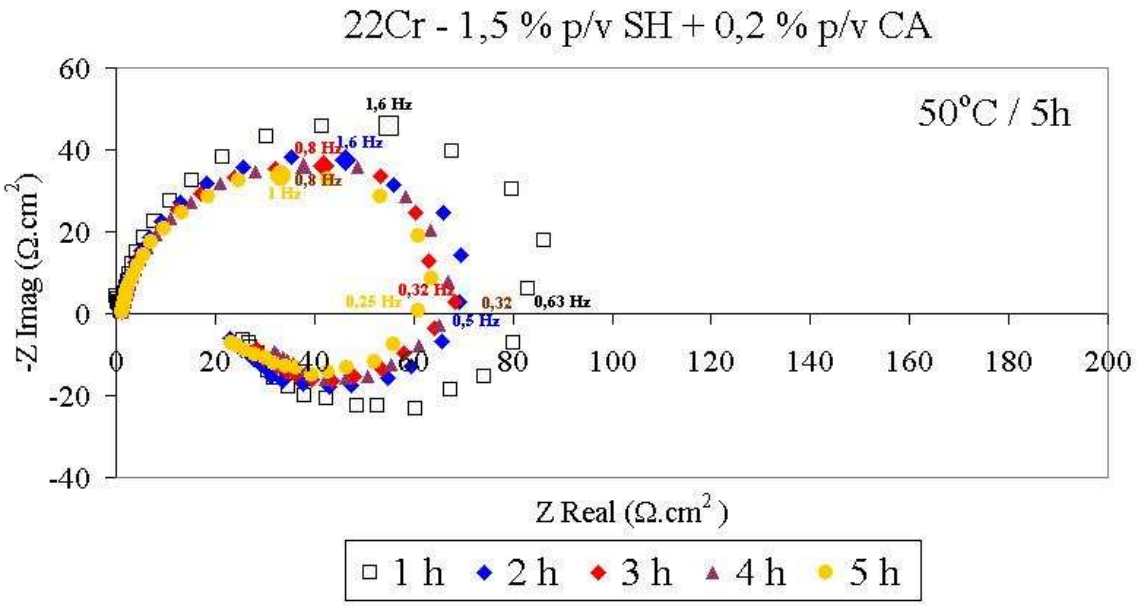


Figura 5.40. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

A Figura 5.41 mostra os arcos capacitivos seguidos de indutivos formados com o uso da mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA na proteção do aço 22Cr durante 5h a 50°C. O maior grau de cobertura da película sobre a superfície metálica ocorre entre 1 e 2 h de experimento. Após este intervalo, esta proteção decresce até completar o experimento. Os arcos referentes ao intervalo de 3-4 h, como nos dois primeiros, têm tamanhos semelhantes. A maior concentração de SH e CA conferiu a esta mistura (principalmente pela maior concentração de CA) um efeito sinérgico positivo na proteção do aço 22Cr, em relação às duas misturas anteriores.

A variação no comportamento do filme do inibidor de corrosão formado na interface metal / solução, é mostrado na Figura 5.42. Nela, os valores de capacitância da dupla camada elétrica são menores quando usado a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA na proteção do aço 22Cr, ao longo de 5h de ensaio (mistura mais efetiva). Este resultado confirma o obtido nos experimentos de perda de massa.

Na Figura 5.43, os arcos capacitivos das misturas 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA,

1,5 % p/v SH + 0,2 % p/v CA e 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, usadas na proteção do aço 22Cr a 50°C por 5 h, são comparados o arco capacitivo obtido com o branco.

Nestes casos também houve a ocorrência de arcos indutivos bem definidos em baixas freqüências.

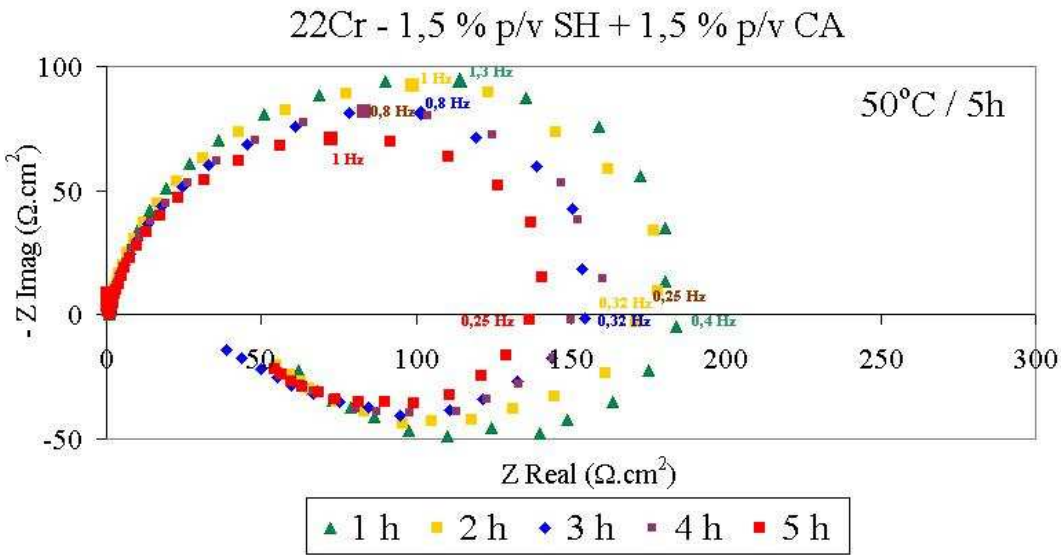


Figura 5.41. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

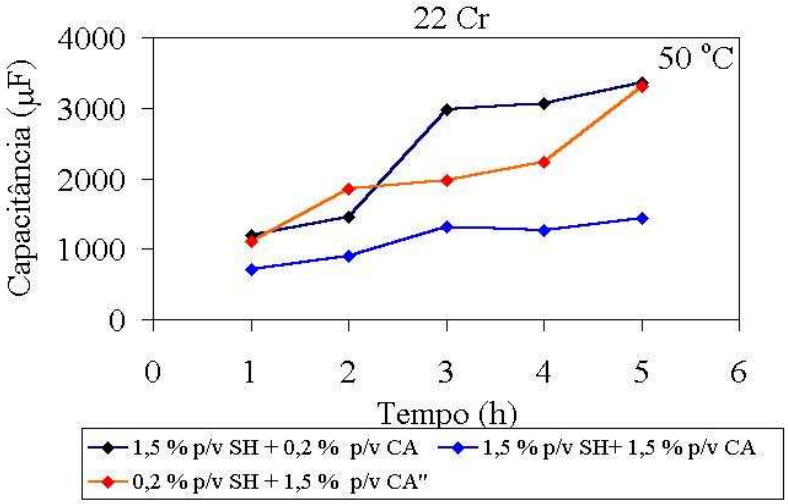


Figura 5.42 Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

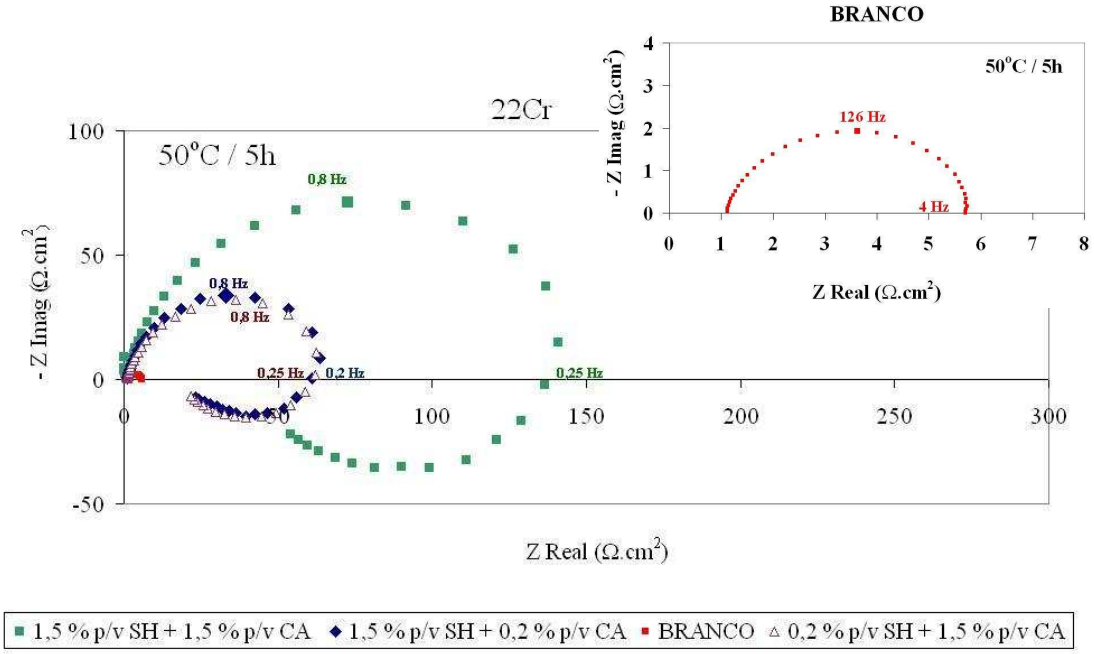


Figura 5.43. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. Comparação com o branco.

A mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA também foi avaliada na proteção do aço 22Cr, durante 16h de experimento a 50°C. Na Figura 5.44, nota-se níveis distintos de proteção na interface metal / solução ao longo do tempo de ensaio, e, além disso, exibe um decréscimo regular na efetividade do filme formado. Fenômenos indutivos também ocorreram conforme os respectivos diagramas ao longo das 16 h de testes.

Na Figura 5.45 pode-se perceber um aumento da capacitância da dupla camada elétrica ao longo do tempo, significando a diminuição progressiva da espessura do filme do inibidor formado e, conseqüentemente, a redução da eficiência da mistura avaliada.

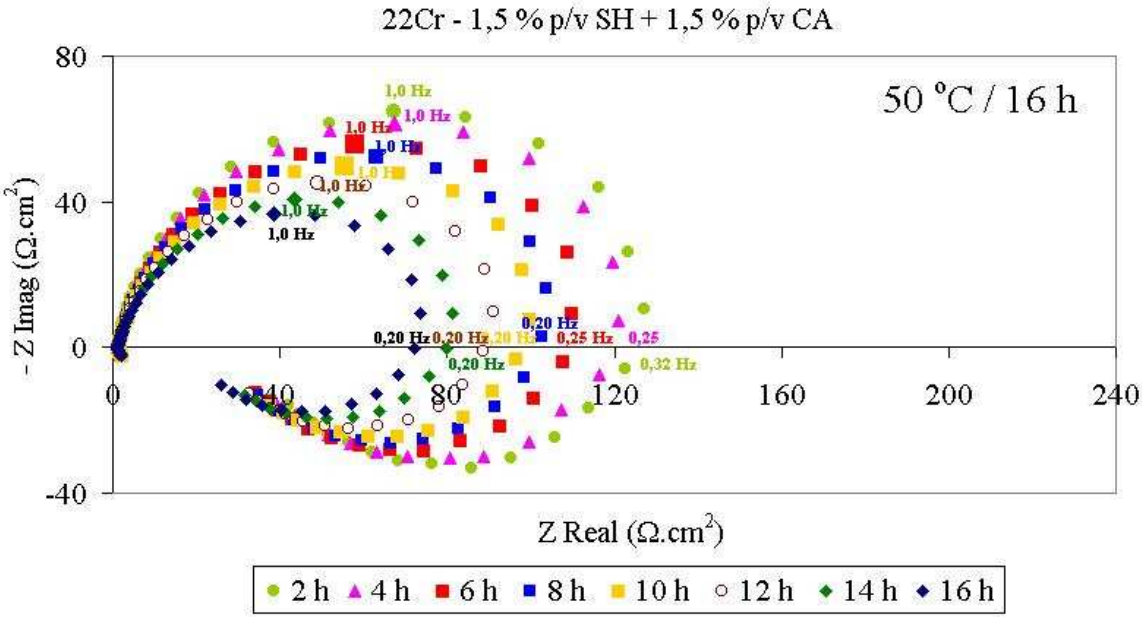


Figura 5.44. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50 °C.

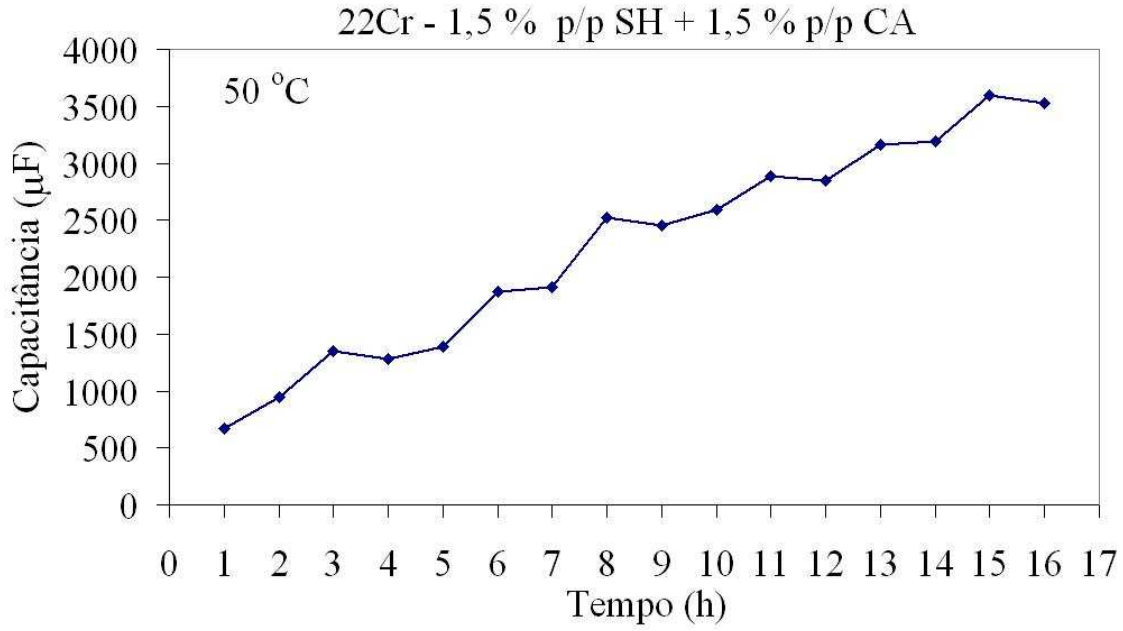


Figura 5.45. Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, durante imersão de 16 h a 50°C.

5.2.1.4. Aço N80 - Ensaios a 50°C

A Figura 5.46 mostra o desempenho da mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA avaliada na proteção do aço-carbono comum N80, durante 5 h a 50°C. Os diagramas de Nyquist indicam a ocorrência do fenômeno de adsorção / dessorção das moléculas da mistura na interface metal / solução, pela variação de tamanho dos arcos obtidos. O maior valor de capacitância da dupla camada elétrica ocorreu após 1h do desenvolvimento do filme inibidor, além da formação de um segundo arco capacitivo seguido de um indutivo (na região de baixa freqüência). Em seguida, ocorreram modificações na estrutura do filme (perda de espessura) com redução no seu desempenho, formando o menor arco capacitivo em 2h. A espessura do filme é parcialmente restabelecida em 3h, porém, seu desempenho é novamente reduzido ao atingir 4h de ensaio. A Tabela 5.18 mostra o comportamento da capacitância do filme formado ao longo do tempo do experimento.

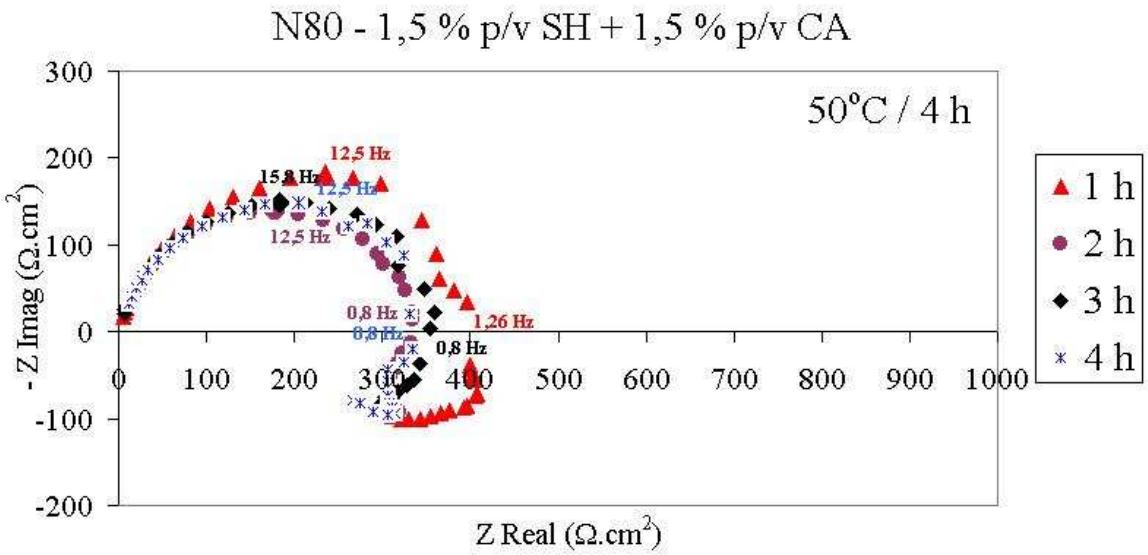


Figura 5.46. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 4 h a 50°C.

Tabela 5.18 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % SH p/v + 1,5 % p/v CA, durante 4 h a 50°C.

Tempo (h)	C_{dce} (μF)
1	33
2	40
3	29
4	40

O comportamento da mistura 1,5 % p/v SH + 0,2 % p/v CA na proteção do aço-carbono comum N80, durante 5h a 50 °C, está representado nos diagramas de Nyquist da Figura 5.47. Constata-se o maior arco capacitivo (melhor desempenho da mistura) após 1h de ensaio, contudo, semelhante ao caso anterior, a adsorção das moléculas da mistura avaliada se reduz, formando um filme com menor espessura e uniformidade. Nos períodos de 2, 3 e 4h, o filme restabelece-se parcialmente exibindo capacitâncias semelhantes entre eles. Entretanto, os valores de capacitância obtidos durante as 5 horas de ensaio são maiores que os obtidos com o uso da mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, conforme mostrado na Figura 5.48. O resultado do ensaio em branco está representado pela curva de Nyquist em vermelho. Em todas as situações foram observadas dispersões de dados (menos acentuadas após 2 h) na região de baixa freqüência onde também estão presentes arcos indutivos.

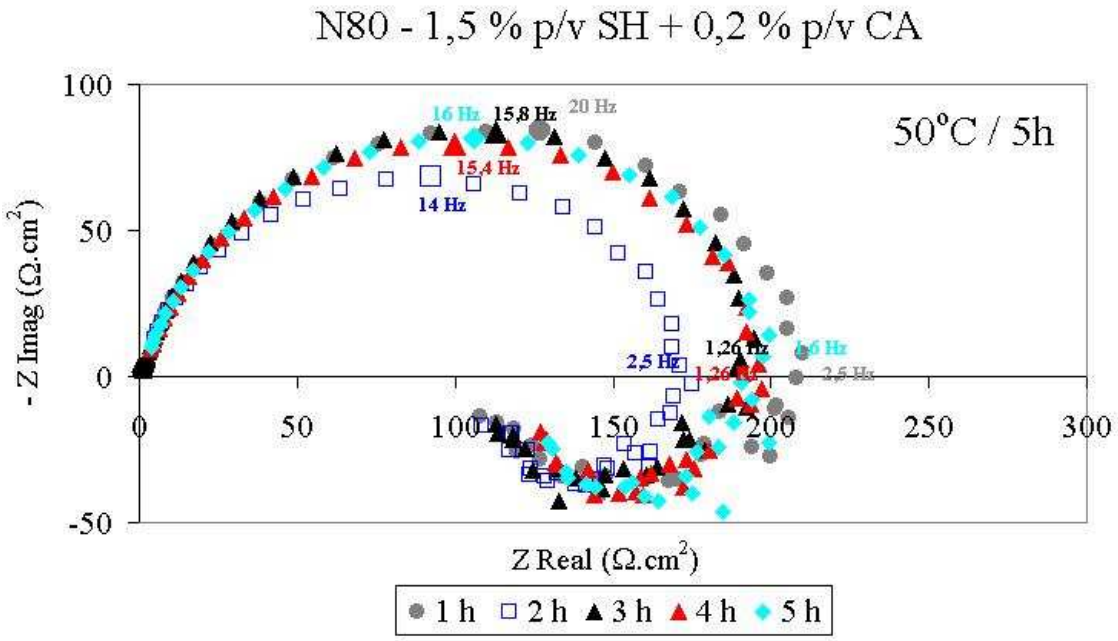


Figura 5.47. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C. Comparação com o branco.

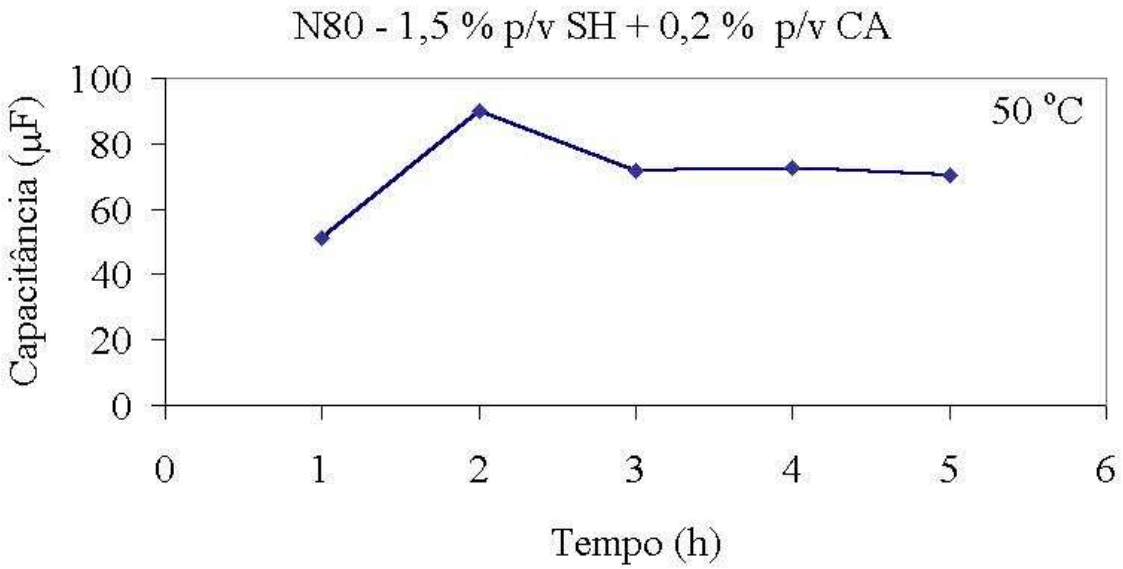


Figura 5.48. Gráfico que exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço N80 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

5.2.1.5. Aço P110 – Ensaios a 50°C.

No estudo do aço - carbono comum P110 foram obtidos diagramas de Nyquist que descrevem a atuação da mistura 0,2 % SH p/v + 0,2 % p/v CA em um ensaio conduzido a 50°C durante 5h (Figura 5.49). A alternância nos tamanhos dos arcos capacitivos é uma indicação da ocorrência dos fenômenos de adsorção / dessorção das moléculas da mistura na superfície do metal. Este fenômeno está intimamente ligado a baixa espessura do filme formado, por ser pouco efetivo, devido a baixa concentração de SH e CA na mistura pesquisada. Observa-se uma semelhança nos tamanhos dos arcos após 1h, 2h e 3h de imersão. O aumento dos arcos observado após de 4 -5h é uma indicação da regeneração da espessura do filme inibidor. De uma forma geral, os arcos capacitivos não exibiram diferenças de tamanhos consideráveis, porém verificou-se uma dispersão de valores em baixas freqüências e a presença de arcos indutivos ao longo do tempo de teste. A Tabela 5.19 mostra o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica da película desenvolvida na superfície do metal ao longo do tempo.

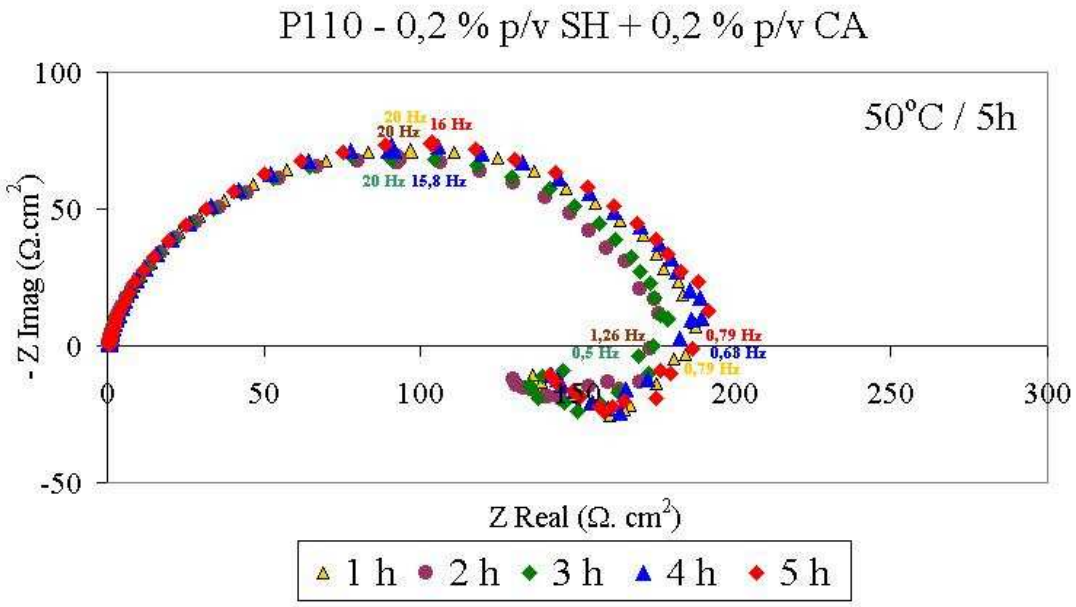


Figura 5.49. Diagramas de Nyquist para ensaios realizados com aço P110 em HCl 15 % p/v, durante imersão de 5 h a 50°C.

Tabela 5.19 Comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) para ensaios realizados com aço 22Cr em HCl 15 % p/v, usando mistura de 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA, após imersão por 5 h a 50°C.

Tempo (h)	C_{dce} (μF)
1	32
2	35
3	35
4	42
5	40

5.3. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A partir das composições de sistemas binários SH e CA utilizadas nos testes de perda de massa, foram realizados ensaios polarização eletroquímica, obtidos

imediatamente após aos ensaios de impedância eletroquímica, no estudo dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 50°C, visando obter mais informações quanto aos potenciais e correntes de corrosão, assim como para se obter as curvas catódicas e anódicas em cada caso. O levantamento das curvas ocorreu iniciando pela curva anódica e posteriormente a obtenção da curva catódica.

Só foi possível obter dados a 50°C, e mesmo assim não foi possível obter todas as curvas experimentalmente, devido ao sistema gerar densidades de corrente acima das admitidas pelo potenciostato / galvanostato. A seguir são apresentadas as curvas em que se conseguiu a estabilização do sistema e a aquisição de dados respectivos.

A Figura 5.50 mostra as curvas de polarização para o Aço 22Cr, utilizando 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA comparado ao branco (sem inibidor de corrosão). A mistura testada produziu a polarização da curva anódica, caracterizando-se como um inibidor dos processos anódicos (dissolução do metal), além do aumento, embora pouco expressivo, do potencial de corrosão E_{corr}, elevando-o para um valor menos negativo em relação ao branco. Apesar desta mistura apresentar esta característica, a proteção à corrosão gerada não foi suficiente para manter o Aço 22Cr nos níveis aceitáveis de taxa de corrosão, conforme apresentado no resultado do ensaio de perda de massa e de impedância eletroquímica.

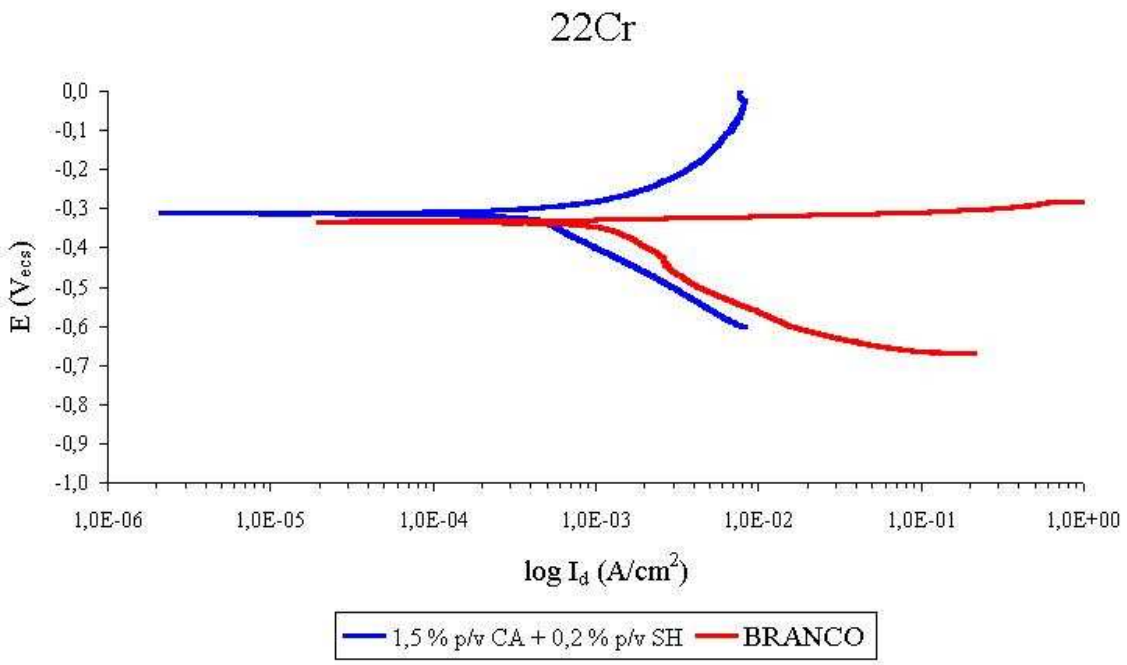


Figura 5.50. Curvas de Polarização para Aço 22Cr a 50°C. Comparação com o branco.

Na Figura 5.51, ambas as curvas anódica e catódica, obtidas com o uso da mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA na proteção do aço 13Cr, mostraram-se mais polarizadas (reações anódicas e catódicas mais inibidas) em relação às curvas obtidas com a mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v e o branco. Também é possível afirmar que a mistura com os maiores valores de SH e CA proporciona menor densidade de corrosão (I_d), além de apresentar maior potencial de corrosão do aço testado em relação ao branco. Analisando as curvas de polarização, verifica-se que a maior presença de CA nas misturas inibe as reações catódicas (formação de hidrogênio) e anódicas (dissolução do metal), comprovando a eficácia do inibidor testado.

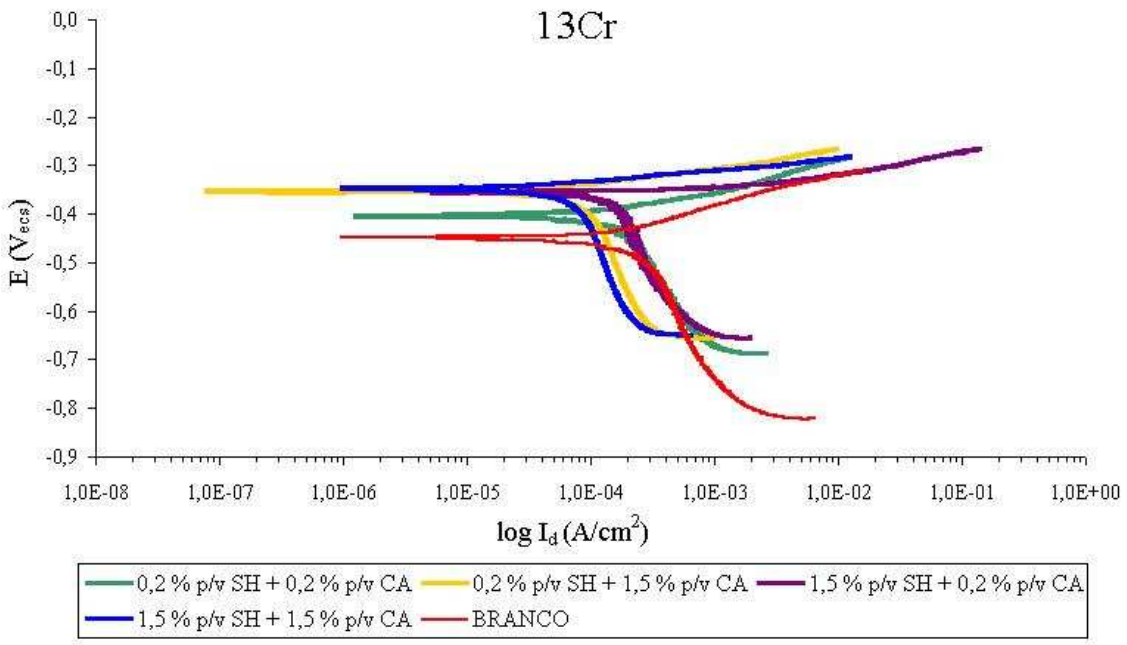


Figura 5.51. Curvas de Polarização para Aço 13Cr a 50°C**.**

Na Figura 5.52 estão mostradas curvas de Polarização para Aço N80 a 50°C, a diversas combinações de concentrações de SH e CA. Da mesma forma que ocorreu no caso do Aço 13Cr, observa-se uma redução no potencial de corrosão para o caso 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA, que também corresponde ao caso de maior taxa de corrosão. Para os outros casos os potenciais de corrosão são semelhantes e ligeiramente mais catódicos.

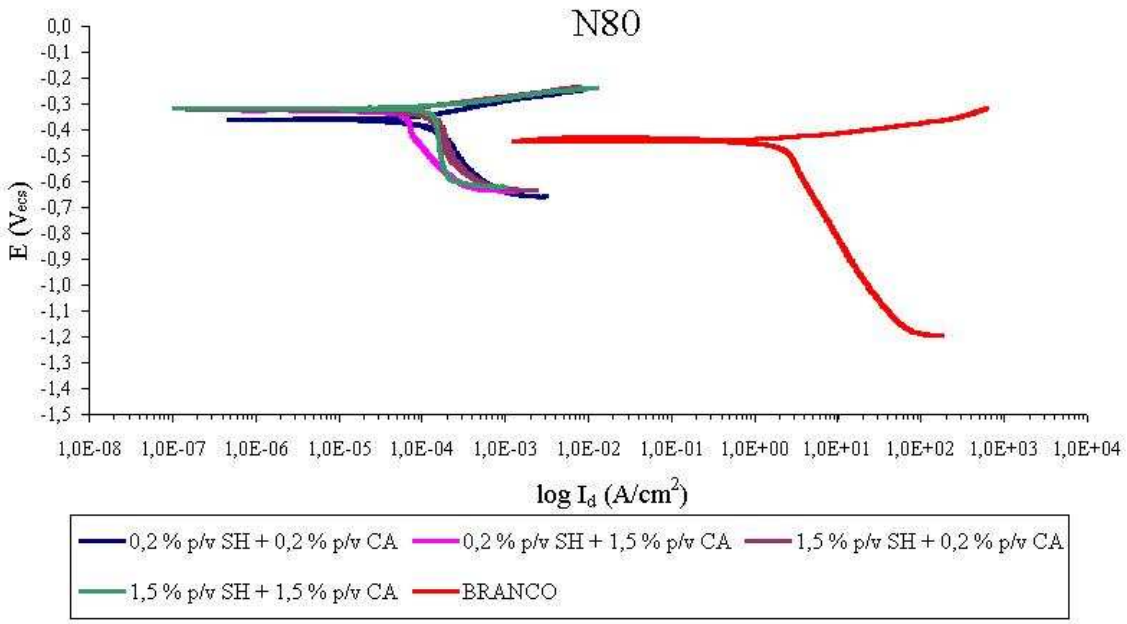


Figura 5.52. Curvas de polarização para o aço N80 a 50°C**.**

Para o aço P110, estão na Figura 5.53 curvas de polarização obtidas para concentrações menores e maiores de ambos compostos SH e CA. Observa-se comportamento similar às curvas obtidas nos casos anteriores para concentrações correspondentes. O potencial de corrosão para a mistura 1,5 % p/v SH+ 1,5 % p/v CA é superior às misturas com menores concentrações de SH e CA e superior ao valor observado para o branco. A mistura 1,5 % p/v SH+ 1,5 % p/v CA, polarizou os processos anódicos e catódicos, tendo, portanto, características de um inibidor misto. Quanto a mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA, embora não seja uma mistura efetiva, demonstrou ter comportamento de um inibidor misto, pois polarizou tanto a curva anódica quanto a curva catódica, quando comparado ao meio ácido na ausência de inibidor.

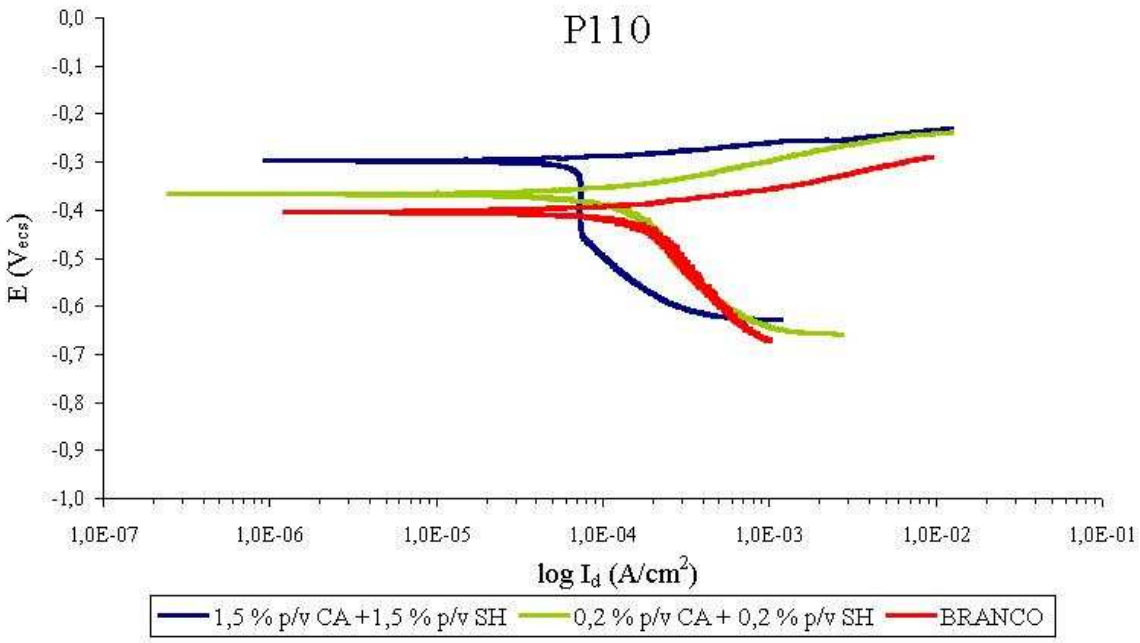


Figura 5.53. Curvas de polarização para o aço P110 a 50°C.

Na Tabela 5.20 estão organizados os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão estimadas, usando o método de Tafel, a partir dos dados medidos experimentalmente para as misturas 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA e 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA e comparados com os resultados obtidos com os ensaios na ausência da mistura (branco).

Pelos dados da Tabela 5.20, pode-se notar a influência das misturas testadas para os aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 nos potenciais de corrosão e densidade de corrente em relação ao branco. O aumento da densidade de corrente de corrosão e a diminuição do potencial de corrosão, em termos relativos (comparado ao branco e entre as misturas), são parâmetros que traduzem a menor efetividade do inibidor de corrosão testado.

Tabela 5.20 Densidade de corrente de corrosão e Potencial de corrosão estimados via curvas de Polarização obtidas a 50°C.

Aço	Parâmetro	0,2% p/v SH+ 0,2%p/v CA	1,5% p/v SH+ 1,5 %p/v CA	BRANCO
22Cr	I_d (A/cm^2)	-	4,0E-04	1,1E-03
	E_{corr} (V_{ecs})	-	-3,1E-01	-13E-01
13Cr	I_d (A/cm^2)	2,1E-04	5,1E-05	2,9E-04
	E_{corr} (V_{ecs})	-4,0E-01	-3,5E-01	- 4,6E-01
N80	I_d (A/cm^2)	1,6E-04	8,8E-05	2,4E+00
	E_{corr},(V_{ecs})	-3,4E-01	-3,2E-01	-4,4E-01
P110	I_d (A/cm^2)	1,2E-04	5,9E-05	4,4E-01
	E_{corr} (V_{ecs})	-3,7E-01	-2,9E-01	-4,5E-01

Capítulo 6

Conclusões

De uma forma geral, a resistência ao ataque de cloreto aos aços com o uso da mistura binária SH / CA aumenta na seguinte ordem: N80 > P110 > 13Cr > 22Cr.

Nas temperaturas estudadas (50°C, 80°C e 100°C), a menor efetividade das misturas avaliadas ocorreu no aço 22Cr. Para este aço a taxa de corrosão aumenta de forma mais significativa em relação aos outros aços, onde os valores de taxa de corrosão aumentam com o aumento de temperatura, estando de acordo com os da literatura.

Na avaliação da mistura binária formada por sal halogenado (SH) / composto acetilênico (CA), na proteção dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 em HCl 15 % p/v fresco, verificou-se que a mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA apresentou efetividade na proteção dos aços 13Cr, N80 e P110 a 50°C, 80°C e 100°C. Por outro lado, esta mistura foi efetiva na proteção do aço 22Cr apenas a 50°C. Somente no aço N80 constatou-se a ocorrência muito pequena de corrosão por pite a 50°C.

No estudo estatístico realizado, o maior valor do efeito que efetivamente exerce influência na taxa de corrosão do aço 22Cr é a temperatura, embora não se possa desconsiderar os outros efeitos. A interação sal halogenado *(SH)* x composto acetilênico *(CA)* apresentou o menor valor de efeito, ou seja, exerce a pouca influência na taxa de corrosão deste aço. Por outro lado, para os outros aços todas as variáveis incluindo a temperatura exercem influência significativa na taxa de corrosão (variável resposta).

Capítulo 7

Sugestões para trabalhos futuros

- Continuidade da pesquisa em relação às misturas binárias (SH + CA), usando concentrações superiores às utilizadas neste trabalho;

- Efeito do aumento da concentração dos aditivos CNS, DDP e BSC às misturas binárias pesquisadas, incluindo testes a 100°C;

- Realização de ensaios de perda de massa utilizando *mud acid* (HCl + HF);

- Realização de ensaios de perda de massa utilizando HCl 15 % p/v e *mud acid* de retorno (ácido gasto);

- Avaliação do processo de adsorção das misturas pesquisadas utilizando isotermas de adsorção;

- Utilização de outros intensificadores de adsorção nas misturas avaliadas;

- Pesquisar redução na concentração dos componentes das misturas, visando menor impacto ambiental;

- Realizar análises de superfície para avaliar a real adsorção do filme de inibidores formados na superfície dos corpos de prova;

- Avaliar corrosão localizada.

Referências

Ai, J.Z., Guo, X. P.,Qu, J.E., Chen, Z.Y., Zheng, J. S. Adsorption Behavior and Synergistic of a Cationic Inhibitor and KI on the Galvanic **Electrode. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry, Eng. Aspects**, 281, 2006.

ALTOÉ, P. *et al.* Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors in CO_2 Containing Media: A Kinetic Study. **Electrochimica Acta**, v. 41, 1996.

BOCKRIS, J. O. M.; SWINKELS, D. A. J. Adsorption of n-decylamine on Solid Metal Electrodes. Journal of the Electrochemical Society, v. 111, n. 6, 1964.

BENALI, O. *et al.* Electrochemical, Theoretical and XPS Studies of 2 – Mercapto-1-Methylimidazole Adsorption on Carbon Steel in 1 M $HClO_4$. **Applied Surface Science,** v. 253, 2007.

BENTISS F.; TRAISNEL, M.; GENGEMBRE, L.; LAGRENÉE, M. Inhibition of Acidic Corrosion of Mild Steel by 3,5-diphenyl- 4 H-1, 2, 4 -Triazole. **Applied Surface Science**, v. 161, 2000.

_____. 2, 5 - Bis(n - methoxyphenyl) - 1,3,4 - Oxidiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. **Corrosion Science**, v. 44, 2002.

BENTISS, F. *et al.* Understanding the Adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on Mild Steel Surface in Molar Hydrochloric Acid. **Applied Surface Science**, v. 253, 2007.

BOCKRIS, J. O. M. ; RADDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. New York: Plenum, v. 2, 1970.

BORWANKAR , R. P.; WASAN, D. T. Effect of Surfactants on Interphase Solute Transport. A Theory of Interfacial Resistance. **Ind. Eng. Chem. Fundamentals** , v.25, pp.662-668, 1986.

BRANZOI, V.; BRANZOI F.; BAIBARAC, M. The inhibition of the Corrosion of Armco Iron in HCl Solutions in the Presence of Surfactants of the type of N-alkyl Quaternary Ammonium Salts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, 2000.

BRESSIANI, E. F. **Seleção de Materiais Metálicos**. São Paulo: Unicamp, 1986.

BREZINSKI, M. M. New Options for Corrosion Intensifiers. . **Society of Petroleum Engineers – SPE, n. 52707,** 1999.

BURKE, P. A. *et al.* Corrosion of Chromium Steels in Inhibited Acids. **Corrosion 1987**, n. 41, 1987.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E- Papers Serviços Editoriais, 2003.

CASSIDY, J. M.; Lancaster, K. R.; WALKER, M. L. Electrochemical Study of the Repassivation of Some Chromium-Containing Alloys. **Corrosion 93**, n. 95, 1993.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CIZEK, A. Corrosion Inhibitors Used in Acidizing. **Environmental Effects**, Houston, Jan. 1994.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**. 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 3, 1979.

CRONE, C. W.; MINOR, S. S. Effect of Acid Corrosion Inhibitors upon Matrix Stimulation Results. **Society of Petroleum Engineers - SPE**, n. 11119, 1990.

CRUZ, J. *et al.* Experimental and Theoretical Study of 1- (2 – ethylamino) – 2 – methylimidazoline as na Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Acid Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 566, 2004.

CHEN, H. J. Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors by Electrochemical Impedance Spetroscopy (EIS). **Corrosion NACE 94**, n. 32, 1994.

CHIAVERINI, V. **Aços-carbono e Aços-liga**. São Paulo: ABNT, 1965.

DAMASKIN, B.; PETRI, O. A. **Adsorption of Organic Compounds on Electrodes**. URSS: Mir, 1971.

DONHAM, J. E. The Design of Corrosion Inhibitors to Meet Specific Requirements for Oilfield Applications. Chemical Inhibitors for Corrosion Control: The Proceedings Manchester, pp.21-45, 1998.

DONNELLY, B.; DOWNIE, T. C.; GRZESKOWAK, R. A Study of the Inhibiting Properties of Some Derivatives of Thiourea. **Corrosion Science**, v. 14, 1974.

EL AZHAR, M. *et al.* Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5 – bis (n-pyridyl) – 1,3,4 – thiadiazoles] in acidic media. **Corrosion Science**, v. 43, 2001.

EL ACHOURI, M. *et al.* Corrosion Inhibition of Iron in 1M HCl by Some Gemini Surfactants in the Series of alkanediyl- α, ω-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide). **Progress in Organic Coatings** , v. 43, 2001.

_____. Some Surfactants in the series of 2 – (alkyldimethylammonio) alkanol bromides as Inhibitors of the Corrosion of Iron in Acid Chloride Solution. **Corrosion Science**, V. 37, n.3, 1995.

EVANS, D.F.; WENNERSTRÖM, H. **The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 515 p., (1994).

EVANS, U. R. **Metallic Corrosion. Passivity and Protection**. London: Greene & Co.1948.

_____. Method and Composition for Acidizing Subterranean Formations. **Canadian Patent**, n. 1.259.479, Oct. 1989.

_____. Method and Composition for Proctecting Metal Surfaces from Oxidative Environments. **U.S. Patent**, n. 4.522.658, Jun. 1985.

_____.The Corrosion and Oxidation of Metals. 3rd ed., Edward Arnoud, 1967.

Mark, V.; Dennis, W. .Improved Corrosion Inhibitor. **U.S. Patent**, n. 6117364, Dez. 2000.

DENNIS, W.; Phyllis, K. H.**.** Method of inhibiting corrosion in acidizing wells. **U.S. Patent** n. 0534621, Mar. 1993.

_____; Looney, J. R. Amine derivatives as corrosion inhibitors. **U.S. Patent**, n. 0593294, Ap. 1994

Dennis, W.; Lee, M. A Intensified corrosion inhibitor and method of use. **U.S. Patent** n.5543388, Ag. 1996.

FABER, M. J. *et al.* Novel Acid Corrosion Testing Equipment to Evaluate Corrosion Inhibition in Acidising Fluids. **Society of Petroleum Engineers – SPE, n. 37223,** 1997.

FOX, P. G.; BRADELY, P. A. **Corrosion Science**, v. 20, 1980.

FOUDA, A.S.; AP- SARAWAY; A.A., EL-KATOR, E.E. Pyrazolone Derivatives as Corrosion Inhibitors for C-Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Desalination,** v. 201, 2006.

FREE, M. L. Understanding the Effect of Surfactant Aggregation on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium. **Corrosion Science**, v. 44, 2002.

GARDNER, G. In: **Corrosion Inhibitors. National Association Corrosion Engineers –** NACE, C. C. Nathan, Betz Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa., 1973.

GENTIL. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1982. 453 p.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Transferência de Massa**. São Paulo, v. 3, 1988.

GOMES A. W. M. Inibidores Naturais de Corrosão Extraídos de Vegetais Tropicais. Dissertação de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1999.

GROWCOCK, F. B. Surfactants Can Affect Corrosion Inhibition of Oil-Field Steel. SPE International Symposium of Oilfield Chemistry, n. 16265, 1987.

HACKERMAN, N.; SNAVELY Jr., E.; PAYNE Jr., J.S. **Electrochemical Society**, v. 113, 1966.

HUNTER, R. J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, 2nd. ed. London: Academic Press 1986, 386 pp.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular & Surface Forces**. London: Academic Press, 450 pp., 1992.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 570 pp.

KEENEY, B. R.; FROST, J. G. Guideness Regarding the Use of Alcohols in Acidic Stimulation Fluids, **J. Pet. Technol**, v. 27, n. 5, 1975.

KE, M.; Boles, J. Corrosion Behavior of Various 13 Chromium Tubulars in Acid Stimulation Fluids, **Society of Petroleum Engineers – SPE, n. 87561**, 2004.

KELLEY, J. A. The Chemistry of Corrosion Inhibitors Used in Oil Production. **Chemicals in The Oil Industry**, 1983.

LAGRENÉE, M. *et al*. Study of the Mechanism and Inhibiting Efficiency of 3,5 - bis(4 - methylthiophenyl) – 4 H - 1, 2, 4 - Triazol on Mild Steel in Acidic Media. **Corrosion Science**, v. 44, 2002.

_____. Inhibition of Acidic Corrosion of Mild Steel by 3, 5 – diphenyl – 4 H – 1, 2, 4 – triazole. **Applied Surface Science**, v. 161, 2000.

_____. Investigation of the Inhibitive Effect of Substituted oxiadiazoles on the Corrosion of Mild Steel in HCl Medium. **Corrosion Science**, v. 43,

2001.

LANCASTER, K. R. *et al.* Effect of HCl on the repassivation of Some Chromium-Containing Alloys. **Corrosion 93**, n. 94, 1993.

MAINIER, F. B. **Apostila do Curso de Corrosão e Inibidores**, p. 5.1-5.7, 2003.

MANN, C. A. **Trans. Electrochemical Society**, v. 69, 1936.

MANSFELD, F. **Corrosion Mechanisms**. New York: Marcel Dekker, p. 119 – 40, 1987.

MEAKINS, R. J. Quaternary Ammonium Inhibitors of Acid Corrosion and Their Adsorption of Metals Surfaces. **Australian Corrosion Engineering**, v. 2, 1967.

MERNARI, B. *et al.* Inhibiting Effects of 3, 5 – Bis (N – Pyridyl) – 4 – Amino – 1, 2, 4 – Triazoles o the Corrosion for Mild Steel in 1 M HCl Medium. **Corrosion Science**, v. 40, n. 2/3, 1998.

MORGENTHALER, L. N. Testing the Corrosivity of Spent HCl / HF Acid to 22Cr and 13Cr Stainless Steels. **Society of Petroleum Engineers - SPE**, n. 37278, 1997.

MUECKE, T.W. Principles of Acid Stimulation**. Society of Petroleum Engineers - SPE**, n. 10038, 1982.

NAHLE, A. Effect of Temperature on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solutions. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 17, n. 5, 2001.

NEEMLA, K. D.; SAXENA, R. C.; JAYARAMAN, A. Corrosion Inhibition of Oil-Well Equipment During Acidization. **Corrosion Prevention & Control**, 1992.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2ª ed., 1995.

NING, S.G.; SHI, M.L. *et al*. The Relationship of Corrosion Inhibition Efficiency on Steel in Acids with Electron Density and the Energy of Frontical Orbital of Imidazoline Derivatives. **J. Chinese Society for Corrosion and Protection**, v. 10, n. 4, 1990.

NORMA ASTM G1-330. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test, 2004.

OBERNDORFER, M. Application Limits of Stainless Steels in the Petroleum Industry. **Society of Petroleum Engineers - SPE**, n. 56805, 1999.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. Determination of the Microstrucutre and Alloy Element Distribution in Experimental Duplex Stainless Steels. **Materials Characterization**, v. 6, 1991.

PUTNAM, S. W. Development of Acid Treatmentof Oil Wells Involve Careful Study of Problems of Each. **Oil and Gas Journal,** Feb. 23, 1933.

QURAISHI, M.A.; JAMAL, D. Corrosion Inhibition by Fatty Acid Oxidiazoles for Oil Well Steel (N-80) and Mild Steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, 2001.

RAICHEVA, S. N.; ALEKSIEV, B.V.; SOKOLOVA, E. I. The Effect of the Chemical Structure of Some Nitrogen and Sulphur-Containing Organic Compounds on their Corrosion Inhibiting Action. **Corrosion Science**, v. 34, n. 2, 1993.

RAWAT, N. S.; UDAYABHANU, G. Synergistic Effect of Halide Ions and Benzyl-Amine on Electrochemical Behavior of Mild Steel in Dilute Sulfuric Acid. In: **International Congress of Metals**, v.10, p.2963-2970, 1970.

RIGGS, O. L. **Corrosion Inhibitors**. Philadelphia: Betz Laboratories, Inc., 1973.

_____. **Corrosion**, v. 26, n. 8, August 1970.

ROZENFELD, I. L. **Corrosion Inhibitors**. New York : McGraw-Hill Inc., 1981.

SASTRI, V. S.; ELBOULJDAINI, M.; PERUMAREDDI, J.R. **Corrosion Science**, v. 52, 1996.

_____; PERUMAREDDI, Jr. Selection of Corrosion Inhibitors for Use in Sour Media., **Corrosion**, v. 50, n. 6, 1994.

SCHECHTER, R. S. **Oil Well Stimulation**. New Jersey : Prentice Hall, Inc. Asimon & Schuster Company, 1992. 602 pp.

SCHWEINSBERG, D. P.; ASHWORTH, V. The Inhibition of the Corrosion of Pure Iron in 0,5 M Sulphuric Acid by n-alkyl Quaternary Ammonium Iodides. **Corrosion Science**, v. 28, n. 6, 1988.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless steels**. John Wiley : 2.ed, p 1-14,1996.

SMITH, C. F.; DOLLARHIDE, F. E; BYTH, N. J. Acid Corrosion Inhibitors-Are We Getting We Need ? **Journal of Petroleum Technology**, 1978.

SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. Duplex Stainless – a Tale of Two Phases. In: DUPLEX STAINLESS STEELS – CONFERENCE PROCEEDINGS. Ohio: ASM METALS PARK, 1982.

SRHIRI, A.; ETMAN, M., DABOSI, F. Electro and Physicochemical Study of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 3 % NaCl by Alkylimidazoles. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 3, 1996.

STANBURY, E.E. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM. v.9 : Metallography and Microstrucutres, p.143-147, 1985.

TAN, Y. J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. An Investigation of the Formation and Destruction of Corrosion Inhibitor Films Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, 1996.

TEBBJI, K. et al. Inhibition Effect of Two Organic Compounds Pyridine – Pyrazolic Type in Acidic Solution of Steel**. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry, Eng. Aspects**, 259, 2005.

_____. New Bipyrazolic Derivatives as Corrosion Inhibitors of Steel in 1M HCl. **Progress in Organic Coatings**, 54, 2005.

Larabi *et al.* Hydrazide Derivatives as Corrosion Inhibitiors for Mild Steel in 1M HCl. **Progress in Organic Coatings**, 54, 2005.

TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. Rio de Janeiro: Interciência, 6ª ed., 2003.

THE MERCK Index. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**, 10 ed., Raisway, MERCK, 1983.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência : Petrobras, 271 p., 2001.

TRABANELLI, G., *et al.* Corrosion and Inhibition of Low Cromium Steels in Hydrofluoric Acid Solutions. **Corrosion 85**, n. 376, 1985.

_____.; ZUCCHI, F.; BRUNORO, G. Inhibition of Corrosion Resistant Alloys in Hot Hydrochloric Acid Solutions. **Corrosion Resistant Alloys**, v. 39, 1988.

_____.; ZUCCHI, F.; BRUNORO, G. Corrosion Inhibition of Duplex Steel in Hot HCl Solutions. **Proceedings of the 9th European Congress of Corrosion**, v. 2, 1989.

TSURU, T. Haruyama, S. Boshoku, G. J. Jpn. Soc. Corrosion Engineering, v. 27, 1978.

VALDES, A.; M. E.; AFONSO. A Comparison of 13 % Cr – 22 % Cr Alloys Under Acidizing Conditions. **Corrosion NACE 95**, n.88, 1995.

_____; VILORIA A.; MARCANO, S. A Field Experience of Corrosion Inhibition During the Acid Fracturing of a Deep Oil Well Completed with 22Cr Duplex Steel. **Corrosion 93**, n. 96, 1993.

VAN VLAK, L. H. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 4 ed., 1984.

VASUDEVAN, T. *et al.* The Influence of N- hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the Corrosion of Mild Steel in Acids. **Corrosion Science**, v. 37, n. 8, 1995.

VICENTINI, B. *et al.* Corrosion Behavior of High Alloy Tubular Materials in Inhibited Acidizing Conditions. **Corrosion 87**, n. 43, 1987.

WALKER, M. L. Effect and Inhibition of Stimulation Acids on Corrosion Resistant Alloys. **Corrosion 86,** n. 154, 1986.

_____. Method and Composition for Acidizing Subterranean Formations. **U.S. Patent**, n. 4.498.997, Feb. 1985.

_____. Corrosion Inhibitors for 13Cr Steel. **Proceedings of Southwest Petroleum**, Short Course. 1985.

WALTER, G. W. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, 1986.

WANG, Y. C. J. *et al*., The Corrosion and Scaling Inhibition by Imidazoline Derivatives MC and MP in Oilfield Produced Water for Reinjection. **Oilfield Chemistry**, v. 14, n. 4, 1997.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Process**. 2nd ed. London: van Nostrand Reinhold, 1970.

WILLIAMS, B.B.; GDLEY, J.L. AND SCHECHTER, R. S. Acid Types and The Chemistry of Their Reactions, **Acidizing Fundamentals**, Chapter 3, Society of petroleum Engineers of AIME, New York, 1979.

WILLIAMS, R. A. **Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries**. London, Butterworth Heinemann, 1992.

ZHENG J.X. The Present Situation of Research and Application of Inhibitors in China. **Corrosion & Protection**, v. 18, n. 3, 1997.

ZUCCHI, F.; TRABANELLI, G.; BRUNORO, G. Corrosion Inhibition of Duplex Steel in Hot HCl Solutions**. Proceedings of the 9th European Congress of Corrosion**, v.2, 1989.

ZVAUYA, R.; DAWSON, J. L. Inhibition Studies in Sweet Corrosion Systems by a Quaternary Ammonium Compound. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, 1994.

Apêndice A

Tabelas completas dos ensaios de perda de massa

A.1 – Ensaios com a mistura de um sal quaternário de amônio (SQA) e sal halogenado (SH).

Tabela A. 1. Resultados dos ensaios com HCl 15 % p/v fresco a 80°C Aço inoxidável 316

CP1											
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r(cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	4,8911	4,8620	0,0291	1,97	0,69	0,48	0,15	5,09	0,65	7,58	130,01
2	4,8620	4,8600	0,0020	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,54	8,74
3	4,8600	4,8595	0,0005	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,53	2,18
4	4,8595	4,8592	0,0003	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,53	1,31
5	4,8592	4,8587	0,0005	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,53	2,19
6	4,8587	4,8583	0,0004	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,53	1,75
7	4,8583	4,8580	0,0003	1,97	0,69	0,48	0,02	5,24	0,65	7,53	1,31
MÉDIA(níveis 2 a 7)											2,91±2,9
CP2											
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r(cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	4,9639	4,9332	0,0307	1,98	0,70	0,48	0,15	5,17	0,66	7,52	136,04
2	4,9332	4,9329	0,0003	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,48	1,30
3	4,9329	4,9319	0,0010	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,48	4,34
4	4,9319	4,9316	0,0003	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,47	1,30
5	4,9316	4,9314	0,0002	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,47	0,87

6	4,9314	4,9308	0,0006	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,47	2,60
7	4,9308	4,9303	0,0005	1,98	0,70	0,48	0,02	5,32	0,66	7,47	2,17
MÉDIA(níveis 2 a 7)											2,10±1,3
CP3											
CL	**m_i (g)**	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r(cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
1	4,8162	4,7899	0,0263	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,06	128,01
2	4,7899	4,7896	0,0003	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	1,47
3	4,7896	4,7891	0,0005	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	2,45
4	4,7891	4,7885	0,0006	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	2,94
5	4,7885	4,7883	0,0002	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	0,98
6	4,7883	4,7877	0,0006	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	2,94
7	4,7877	4,7871	0,0006	0,80	2,01	0,50	0,15	5,85	0,79	6,03	2,94
MÉDIA(níveis 2 a 7)											2,28±0,9

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$
C- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP
A – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão

Tabela A. 2. Resultados dos ensaios com HCl 15 % p/v fresco a 100°C Aço inoxidável 316

CP1											
CL	**m_i (g)**	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r(cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
1	4,8400	4,7540	0,0860	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	386,53
2	4,7540	4,7532	0,0008	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	3,60
3	4,7530	4,7526	0,0004	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	1,80
4	4,7526	4,7518	0,0008	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	3,60
5	4,7518	4,7512	0,0006	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	2,70
6	4,7512	4,7505	0,0007	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	3,15
7	4,7505	4,7498	0,0007	1,97	0,69	0,48	0,15	5,28	0,65	7,27	3,15
MÉDIA(níveis 2 a 7)											3,0±0,7

CP2											
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r(cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	5,0630	4,9662	0,0968	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,29	422,37
2	4,9660	4,9650	0,0010	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,29	4,36
3	4,9650	4,9643	0,0007	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,29	3,06
4	4,9640	4,9638	0,0002	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,29	0,87
5	4,9638	4,9631	0,0007	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,29	3,06
6	4,9631	4,9625	0,0006	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,28	2,62
7	4,9625	4,9619	0,0006	1,99	0,70	0,49	0,16	5,42	0,68	7,28	2,62
MÉDIA(níveis 2 a 7)											2,76±1,1
CP3											
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r(cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	4,9915	4,9003	0,0912	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	403,36
2	4,9000	4,8992	0,0008	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	3,54
3	4,8992	4,8982	0,0010	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	4,42
4	4,8982	4,8975	0,0007	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	3,10
5	4,8975	4,8966	0,0009	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	3,98
6	4,8966	4,8960	0,0006	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	2,66
7	4,8960	4,8954	0,0006	1,99	0,70	0,49	0,16	5,43	0,68	7,18	2,66
MÉDIA(níveis 2 a 7)											3,39±0,7

CP – Corpo de prova **CL** – Ciclo de limpeza **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão

Tabela A. 3. Resultados dos ensaios com HCl 15 % p/v de retorno sintético a 80°C Aço inoxidável 316

CP1										
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	6,5592	6,5251	0,0341	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,06	119,96

2	6,5251	6,5249	0,0002	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,02	0,71
3	6,5249	6,5240	0,0009	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,02	3,18
4	6,5240	6,5232	0,0008	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,02	2,83
5	6,5232	6,5209	0,0023	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,02	8,14
6	6,5209	6,5206	0,0003	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,01	1,06
7	6,5206	6,5199	0,0007	0,80	2,02	0,50	6,08	0,81	8,01	2,48
MÉDIA (níveis 2 a 7)										3,07±2,7
CP2										
CL	**m_i (g)**	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
1	6,5407	6,5094	0,0313	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,08	110,29
2	6,5094	6,5086	0,0008	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	2,83
3	6,5086	6,5078	0,0008	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	2,83
4	6,5078	6,5071	0,0007	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	2,48
5	6,5071	6,5070	0,0001	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	0,00
6	6,5070	6,5067	0,0003	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	1,06
7	6,5067	6,5062	0,0005	0,80	2,02	0,50	6,06	0,81	8,04	1,77
MÉDIA (níveis 2 a 7)										1,83±1,1
CP3										
CL	**m_i (g)**	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
1	6,4370	6,4088	0,0282	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,05	100,44
2	6,4088	6,4079	0,0009	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,02	3,22
3	6,4079	6,4073	0,0006	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,01	2,15
4	6,4073	6,4070	0,0003	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,01	1,07
5	6,4070	6,4070	0,0000	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,01	0,00
6	6,4070	6,4066	0,0004	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,01	1,43
7	6,4066	6,4059	0,0007	0,79	2,02	0,50	6,02	0,80	8,01	2,50
MÉDIA (níveis 2 a 7)										1,73±1,1

CP – Corpo de prova **CL** – Ciclo de limpeza **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão

Tabela A. 4. Resultados com HCl 15 % p/v sintético a 100°C - Aço inoxidável 316

CP1										
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	6,4092	6,3163	0,0929	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	8,04	333,06
2	6,3163	6,3153	0,0010	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	3,64
3	6,3153	6,3141	0,0012	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	4,37
4	6,3141	6,3134	0,0007	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	2,55
5	6,3134	6,3126	0,0008	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	2,91
6	6,3126	6,3122	0,0004	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	1,46
7	6,3122	6,3115	0,0007	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,92	2,55
MÉDIA(níveis 2 a 7)										2,91±1,0
CP2										
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	6,3811	6,3067	0,0744	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	8,00	267,98
2	6,3067	6,3062	0,0005	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,91	1,82
3	6,3062	6,3054	0,0008	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,91	2,92
4	6,3054	6,3046	0,0008	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,91	2,92
5	6,3046	6,3038	0,0008	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,91	2,92
6	6,3038	6,3029	0,0009	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,91	3,28
7	6,3029	6,3023	0,0006	2,00	0,80	0,50	5,98	0,80	7,90	2,19
MÉDIA(níveis 2 a 7)										2,67±0,5
CP3										
CL	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
1	6,3532	6,2578	0,0954	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,94	345,11
2	6,2578	6,2565	0,0013	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,82	4,77
3	6,2565	6,2556	0,0009	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,81	3,31
4	6,2556	6,2547	0,0009	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,81	3,31

5	6,2547	6,2537	0,0010	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,81	3,67
6	6,2537	6,2528	0,0009	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,81	3,31
7	6,2528	6,2519	0,0009	2,00	0,80	0,50	6,01	0,80	7,81	3,31
MÉDIA(níveis 2 a 7)										3,61±0,6

CP – Corpo de prova CL – Ciclo de limpeza m_i – Massa inicial m_f – Massa final $\Delta m = m_i - m_f$ C- comprimento do CP L - Largura do CP e – Espessura do CP r – Raio do furo do CP A – área total do CP V- volume do CP d – Densidade do aço TC – Taxa de corrosão

A.2. Resultados dos ensaios com a mistura de aldeído (AD) com um composto contendo átomo de enxofre (CS).

Tabela A. 5. Resultados dos Ensaios de perda de massa dos aços 13Cr, 22Cr, N80 e P110 a 80°C em HCl 15 % p/v fresco + 1,5% p/v AD + 0,2 % p/v CS

Aço 13Cr											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**R (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	6,0270	5,9807	0,0463	2,00	0,81	0,51	0,15	5,20	0,83	7,30	843
CP2	6,0933	6,0540	0,0393	2,00	0,81	0,51	0,15	5,20	0,83	7,30	710
CP3	6,0866	6,0373	0,0493	2,00	0,82	0,51	0,15	5,20	0,83	7,30	892
TC_m = 815 ± 94											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**R (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	6,0701	5,2466	0,8235	2,00	0,82	0,51	0,15	5,20	0,83	7,30	14951
CP2	6,0910	5,2943	0,7967	2,00	0,82	0,51	0,15	5,25	0,84	7,25	14439
CP3	6,1350	5,2510	0,8840	2,00	0,81	0,51	0,15	5,01	0,80	7,70	15796
TC_m = 15062 ± 685											
Aço N80											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**R (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	5,8556	5,8229	0,0327	2,00	0,81	0,49	0,15	5,09	0,81	7,27	610
CP2	5,7934	5,7601	0,0333	2,00	0,80	0,49	0,15	5,00	0,78	7,39	621

CP3	5,6331	5,5993	0,0338	2,00	0,80	0,48	0,15	4,92	0,77	7,35	645
											TC_m = 625 ± 18
Aço P110											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**R (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	6,1963	6,1645	0,0318	2,00	0,82	0,51	0,15	5,25	0,84	7,35	569
CP2	6,1443	6,1109	0,0334	2,01	0,82	0,51	0,15	5,22	0,84	7,35	600
CP3	6,1929	6,1597	0,0332	2,00	0,82	0,51	0,15	5,26	0,84	7,37	592
											TC_m = 587 ± 16

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

A.3. Resultados dos ensaios com diversas misturas, contendo matérias ativas, na proteção do aço 22Cr e 13Cr.

Tabela A. 6. Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 22Cr a 100°C em HCl 15 % p/v fresco com misturas contendo diversas matérias ativas

0,5 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,02 % p/v CSN + 0,02 % p/v CS + 0,06 % p/v AD											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	6,0617	5,9998	0,0619	2,01	0,82	0,50	0,15	5,19	0,82	7,35	1120
CP2	6,0369	5,9909	0,0460	2,01	0,81	0,50	0,15	5,15	0,82	7,39	833
CP3	6,0540	5,9951	0,0589	2,00	0,80	0,51	0,15	5,15	0,82	7,39	1067
											TC_m = 1007 ± 153
0,8 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v CS + 0,06 % p/v AD											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	5,9655	5,9432	0,0223	2,00	0,80	0,51	0,15	5,10	0,81	7,39	409
CP2	6,0789	6,0331	0,0458	2,00	0,81	0,51	0,15	5,17	0,82	7,38	828
CP3	6,0738	6,0400	0,0338	2,00	0,81	0,51	0,15	5,18	0,82	7,38	610
											TC_m = 615 ± 210

0,8 % p/v CA + 0,1% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v CS + 0,06 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0800	6,0654	0,0146	2,02	0,81	0,50	0,15	5,18	0,82	7,40	263
CP2	6,0160	6,0007	0,0153	2,00	0,81	0,51	0,15	5,17	0,83	7,29	280
CP3	6,1244	6,1077	0,0167	2,03	0,82	0,50	0,15	5,23	0,83	7,35	300
TC_m = 281 ± 19											
0,6% p/v CA + 0,08% p/v SH + 0,1 % p/v CSN + 0,01 % p/v CS + 0,04 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0199	6,0007	0,0192	2,00	0,80	0,50	0,15	5,12	0,81	7,42	348
CP2	6,0777	6,0603	0,0174	2,01	0,81	0,51	0,15	5,22	0,83	7,34	313
CP3	6,0619	6,0497	0,0122	2,01	0,82	0,50	0,15	5,21	0,83	7,33	220
TC_m = 294 ± 66											
0,6 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,002 % p/v CS + 0,08 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1185	6,0774	0,0411	2,01	0,81	0,51	0,15	5,22	0,83	7,35	739
CP2	6,0174	5,9774	0,0400	2,00	0,81	0,51	0,15	5,15	0,82	7,35	728
CP3	6,0543	6,0129	0,0414	2,00	0,82	0,50	0,16	5,13	0,82	7,34	758
TC_m = 742 ± 15											
1,0 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,002 % p/v CS + 0,06 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0927	6,0766	0,0161	1,99	0,81	0,52	0,16	5,14	0,83	7,31	296
CP2	6,1065	6,0896	0,0169	2,01	0,81	0,51	0,16	5,14	0,83	7,35	308
CP3	6,0670	6,0510	0,0160	2,00	0,81	0,52	0,16	5,13	0,83	7,30	295
TC_m = 300 ± 8											
0,6 % p/v CA + 0,06% p/v SH + 0,08 % p/v CSN + 0,004 % p/v CS + 0,04 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9966	5,9553	0,0413	1,98	0,80	0,52	0,15	5,08	0,82	7,33	766
CP2	5,8472	5,8128	0,0344	1,97	0,81	0,50	0,16	4,96	0,79	7,38	648

CP3	6,2064	6,1613	0,0451	2,03	0,81	0,52	0,16	5,22	0,84	7,37	810
											TC_m = 742 ± 84
1,5 % p/v CA + 0,25% p/v SH + 0,2 % p/v CSN + 0,2 % p/v AM											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	5,9444	5,8678	0,0766	2,01	0,80	0,51	0,15	5,09	0,81	7,32	1420
CP2	5,9805	5,9270	0,0535	2,01	0,80	0,51	0,15	5,08	0,81	7,36	986
CP3	5,9241	5,8912	0,0329	2,00	0,80	0,50	0,15	5,08	0,81	7,34	609
											TC_m = 1005 ± 406

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f
C- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP
A – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão
TC_m – Taxa de corrosão média

Tabela A. 7. Resultados dos Ensaios de perda de massa do aço 13Cr a 100°C em HCl 15 % p/v fresco com misturas contendo diversas matérias ativas

1,0 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,03 % p/v CS + 0,2 % p/v AD											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	6,0665	6,038	0,0285	2,01	0,81	0,51	0,15	5,16	0,82	7,37	517
CP2	6,1466	6,1216	0,0250	1,99	0,81	0,52	0,15	5,19	0,83	7,37	451
CP3	6,0809	6,0531	0,0278	2,02	0,81	0,50	0,15	5,16	0,82	7,43	501
											TC_m = 490 ± 34
1,2 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,08 % p/v CS + 0,6 % p/v AD											
	m_i (g)	**m_f (g)**	**Δ m (g)**	**C (cm)**	**L (cm)**	**e (cm)**	**r (cm)**	**A (cm^2)**	**V (cm^3)**	**d (g/cm^3)**	**TC (mpy)**
CP1	5,7414	5,7122	0,0292	2,00	0,81	0,48	0,15	5,01	0,78	7,38	545
CP2	6,0752	6,0425	0,0327	1,99	0,81	0,51	0,15	5,15	0,82	7,40	592
CP3	6,0797	6,0442	0,0355	2,01	0,81	0,50	0,15	5,16	0,82	7,43	639
											TC_m = 592 ± 47

1,2 % p/v CA + 0,1% p/v CSN + 0,08 % p/v SH + 0,1 % p/v CS											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1991	6,1783	0,0208	2,01	0,82	0,52	0,15	5,26	0,84	7,34	372
CP2	6,0417	6,0197	0,0220	2,00	0,81	0,50	0,15	5,15	0,82	7,40	398
CP3	5,8588	5,8377	0,0211	2,01	0,81	0,49	0,15	5,07	0,79	7,39	388
TC_m = 386 ± 13											
1,8 % CA p/v + 0,2 % p/v CSN + 0,6 % p/v ABP + 0,4 % p/v SQAI + 0, 5% p/v AM											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8630	5,7836	0,0794	1,98	0,70	0,50	0,15	4,54	0,70	8,38	1441
CP2	6,1086	6,0367	0,0719	2,00	0,80	0,51	0,15	5,12	0,82	7,44	1302
CP3	5,7786	5,7006	0,0780	1,99	0,80	0,50	0,15	4,98	0,79	7,32	1474
TC_m = 1406 ± 91											
2,0 % p/v CA + 0,4 % p/v CSN + 2,0 % p/v ABP + 1,0 % p/v AM											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0136	5,7340	0,2796	2,01	0,81	0,50	0,15	5,15	0,82	7,36	5091
CP2	5,9488	5,6706	0,2782	2,00	0,81	0,50	0,15	5,09	0,80	7,40	5099
CP3	6,0565	5,7809	0,2756	2,01	0,81	0,51	0,15	5,18	0,82	7,36	4981
TC_m = 5057 ± 66											
0,6 % p/v CA + 0,08 % p/v CSN + 0,06 % p/v SH + 0,004 % p/v CS + 0,04 % p/v AD											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1280	6,089	0,0390	2,01	0,82	0,51	0,15	6,00	0,83	7,35	611
CP2	6,0090	5,948	0,0610	2,00	0,81	0,49	0,15	5,84	0,79	7,58	950
CP3	6,1550	6,107	0,0480	2,00	0,81	0,51	0,15	5,94	0,82	7,50	743
TC_m = 768 ± 171											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$

C- comprimento do CP L - Largura do CP e – Espessura do CP r – Raio do furo do CP A – área total do CP V- volume do CP d – Densidade do aço TC – Taxa de corrosão TC_m – Taxa de co

A.4 Resultados dos ensaios com as misturas de sal halogenado (SH) e composto acetilênico (CA) a 50°C, 80°C e 100°C.

Tabela A. 7. BRANCO

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7661	5,6459	0,1202	2,0200	0,7860	0,4920	0,1470	5,8008	0,7812	7,3815	**1936,98**
CP2	5,6973	5,5760	0,1213	2,0040	0,7940	0,4920	0,1470	5,7998	0,7829	7,2776	**1982,94**
CP3	5,6977	5,5746	0,1231	2,0030	0,7970	0,4930	0,1470	5,8178	0,7870	7,2396	**2016,67**
TC_m = 1978,86 ± 40											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6255	5,2480	0,3775	1,9850	0,7930	0,4820	0,1490	5,6867	0,7587	7,4145	**6177,67**
CP2	5,7879	5,3970	0,3909	1,9970	0,8010	0,4870	0,1490	5,7850	0,7790	7,4299	**6275,29**
CP3	5,8179	5,4065	0,4114	1,9820	0,7980	0,5000	0,1515	5,7991	0,7908	7,3568	**6653,75**
TC_m = 6368,90 ± 252											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,4121	5,0480	0,3641	2,0160	0,7860	0,4650	0,1480	5,6374	0,7368	7,3451	**6067,26**
CP2	5,4556	5,1392	0,3164	2,0140	0,7910	0,4620	0,1480	5,6403	0,7360	7,4125	**5221,74**
CP3	5,4477	5,1063	0,3414	2,0110	0,7870	0,4640	0,1475	5,6252	0,7344	7,4184	**5645,07**
TC_m = 5644,69 ± 423											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9291	5,7625	0,1666	2,0120	0,7950	0,5020	0,1485	5,8787	0,8030	7,3840	**2648,19**
CP2	5,9491	5,7772	0,1719	2,0190	0,8000	0,5000	0,1475	5,9127	0,8076	7,3664	**2723,23**
CP3	6,0578	5,8883	0,1695	2,0150	0,8610	0,5110	0,1490	6,2696	0,8865	6,8331	**2730,00**
TC_m = 2700,47 ± 45,4											

CP – Corpo de prova m_i – Massa inicial m_f – Massa final $\Delta m = m_i - m_f$ C- comprimento do CP L - Largura do CP e – Espessura do CP r – Raio do furo do CP A – área total do CP V- volume do CP d – Densidade do aço TC – Taxa de corrosão TC_m – Taxa de corrosão média

Tabela A. 8. HCl 15% p/v + 0,2% p/v SH + 0,2% p/v CA a 50°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8371	5,8068	0,0303	2,0070	0,8050	0,4860	0,1465	5,8297	0,7852	7,4339	**482,42**
CP2	6,1026	6,0698	0,0328	2,0020	0,8100	0,5060	0,1495	5,9486	0,8205	7,4373	**511,56**
CP3	5,9983	5,9637	0,0346	2,0060	0,8070	0,5040	0,1490	5,9337	0,8159	7,3518	**547,28**
TC_m = 513,75 ± 32,5											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9819	5,9528	0,0291	2,0120	0,7980	0,5050	0,1500	5,9079	0,8108	7,3776	**460,67**
CP2	5,9605	5,9306	0,0299	2,0990	0,7970	0,5030	0,1475	6,1225	0,8415	7,0834	**475,72**
CP3	5,9524	5,9200	0,0324	1,9980	0,7990	0,5020	0,1470	5,8652	0,8014	7,4276	**513,17**
TC_m = 483,19 ± 27											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8519	5,8411	0,0108	1,9970	0,7990	0,4940	0,1485	5,8151	0,7882	7,4241	**172,61**
CP2	5,9687	5,9577	0,0110	2,0140	0,8070	0,4970	0,1560	5,9018	0,8078	7,3891	**174,05**
CP3	5,9229	5,9115	0,0114	2,0200	0,8160	0,4880	0,1535	5,9165	0,8044	7,3633	**180,56**
TC_m = 175,74 ± 42											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0823	6,0678	0,0145	1,9970	0,8170	0,4980	0,1490	5,9263	0,8125	7,4858	**225,52**
CP2	6,2269	6,2159	0,0110	2,0180	0,8110	0,4970	0,1480	5,9476	0,8134	7,6555	**166,70**
CP3	6,0781	6,0710	0,0071	1,9800	0,8040	0,4940	0,1500	5,7931	0,7864	7,7289	**109,42**
TC_m = 167,21 ± 58,1											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 9. HCl 15% p/v + 0,2% p/v SH + 1,5% p/v CA a 50°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1758	6,1581	0,0177	2,0190	0,8090	0,5070	0,1465	5,9995	0,8281	7,4576	**272,97**
CP2	5,8825	5,8663	0,0162	2,0100	0,8100	0,4880	0,1470	5,8727	0,7945	7,4039	**257,08**
CP3	5,9129	5,8920	0,0209	2,0080	0,8090	0,4900	0,1450	5,8775	0,7960	7,4283	**330,30**
TC_m = 286,78 ± 38,5											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9989	5,9813	0,0176	2,0280	0,7890	0,5080	0,1540	5,9132	0,8128	7,3801	**278,27**
CP2	5,9628	5,9473	0,0155	2,0110	0,7930	0,5070	0,1500	5,8913	0,8085	7,3749	**246,16**
CP3	5,9737	5,9545	0,0192	2,0220	0,7890	0,5060	0,1575	5,8796	0,8073	7,4001	**304,49**
TC_m = 276,31± 29,2											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,2757	5,2714	0,0043	1,9590	0,7920	0,4560	0,1455	5,4790	0,7075	7,4569	**75,42**
CP2	5,2457	5,2416	0,0041	1,9750	0,7830	0,4560	0,1455	5,4751	0,7052	7,4389	**69,46**
CP3	5,3147	5,3103	0,0044	2,0000	0,7810	0,4590	0,1500	5,5356	0,7170	7,4128	**73,99**
TC_m = 72,96 ± 3,1											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9462	5,9411	0,0051	1,9580	0,8090	0,5050	0,1465	5,8279	0,7999	7,4334	**81,23**
CP2	6,0987	6,0938	0,0049	1,9840	0,8130	0,5080	0,1450	5,9356	0,8194	7,4429	**76,53**
CP3	6,6221	6,6165	0,0056	2,0090	0,8140	0,5410	0,1470	6,1894	0,8847	7,4850	**83,41**
TC_m = 80,39 ± 3,5											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 10. HCl 15% p/v +1,5% p/v SH + 0,2% p/v CA a 50°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9134	5,8952	0,0182	2,0040	0,8110	0,4900	0,1495	5,8688	0,7964	7,4254	**288,17**
CP2	6,1171	6,0990	0,0181	2,0000	0,8100	0,5140	0,1465	5,9938	0,8327	7,3463	**283,63**
CP3	5,8471	5,8290	0,0181	1,9970	0,8090	0,4890	0,1485	5,8369	0,7900	7,4013	**289,10**
TC_m = 286,97 ± 2,9											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8844	5,8689	0,0155	2,0160	0,7850	0,5060	0,1555	5,8478	0,8008	7,3484	**248,88**
CP2	5,8894	5,8724	0,0170	2,0110	0,7910	0,5040	0,1555	5,8539	0,8017	7,3460	**272,77**
CP3	5,9864	5,9709	0,0155	2,0170	0,7950	0,5090	0,1530	5,9226	0,8162	7,3346	**246,20**
TC_m = 255,95 ± 14,6											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9480	5,9382	0,0098	2,0050	0,8090	0,4950	0,1555	5,8780	0,8029	7,4080	**155,29**
CP2	5,8738	5,8636	0,0102	2,0070	0,8090	0,4860	0,1570	5,8296	0,7891	7,4437	**162,19**
CP3	5,6742	5,6623	0,0119	1,9970	0,7960	0,4830	0,1465	5,7424	0,7678	7,3904	**193,48**
TC_m = 170,32 ± 70,4											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7202	5,7098	0,0104	1,9890	0,7960	0,4870	0,1470	5,7433	0,7710	7,4188	**168,42**
CP2	5,7956	5,7854	0,0102	1,9990	0,8040	0,4850	0,1465	5,7985	0,7795	7,4351	**163,25**
CP3	5,7053	5,6950	0,0103	1,9900	0,7980	0,4880	0,1465	5,7623	0,7750	7,3621	**167,53**
TC_m = 166,40 ± 2,8											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 11. HCl 15% p/v +1,5% p/v SH + 1,5% p/v CA a 50°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8516	5,8420	0,0096	2,0110	0,8120	0,4820	0,1480	5,8496	0,7871	7,4346	**152,31**
CP2	5,9526	5,9448	0,0078	1,9910	0,8170	0,5000	0,1475	5,9246	0,8133	7,3189	**124,12**
CP3	6,0116	6,0029	0,0087	2,0030	0,8170	0,5070	0,1495	5,9920	0,8297	7,2457	**138,27**
TC_m = 138,23 ± 14,1											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0101	6,0025	0,0076	2,0190	0,7940	0,5110	0,1535	5,9330	0,8192	7,3368	**120,47**
CP2	5,7445	5,7360	0,0085	2,0160	0,7880	0,4920	0,1500	5,7950	0,7816	7,3497	**137,70**
CP3	5,9486	5,9404	0,0082	2,0160	0,7850	0,5110	0,1500	5,8864	0,8087	7,3559	**130,67**
TC_m = 129,62 ± **8,7**											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8498	5,8450	0,0048	2,0060	0,8100	0,4870	0,1545	5,8425	0,7913	7,3926	**76,68**
CP2	5,9254	5,9197	0,0057	2,0000	0,8010	0,5040	0,1540	5,8784	0,8074	7,3388	**91,17**
CP3	5,8953	5,8898	0,0055	2,0070	0,8120	0,4920	0,1560	5,8804	0,8018	7,3525	**87,77**
TC_m = 85,21 ± 7,6											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9091	5,9040	0,0051	1,9760	0,7980	0,5040	0,1475	5,8132	0,7947	7,4353	**81,41**
CP2	6,2517	6,2463	0,0054	2,0160	0,8100	0,5140	0,1455	6,0380	0,8393	7,4483	**82,85**
CP3	6,1930	6,1880	0,0050	2,0070	0,8120	0,5150	0,1480	6,0253	0,8393	7,3789	**77,60**
TC_m = 80,62 ± 2,7											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 12. HCl 15% p/v + 0,2% p/v SH + 0,2% p/v CA a 80°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0812	6,0260	0,0552	2,00	0,81	0,51	0,15	5,20	0,84	7,28	**1006,4**
CP2	6,0707	6,0171	0,0536	1,99	0,82	0,52	0,15	5,22	0,84	7,23	**980,8**
CP3	6,0582	6,0029	0,0553	2,01	0,81	0,51	0,15	5,24	0,84	7,22	**1008,6**
TC_m = 999 ± 15											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0497	5,2995	0,7502	2,00	0,81	0,51	0,15	5,15	0,82	7,35	**13683,6**
CP2	6,0749	5,3570	0,7179	2,01	0,81	0,51	0,15	5,18	0,83	7,35	**13024,6**
CP3	6,1260	5,2690	0,8570	2,01	0,81	0,52	0,15	5,24	0,84	7,27	**15535,8**
TC_m = 14081 ± 1301											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9651	5,1081	0,8570	1,99	0,80	0,51	0,15	5,10	0,81	7,35	**15796,9**
CP2	6,0364	5,2428	0,7936	2,01	0,82	0,50	0,15	5,16	0,82	7,37	**14415,6**
CP3	5,9894	5,2267	0,7627	1,99	0,81	0,51	0,15	5,10	0,81	7,38	**13975,0**
TC_m = 14729 ± 951											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9888	5,9541	0,0347	2,00	0,81	0,50	0,15	5,11	0,81	7,38	**635,5**
CP2	5,8936	5,8580	0,0356	2,01	0,81	0,51	0,15	5,14	0,82	7,20	**663,9**
CP3	5,9221	5,8871	0,0350	2,00	0,80	0,50	0,15	5,05	0,80	7,43	**643,8**
TC_m = 648 ± 15											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 13. HCl 15% p/v + 0,2% p/v SH + 1,5% p/v CA a 80°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0862	6,0758	0,0104	2,00	0,82	0,51	0,15	5,21	0,84	7,29	**188,9**
CP2	5,9624	5,9517	0,0107	2,00	0,81	0,51	0,15	5,15	0,82	7,28	**197,0**
CP3	6,0136	6,0024	0,0112	1,99	0,82	0,51	0,15	5,20	0,83	7,20	**206,2**
TC_m = 197 ± 9											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9758	5,6042	0,3716	2,00	0,81	0,50	0,15	5,11	0,81	7,36	**6819,9**
CP2	6,0146	5,7319	0,2827	2,01	0,81	0,51	0,15	5,14	0,82	7,34	**5166,4**
CP3	5,8522	5,5740	0,2782	2,00	0,80	0,50	0,15	5,05	0,80	7,35	**5178,2**
TC_m = 5721 ± 851											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7508	5,7417	0,0091	2,00	0,79	0,49	0,15	4,95	0,77	7,50	**169,2**
CP2	5,8613	5,8538	0,0075	2,00	0,79	0,49	0,15	4,97	0,78	7,54	**138,1**
CP3	5,7748	5,7652	0,0096	2,02	0,80	0,49	0,15	5,07	0,79	7,27	**179,5**
TC_m = 162 ± 22											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9263	5,9167	0,0096	1,98	0,81	0,51	0,15	5,10	0,81	7,31	**177,7**
CP2	6,0637	6,0549	0,0088	1,99	0,80	0,51	0,15	5,12	0,82	7,42	**159,8**
CP3	6,0483	6,0382	0,0101	1,98	0,81	0,51	0,15	5,12	0,81	7,42	**183,5**
TC_m = 174 ± 12											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 14. HCl 15% p/v + 1,5% p/v SH + 0,2% p/v CA a 80°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9679	5,9602	0,0077	2,00	0,81	0,50	0,15	5,13	0,81	7,34	**141,1**
CP2	6,0548	6,0474	0,0074	2,01	0,81	0,51	0,15	5,18	0,82	7,36	**134,0**
CP3	6,0309	6,0235	0,0074	2,00	0,81	0,51	0,15	5,19	0,83	7,29	**134,9**
TC_m = 137± 4											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0569	5,8750	0,1819	2,00	0,81	0,50	0,15	5,15	0,81	7,44	**3276,5**
CP2	6,0183	5,8350	0,1833	2,01	0,81	0,50	0,15	5,14	0,81	7,40	**3323,5**
CP3	6,0180	5,8284	0,1896	2,00	0,81	0,50	0,15	5,16	0,82	7,33	**3453,9**
TC_m = 3351 ± 92											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6687	5,6652	0,0035	1,99	0,80	0,48	0,15	4,91	0,76	7,45	**66,0**
CP2	5,8480	5,8445	0,0035	2,00	0,80	0,49	0,16	4,99	0,79	7,41	**65,4**
CP3	5,7157	5,7106	0,0051	1,99	0,80	0,49	0,15	4,92	0,77	7,43	**96,4**
TC_m = 76 ± 18											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9995	5,9955	0,0040	1,97	0,81	0,51	0,15	5,05	0,80	7,47	**73,1**
CP2	5,9872	5,9830	0,0042	1,98	0,81	0,50	0,15	5,07	0,80	7,44	**76,8**
CP3	5,8847	5,8804	0,0043	1,99	0,80	0,51	0,15	5,07	0,80	7,33	**79,9**
TC_m = 77± 3											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 15. HCl 15% p/v + 1,5% p/v SH+ 1,5% p/v CA a 80°C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	E (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9310	5,9228	0,0082	2,01	0,81	0,50	0,15	5,14	0,81	7,29	**151,1**
CP2	6,0440	6,0358	0,0082	2,01	0,81	0,51	0,15	5,19	0,83	7,28	**149,7**
CP3	5,9909	5,9821	0,0088	1,98	0,81	0,51	0,15	5,12	0,81	7,37	**160,9**
TC_m = 154 ± 6											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	E (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0001	5,8313	0,1688	2,00	0,80	0,50	0,15	5,12	0,81	7,40	**3074,3**
CP2	5,9160	5,7591	0,1569	2,02	0,81	0,50	0,15	5,13	0,81	7,26	**2904,8**
CP3	6,0284	5,8645	0,1639	2,03	0,81	0,50	0,15	5,18	0,82	7,34	**2976,2**
TC_m = 2985 ± 85											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	E (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6610	5,6570	0,0040	1,98	0,80	0,49	0,15	4,92	0,77	7,36	**76,2**
CP2	5,8463	5,8433	0,0030	2,01	0,80	0,49	0,15	5,08	0,80	7,34	**55,5**
CP3	5,7763	5,7717	0,0046	2,00	0,80	0,49	0,15	5,00	0,78	7,37	**86,0**
TC_m = 73 ± 16											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1226	6,1179	0,0047	2,00	0,82	0,51	0,15	5,20	0,83	7,41	**84,3**
CP2	6,0594	6,0540	0,0054	2,02	0,81	0,50	0,15	5,17	0,82	7,42	**97,2**
CP3	6,0496	6,0447	0,0049	2,01	0,82	0,50	0,15	5,16	0,82	7,39	**88,8**
TC_m = 90 ± 7											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f
C- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP
A – área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão
TC_m – Taxa de corrosão média

Tabela A. 16. HCl 15% p/v - 0,2% p/v SH + 0,2% p/v CA a 100 ^{o}C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1256	5,9787	0,1469	2,00	0,81	0,51	0,15	5,23	0,83	7,35	**2638,2**
CP2	6,0900	5,9410	0,1490	2,01	0,81	0,51	0,15	5,21	0,83	7,14	**2760,1**
CP3	5,9917	5,8481	0,1436	1,98	0,82	0,51	0,15	5,17	0,82	7,09	**2703,2**
TC_m = 2701 ± 61											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0654	3,7487	2,3167	2,01	0,81	0,51	0,15	5,19	0,82	7,36	**41834,1**
CP2	6,0485	3,5405	2,5080	2,01	0,82	0,51	0,15	5,18	0,83	7,33	**45577,4**
CP3	5,9357	3,3865	2,5492	2,00	0,80	0,50	0,15	5,11	0,81	7,33	**46990,5**
TC_m = 44800 ± 2665											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7170	4,9662	0,7508	2,00	0,79	0,49	0,14	4,98	0,77	7,41	**14032,4**
CP2	5,7598	5,2463	0,5135	2,01	0,79	0,49	0,15	5,01	0,78	7,37	**9599,5**
CP3	5,8775	5,3067	0,5708	2,00	0,80	0,49	0,15	5,06	0,79	7,42	**10485,4**
TC_m = 11372± 2346											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1935	6,0838	0,1097	2,01	0,82	0,51	0,15	5,26	0,84	7,35	**1956,9**
CP2	5,8106	5,7035	0,1071	1,98	0,80	0,50	0,15	5,01	0,79	7,37	**2003,2**
CP3	6,1006	5,9813	0,1193	2,02	0,82	0,50	0,15	5,22	0,83	7,35	**2147,0**
TC_m = 2036± 99											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 17. HCl 15% p/v - 0,2% p/v SH+ 1,5% p/v CA a 100 °C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,1002	5,0937	0,0065	2,02	0,81	0,51	0,15	5,22	0,83	6,14	**139,9**
CP2	6,0638	6,0561	0,0077	2,00	0,81	0,51	0,15	5,22	0,83	7,27	**139,9**
CP3	5,7768	5,7694	0,0074	1,98	0,80	0,51	0,15	5,03	0,80	7,25	**140,0**
TC_m = 140 ± 0,02											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0456	4,8956	1,1500	2,01	0,82	0,51	0,15	5,21	0,83	7,27	**20950,1**
CP2	6,0534	4,8962	1,1572	2,01	0,81	0,51	0,15	5,21	0,83	7,30	**21011,1**
CP3	6,0418	4,8434	1,1984	2,00	0,81	0,50	0,15	5,15	0,82	7,41	**21645,3**
TC_m = 21202 ± 385											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7206	5,7174	0,0032	2,02	0,79	0,49	0,15	5,03	0,24	23,35	**18,8**
CP2	5,7678	5,7637	0,0041	2,01	0,80	0,49	0,15	5,02	0,24	24,54	**23,0**
CP3	5,6873	5,6830	0,0043	2,01	0,80	0,48	0,15	4,96	0,24	24,01	**24,9**
TC_m = 22 ± 3											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0075	6,0012	0,0063	2,02	0,81	0,50	0,15	5,17	0,82	7,35	**114,3**
CP2	6,5523	6,5467	0,0056	2,03	0,82	0,54	0,15	5,43	0,89	7,39	**96,4**
CP3	6,0227	6,0167	0,0059	2,00	0,82	0,50	0,14	5,21	0,82	7,34	**107,4**
TC_m = 106 ± 9											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 18. HCl 15% p/v - 1,5% p/v SH+ 0,2% p/v CA a 100 ^{o}C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,2250	5,3362	0,8888	2,02	0,81	0,52	0,15	5,25	0,84	7,41	**15763,0**
CP2	5,8858	5,0181	0,8677	2,03	0,81	0,49	0,15	5,15	0,81	7,30	**15917,3**
CP3	6,1635	5,2986	0,8649	2,01	0,81	0,52	0,15	5,22	0,84	7,36	**15553,4**
TC_m = 15745 ± 183											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9829	5,1313	0,8516	2,00	0,82	0,50	0,15	5,16	0,82	7,34	**15527,8**
CP2	6,0680	5,2118	0,8562	2,02	0,81	0,51	0,15	5,25	0,83	7,28	**15469,7**
CP3	6,0930	5,1260	0,9670	2,00	0,82	0,50	0,15	5,17	0,82	7,40	**17433,5**
TC_m = 16144 ± 117											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6242	5,6046	0,0196	2,03	0,79	0,48	0,15	5,01	0,77	7,27	**371,5**
CP2	5,8036	5,7826	0,0210	2,00	0,79	0,49	0,15	4,98	0,78	7,40	**393,2**
CP3	5,6811	5,6618	0,0193	2,00	0,80	0,49	0,15	4,98	0,77	7,36	**363,3**
TC_m = 376 ± 15											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1245	6,0981	0,0264	2,00	0,82	0,51	0,15	5,19	0,83	7,38	**475,4**
CP2	6,1692	6,1506	0,0186	2,01	0,81	0,51	0,15	5,22	0,83	7,40	**332,4**
CP3	6,0992	6,0622	0,0370	2,00	0,82	0,51	0,15	5,19	0,83	7,36	**667,6**
TC_m = 492 ± 168											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média

Tabela A. 19. HCl 15% p/v - 1,5% p/v SH+ 1,5% p/v CA a 100 °C

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0869	6,0836	0,0033	1,99	0,81	0,52	0,15	5,22	0,84	7,27	**60,0**
CP2	5,9383	5,9354	0,0029	2,00	0,81	0,50	0,14	5,17	0,82	7,28	**53,1**
CP3	6,0536	6,0506	0,0030	2,01	0,81	0,51	0,14	5,24	0,83	7,29	**54,2**
TC_m = 56 ± 4											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9809	5,3424	0,6385	2,00	0,81	0,50	0,15	5,13	0,81	7,38	**11625,8**
CP2	6,0937	5,4128	0,6809	2,00	0,81	0,51	0,15	5,17	0,82	7,41	**12250,6**
CP3	5,9350	5,3095	0,6255	2,01	0,79	0,50	0,15	5,11	0,80	7,37	**11452,8**
TC_m = 11776 ± 420											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6510	5,6475	0,0035	2,00	0,79	0,48	0,15	4,90	0,76	7,41	**66,6**
CP2	5,6690	5,6654	0,0036	2,00	0,79	0,49	0,15	4,98	0,77	7,33	**68,0**
CP3	5,7926	5,7904	0,0022	2,00	0,80	0,49	0,15	4,99	0,78	7,45	**40,8**
TC_m = 58 ± 15											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1984	6,1937	0,0047	2,01	0,82	0,51	0,14	5,25	0,84	7,42	**83,2**
CP2	6,1144	6,1092	0,0052	2,00	0,82	0,51	0,14	5,21	0,83	7,39	**93,1**
CP3	6,0060	6,0000	0,0060	2,00	0,81	0,50	0,14	5,14	0,81	7,42	**108,6**
TC_m = 95 ± 13											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

A.5 Resultados dos ensaios com as misturas de sal halogenado (SH) e composto acetilênico (CA) aditivadas com AP, CNS e BSC a 50°C e 80°C.

Tabela A. 20. 1,5% p/v AP + 0,2% p/v CNS + 0,2% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 1,5 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8591	5,8518	0,0073	2,0000	0,8070	0,4910	0,1490	5,8450	0,7925	7,3934	**116,56**
CP2	6,0420	6,0354	0,0066	2,0060	0,8070	0,5020	0,1495	5,9215	0,8127	7,4349	**103,44**
CP3	5,9949	5,9880	0,0069	2,0090	0,8080	0,5010	0,1500	5,9278	0,8133	7,3714	**108,96**
TC_m = 109,65 ± 6,6											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8265	5,8204	0,0061	2,0160	0,7850	0,5020	0,1585	5,8195	0,7944	7,3340	**98,62**
CP2	6,0824	6,0760	0,0064	2,0060	0,8130	0,5060	0,1555	5,9627	0,8252	7,3706	**100,48**
CP3	5,8695	5,8628	0,0067	2,0090	0,7910	0,5010	0,1520	5,8387	0,7961	7,3724	**107,40**
TC_m = 102,17 ± 4,6											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,3222	5,2888	0,0334	1,9670	0,7920	0,4590	0,1465	5,5136	0,7151	7,4430	**561,58**
CP2	5,6389	5,6036	0,0353	2,0000	0,7910	0,4800	0,1470	5,7076	0,7594	7,4259	**574,68**
CP3	5,8855	5,8479	0,0376	2,0220	0,8080	0,4880	0,1575	5,8738	0,7973	7,3819	**598,34**
TC_m = 578,20 ± 18,6											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8258	5,7960	0,0298	1,9890	0,8040	0,4870	0,1470	5,7829	0,7788	7,4806	**475,32**
CP2	5,7732	5,7428	0,0304	1,9890	0,8060	0,4830	0,1475	5,7695	0,7743	7,4559	**487,62**
CP3	5,8038	5,7717	0,0321	1,9970	0,8050	0,4840	0,1475	5,7908	0,7781	7,4592	**512,77**
TC_m = 491,90 ± 19,1											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 21. 1,5% p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,1% p/v DDP + 0,1% p/v BSC + 1,5 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0225	6,0116	0,0109	2,0020	0,8090	0,5010	0,1510	5,9126	0,8114	7,4221	**171,38**
CP2	6,1478	6,1371	0,0107	2,0080	0,8230	0,5060	0,1480	6,0325	0,8362	7,3520	**166,47**
CP3	6,0983	6,0856	0,0127	2,0130	0,7970	0,5110	0,1495	5,9401	0,8198	7,4385	**198,32**
TC_m = 178,72 ± 17,1											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0019	5,9971	0,0048	2,0210	0,8000	0,5060	0,1540	5,9394	0,8181	7,3364	**76,01**
CP2	5,9688	5,9639	0,0049	2,0440	0,7930	0,4990	0,1545	5,9231	0,8088	7,3796	**77,35**
CP3	6,0021	5,9969	0,0052	2,0370	0,8150	0,4900	0,1505	5,9730	0,8135	7,3783	**81,42**
TC_m = 78,3 ± 2,82											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,2884	5,2802	0,0082	2,0180	0,7730	0,4510	0,1480	5,4997	0,7035	7,5170	**136,86**
CP2	5,7555	5,7474	0,0081	1,9670	0,7970	0,4910	0,1535	5,7016	0,7697	7,4772	**131,10**
CP3	5,7518	5,7431	0,0087	1,9960	0,7940	0,4830	0,1490	5,7253	0,7655	7,5141	**139,54**
TC_m = 135,83 ± 4,31											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9515	5,9436	0,0079	2,0090	0,7930	0,4950	0,1465	5,8254	0,7886	7,5469	**123,99**
CP2	5,8145	5,8067	0,0078	2,0110	0,7880	0,4980	0,1495	5,8167	0,7892	7,3679	**125,58**
CP3	6,0157	6,0052	0,0105	2,0050	0,8050	0,4970	0,1535	5,8731	0,8022	7,4993	**164,49**
TC_m = 138,02 ± 22,93											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 22. 0,2% p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,2% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 0,2 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7209	5,6226	0,0983	2,0150	0,7940	0,4980	0,1470	5,8618	0,7968	7,1802	**1611,50**
CP2	5,7263	5,6308	0,0955	1,9980	0,7930	0,4920	0,1475	5,7785	0,7795	7,3458	**1552,38**
CP3	5,6466	5,5513	0,0953	1,9970	0,7970	0,4850	0,1470	5,7576	0,7719	7,3149	**1561,31**
TC_m = 1575 ± 31,9											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9447	5,9354	0,0093	2,0190	0,7930	0,5030	0,1475	5,8943	0,8053	7,3816	**147,48**
CP2	5,7281	5,7195	0,0086	1,9960	0,7990	0,4890	0,1475	5,7864	0,7799	7,3450	**139,62**
CP3	5,7132	5,7039	0,0093	1,9920	0,7990	0,4840	0,1485	5,7463	0,7703	7,4165	**150,57**
TC_m = 145,89 ± 4,6											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,5482	5,4888	0,0594	2,0230	0,7880	0,4660	0,1470	5,6723	0,7429	7,4687	**967,45**
CP2	5,8084	5,7543	0,0541	1,9960	0,8050	0,4840	0,1480	5,7873	0,7777	7,4689	**863,61**
CP3	5,7268	5,6741	0,0527	1,9730	0,8010	0,4850	0,1445	5,7203	0,7665	7,4715	**850,80**
TC_m = 893,95 ± 63,9											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8021	5,7542	0,0479	2,0310	0,7930	0,4900	0,1460	5,8548	0,7892	7,3520	**767,84**
CP2	5,4876	5,4317	0,0559	2,0190	0,7920	0,4610	0,1470	5,6541	0,7372	7,4442	**916,39**
CP3	5,4733	5,4182	0,0551	2,0250	0,7920	0,4610	0,1425	5,6773	0,7394	7,4028	**904,61**
TC_m = 862,95 ± 82,6											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e –** Espessura do CP **r –** Raio do furo do CP **A –** área total do CP **V**- volume do CP **d –** Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 23. 0,2% p/v AP + 0,2% p/v CNS + 0,1% p/v DDP + 0,1% p/v BSC + 1,5 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,7678	5,5887	0,1791	2,0250	0,7870	0,4950	0,1485	5,8327	0,7889	7,3115	**2897,82**
CP2	5,7343	5,6419	0,0924	2,0100	0,7940	0,4910	0,1480	5,8078	0,7836	7,3178	**1500,13**
CP3	5,6771	5,6755	0,0016	2,0150	0,7930	0,4880	0,1485	5,7978	0,7798	7,2805	**25,66**
TC_m = 1474,54 ± 1436											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,5609	5,5512	0,0097	2,0070	0,7900	0,4800	0,1645	5,6862	0,7611	7,3068	**161,09**
CP2	5,9486	5,9375	0,0111	2,0120	0,8050	0,5020	0,1540	5,9186	0,8131	7,3162	**176,88**
CP3	6,0321	6,0221	0,0100	2,0150	0,7940	0,5100	0,1495	5,9246	0,8160	7,3927	**157,54**
TC_m = 165,17 ± 10,3											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,5204	5,4668	0,0536	2,0170	0,7870	0,4680	0,1485	5,6607	0,7429	7,4309	**879,22**
CP2	5,5803	5,5302	0,0501	2,0250	0,7890	0,4680	0,1465	5,6945	0,7477	7,4629	**813,43**
CP3	5,5464	5,4892	0,0572	2,0200	0,7880	0,4700	0,1405	5,6990	0,7481	7,4137	**934,14**
TC_m = 875,60 ± 60,4											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8805	5,8446	0,0359	2,0220	0,7920	0,4950	0,1480	5,8511	0,7927	7,4183	**570,70**
CP2	5,8503	5,8139	0,0364	2,0260	0,7900	0,4930	0,1460	5,8437	0,7891	7,4142	**579,69**
CP3	5,7832	5,7495	0,0337	2,0120	0,7880	0,4930	0,1480	5,7941	0,7816	7,3989	**542,41**
TC_m = 564,27 ± 19,5											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 24. 1,5% p/v AP + 0,2% p/v CNS + 0,1% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 0,2 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6921	5,6171	0,0750	1,9920	0,7990	0,4900	0,1475	5,7817	0,7799	7,2986	**1226,35**
CP2	5,6716	5,5993	0,0723	1,9980	0,7940	0,4910	0,1465	5,7797	0,7789	7,2813	**1185,42**
CP3	5,6612	5,5873	0,0739	2,0050	0,7960	0,4850	0,1450	5,7768	0,7741	7,3137	**1206,88**
TC_m = 1206,2 ± 20,5											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9240	5,9159	0,0081	2,0220	0,7880	0,5100	0,1575	5,8970	0,8126	7,2902	**130,01**
CP2	5,9571	5,9493	0,0078	2,0120	0,7930	0,5110	0,1485	5,9192	0,8153	7,3066	**124,44**
CP3	6,0694	6,0603	0,0091	1,9880	0,8020	0,5060	0,1450	5,8801	0,8068	7,5232	**141,94**
TC_m = 132,13 ± 8,9											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,5374	5,4940	0,0434	2,0270	0,7880	0,4680	0,1455	5,6964	0,7475	7,4076	**709,68**
CP2	5,4275	5,3860	0,0415	2,0280	0,7800	0,4700	0,1455	5,6702	0,7435	7,3003	**691,77**
CP3	5,5242	5,4821	0,0421	2,0270	0,7910	0,4650	0,1475	5,6908	0,7456	7,4095	**688,93**
TC_m = 696,79 ± 11,2											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8783	5,8453	0,0330	2,0160	0,7890	0,4970	0,1470	5,8336	0,7905	7,4358	**524,92**
CP2	5,6284	5,5967	0,0317	2,0180	0,7660	0,4910	0,1455	5,6924	0,7590	7,4157	**518,15**
CP3	5,7170	5,6854	0,0316	2,0260	0,7680	0,4950	0,1450	5,7459	0,7702	7,4227	**511,23**
TC_m = 518,10 ± 6,8											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 25. 0,2% p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,2% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 1,5 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6896	5,6857	0,0039	1,9860	0,8060	0,4940	0,1475	5,8232	0,7908	7,1952	**64,23**
CP2	5,8072	5,5830	0,2242	2,0060	0,8040	0,4960	0,1490	5,8737	0,8000	7,2594	**3628,08**
CP3	5,7891	5,6997	0,0894	2,0060	0,7980	0,4930	0,1490	5,8268	0,7892	7,3355	**1443,19**
TC_m = 1711,8 ± 1797											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9486	5,9409	0,0077	2,0140	0,7950	0,5050	0,1510	5,8961	0,8086	7,3569	**122,48**
CP2	5,9255	5,9170	0,0085	2,0170	0,7870	0,5100	0,1570	5,8800	0,8096	7,3194	**136,28**
CP3	5,9163	5,9075	0,0088	2,0120	0,7960	0,5070	0,1585	5,8926	0,8120	7,2862	**141,42**
TC_m = 133,39 ± 9,8											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8295	5,7929	0,0366	1,9960	0,8070	0,4880	0,1440	5,7674	0,7744	7,5281	**581,66**
CP2	5,6863	5,6498	0,0365	1,9970	0,7910	0,4880	0,1470	5,7247	0,7670	7,4141	**593,38**
CP3	5,6690	5,6340	0,0350	1,9820	0,8000	0,4900	0,1455	5,7448	0,7731	7,3332	**573,26**
TC_m = 582,77 ± 10,1											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,5406	5,4887	0,0519	2,0260	0,7900	0,4670	0,1480	5,7784	0,7635	7,2565	**854,05**
CP2	5,5350	5,4817	0,0533	2,0330	0,7850	0,4620	0,1465	5,6907	0,7429	7,4501	**867,45**
CP3	5,5305	5,4779	0,0526	2,0290	0,7850	0,4700	0,1465	5,7708	0,7629	7,2493	**867,57**
TC_m = 863 ± 7,8											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 26. 1,5% p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,2% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 0,2 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0821	6,0705	0,0116	2,0010	0,8100	0,5150	0,1475	6,0003	0,8347	7,2864	**183,07**
CP2	5,7088	5,7045	0,0043	2,0060	0,7930	0,4860	0,1505	5,7598	0,7731	7,3842	**69,76**
CP3	6,0424	6,0312	0,0112	2,0050	0,8250	0,5170	0,1515	6,0903	0,8552	7,0656	**179,59**
TC_m = 144,14 ± 64,4											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8283	5,8237	0,0046	2,0460	0,8020	0,4830	0,1550	5,8820	0,7926	7,3539	**73,38**
CP2	5,9160	5,9116	0,0044	2,0400	0,8050	0,4970	0,1520	5,9672	0,8162	7,2485	**70,19**
CP3	6,0406	6,0359	0,0047	2,0490	0,8070	0,5030	0,1525	6,0341	0,8317	7,2627	**74,00**
TC_m = 72,52 ± 2,04											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8145	5,8041	0,0104	2,0100	0,8040	0,4930	0,1485	5,8681	0,7967	7,2982	**167,56**
CP2	5,6774	5,6679	0,0095	2,0090	0,7980	0,4850	0,1485	5,7906	0,7775	7,3017	**155,03**
CP3	5,7601	5,7502	0,0099	2,0040	0,7970	0,4910	0,1480	5,8073	0,7842	7,3450	**160,15**
TC_m = 160,91 ± 6,3											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9140	5,9044	0,0096	1,9780	0,8130	0,5050	0,1505	5,8928	0,8121	7,2824	**154,36**
CP2	5,8665	5,8565	0,0100	2,0350	0,7900	0,5000	0,1555	5,8884	0,8038	7,2982	**160,56**
CP3	5,8668	5,8571	0,0097	2,0250	0,7880	0,4270	0,1515	5,4495	0,6814	8,6104	**142,64**
TC_m = 152,52 ± 9,09											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 27. 0,2 % p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,1% p/v DDP + 0,1% p/v BSC + 0,2 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0688	6,0550	0,0138	2,0230	0,8150	0,5050	0,1485	6,0253	0,8326	7,2888	**216,82**
CP2	6,2292	6,2151	0,0141	2,0340	0,8200	0,5140	0,1490	6,1302	0,8573	7,2661	**218,42**
CP3	5,4772	5,4638	0,0134	2,0100	0,7930	0,4660	0,1480	5,6626	0,7428	7,3740	**221,43**
TC_m = 218,89 ± 2,34											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9132	5,9078	0,0054	2,0020	0,7950	0,5080	0,1580	5,8681	0,8085	7,3135	**86,82**
CP2	5,9841	5,9787	0,0054	2,0150	0,7880	0,5140	0,1505	5,9148	0,8161	7,3322	**85,91**
CP3	5,7069	5,7017	0,0052	2,0220	0,7990	0,4810	0,1540	5,7959	0,7771	7,3439	**84,29**
TC_m = 85,68 ± 1,3											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9782	5,9661	0,0121	2,0200	0,7990	0,4800	0,1530	5,7871	0,7747	7,7167	**186,96**
CP2	5,8631	5,8514	0,0117	2,0010	0,8080	0,4930	0,1465	5,8684	0,7971	7,3557	**187,02**
CP3	5,7376	5,7244	0,0132	2,0310	0,7970	0,3040	0,1460	4,8229	0,4921	11,6597	**161,97**
TC_m = 178,65 ± 14,4											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,1313	6,1188	0,0125	2,0220	0,8100	0,5040	0,1515	5,9861	0,8255	7,4277	**193,98**
CP2	5,8182	5,8062	0,0120	1,9970	0,7840	0,4980	0,1510	5,7579	0,7797	7,4622	**192,71**
CP3	5,7357	5,7226	0,0131	2,0100	0,7790	0,4940	0,1490	5,7476	0,7735	7,4153	**212,08**
TC_m = 199,59 ± 10,83											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 28. 0,2 % p/v AP + 0,2% p/v CNS + 0,2% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 0,2 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,8805	5,8684	0,0121	2,0060	0,8010	0,4980	0,1490	5,8699	0,8002	7,3489	**193,55**
CP2	6,0955	6,0829	0,0126	2,0090	0,8180	0,5100	0,1515	6,0261	0,8381	7,2729	**198,37**
CP3	6,0139	6,0011	0,0128	1,9930	0,8170	0,5100	0,1500	5,9814	0,8304	7,2420	**203,89**
TC_m = 198,60 ± 5,17											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0068	6,0014	0,0054	2,0060	0,8000	0,5000	0,1525	5,8695	0,8024	7,4860	**84,80**
CP2	6,0320	6,0260	0,0060	2,0370	0,8060	0,4900	0,1490	5,9303	0,8045	7,4979	**93,11**
CP3	5,8629	5,8578	0,0051	2,0290	0,7860	0,4910	0,1535	5,8059	0,7830	7,4873	**80,95**
TC_m = 86,29 ± 6,21											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,6413	5,6290	0,0123	2,0200	0,7630	0,4840	0,1525	5,6303	0,7460	7,5624	**199,32**
CP2	5,2118	5,2003	0,0115	2,0150	0,7730	0,4460	0,1470	5,4663	0,6947	7,5024	**193,49**
CP3	5,7398	5,7280	0,0118	2,0030	0,7890	0,4820	0,1475	5,7155	0,7617	7,5351	**189,05**
TC_m = 193,96 ± 5,15											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0071	5,9987	0,0084	2,0160	0,7840	0,5040	0,1505	5,8412	0,7966	7,5410	**131,58**
CP2	6,0017	5,9929	0,0088	1,9970	0,8060	0,4920	0,1535	5,8293	0,7919	7,5787	**137,44**
CP3	6,0051	5,9940	0,0111	2,0000	0,8050	0,4990	0,1510	5,8761	0,8034	7,4747	**174,38**
TC_m = 147,80 ± 23,2											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = $m_i - m_f$ **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

Tabela A. 29. 1,5 % p/v AP + 0,1% p/v CNS + 0,1% p/v DDP + 0,2% p/v BSC + 1,5 % p/v SH

Aço 13Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0225	6,0116	0,0109	2,0020	0,8090	0,5010	0,1510	5,9126	0,8114	7,4221	**171,38**
CP2	6,1478	6,1371	0,0107	2,0080	0,8230	0,5060	0,1480	6,0325	0,8362	7,3520	**166,47**
CP3	6,0983	6,0856	0,0127	2,0130	0,7970	0,5110	0,1495	5,9401	0,8198	7,4385	**198,32**
TC_m = 178,72 ± 17,1											
Aço 22Cr											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	6,0019	5,9971	0,0048	2,0210	0,8000	0,5060	0,1540	5,9394	0,8181	7,3364	**76,01**
CP2	5,9688	5,9639	0,0049	2,0440	0,7930	0,4990	0,1545	5,9231	0,8088	7,3796	**77,35**
CP3	6,0021	5,9969	0,0052	2,0370	0,8150	0,4900	0,1505	5,9730	0,8135	7,3783	**81,42**
TC_m = 78,26 ± 2,82											
Aço N80											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,2884	5,2802	0,0082	2,0180	0,7730	0,4510	0,1480	5,4997	0,7035	7,5170	**136,86**
CP2	5,7555	5,7474	0,0081	1,9670	0,7970	0,4910	0,1535	5,7016	0,7697	7,4772	**131,10**
CP3	5,7518	5,7431	0,0087	1,9960	0,7940	0,4830	0,1490	5,7253	0,7655	7,5141	**139,54**
TC_m = 135,83 ± 4,31											
Aço P110											
	m_i (g)	m_f (g)	Δ m (g)	C (cm)	L (cm)	e (cm)	r (cm)	A (cm^2)	V (cm^3)	d (g/cm^3)	TC (mpy)
CP1	5,9515	5,9436	0,0079	2,0090	0,7930	0,4950	0,1465	5,8254	0,7886	7,5469	**123,99**
CP2	5,8145	5,8067	0,0078	2,0110	0,7880	0,4980	0,1495	5,8167	0,7892	7,3679	**125,58**
CP3	6,0157	6,0052	0,0105	2,0050	0,8050	0,4970	0,1535	5,8731	0,8022	7,4993	**164,49**
TC_m = 138,02 ± 22,93											

CP – Corpo de prova **m_i** – Massa inicial **m_f** – Massa final **Δm** = m_i – m_f **C**- comprimento do CP **L** - Largura do CP **e** – Espessura do CP **r** – Raio do furo do CP **A** – área total do CP **V**- volume do CP **d** – Densidade do aço **TC** – Taxa de corrosão **TC_m** – Taxa de corrosão média.

A. 5 Tabelas dos parâmetros obtidos dos diagramas de Nyquist.

Tabela A 30. Mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	0,1	213	213	5	149
2	0,1	185	184	5	173
3	7,1	279	272	5	117
4	0,2	274	274	3	194

Tabela A.31. Mistura 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	0,4	316	315	20	25
2	5,7	344	338	16	30
3	5,7	259	253	20	31
4	5,7	336	330	20	24
5	5,6	329	323	20	25

Tabela A.32. Mistura 1,5 % p/v SH + 0,2% p/v CA - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (µ F)
1	4,9	281	276	20	29
2	6,4	311	305	25	21
3	5,4	276	271	20	29
4	5,3	331	326	20	24
5	5,8	242	236	20	34

Tabela A.33. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (µ F)
1	4,6	329	324	16	31
2	5,0	295	290	20	27
3	6,1	243	236	25	27
4	5,7	293	288	25	22
5	5,5	313	307	20	26

Tabela A.34. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (µ F)
1	1,9	519	517	16	19
2	1,9	608	606	16	16
3	1,9	528	526	20	15
4	1,9	501	499	25	13
5	1,9	499	497	25	13
6	1,9	490	488	25	13
7	1,9	488	486	25	13
8	1,9	542	529	25	12
9	1,9	540	538	20	15
10	1,9	534	532	25	12
11	1,9	582	580	25	11
12	1,9	452	450	20	18
13	1,9	458	456	20	17
14	1,9	460	458	25	14
15	1,9	459	457	32	11
16	1,9	490	488	20	16

Tabela A.35. Mistura 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA + 0,1% p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC - 13Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (µ F)
2	1,6	154	152	32	33
4	0,7	155	154	11	94
6	1,3	154	153	11	94
8	1,3	153	152	11	95
10	1,2	155	154	10	105
12	1,5	154	153	7	145
14	1,5	150	149	11	95
16	1,5	138	137	8	142

Tabela A.36. Mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA - 13Cr - 80°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
2	2,0	72	70	126	18
4	2,0	72	70	126	18
6	2,0	73	71	126	18
8	2,0	76	74	159	14
10	2,1	77	75	126	17
12	2,1	87	85	160	12
14	2,1	97	95	159	11
16	2,1	97	95	159	11

Tabela A.37. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5 % p/v CA 13Cr - 80°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
2	1,5	667	665	50	5
4	1,4	1233	1231	50	3
6	2,0	1403	1401	32	4
8	2,6	1362	1359	32	4
10	3,6	1172	1168	40	3
12	3,4	837	833	40	5
14	4,9	616	611	32	8
16	7,1	361	353	32	14

Tabela A.38. Mistura 0,2 % p/v SH + 1,5 % p/v CA + 0,1% p/v CSN + 0,2 % p/v DDP + 0,2 % p/v BSC - 13Cr - 80°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	1,7	11	10	159	104
2	1,7	10	8	79	241
3	1,7	8	7	100	240
4	1,7	8	6	126	199

Tabela A.39. Mistura 0,2 % p/v SH + 1,5% p/v CA - 22Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	0,1	91	90	1,6	1115
2	1,1	87	86	1,0	1845
3	0,1	81	81	1,0	1975
4	0,3	72	71	1,0	2232
5	1,1	62	61	1,0	3308

Tabela A.40. Mistura 1,5 % p/v SH + 0,2 % p/v CA - 22Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	0,21	83	83	1,6	1202
2	1,14	69	68	1,6	1458
3	1,13	68	67	0,8	2977
4	1,14	67	66	0,8	3065
5	1,14	61	60	1,0	3367

Tabela A.41. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5% p/v CA - 22Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	0,010	180	180	1,3	702
2	0,190	178	178	1,0	897
3	0,080	154	154	0,8	1312
4	0,197	160	160	0,8	1261
5	0,138	141	141	1,0	1433

Tabela A.42. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5% p/v CA - 22Cr - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
2	2,1	127	125	1,0	1275
4	2,1	121	119	1,0	1696
6	2,1	110	108	1,0	1874
8	2,1	103	100	1,0	2518
10	2,1	100	97	1,0	2593
12	2,1	91	89	1,0	2847
14	2,1	81	79	1,0	3192
16	2,1	74	72	1,0	3531

Tabela A.43. Mistura 1,5 % p/v SH + 1,5% p/v CA – N80 - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	4,50	396	392	12,5	33
2	17,50	335	318	12,5	40
3	5,94	354	348	15,8	29
4	12,30	331	319	12,5	40

Tabela A.44. Mistura 1,5 % p/v SH + 0,2% p/v CA – N80 - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	4,10	160	155	20,0	51
2	3,60	130	127	14,0	90
3	2,60	144	141	15,8	72
4	2,71	145	142	15,4	73
5	2,85	147	144	16,0	70

Tabela A.45. Mistura 0,2 % p/v SH + 0,2 % p/v CA – P110 - 50°C

Tempo (h)	Z REAL$_{(f\ min,\ Hz)}$	Z REAL$_{(f\ max,\ Hz)}$	$R_t(\Omega)$	f $_{(-Zmax,\ Hz)}$	C_{dce} (μ F)
1	1,76	247	245	20,0	32
2	1,72	231	229	20,0	35
3	1,61	229	227	20,0	35
4	1,24	240	239	15,8	42
5	1,23	253	252	16	40