

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA TRATAMENTO DE ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Elizandra Cananéa de Sá Elias¹

Erika Christina Asthon Nunes Chrisman²

Resumo: O uso de inibidores de corrosão para o controle do processo corrosivo de materiais metálicos em meios agressivos consiste em uma prática tradicional da indústria petrolífera. Os compostos orgânicos estão sendo estudados para avaliar o seu comportamento frente ao potencial de inibição. Estudos revelam que certos compostos com presença de heteroátomos de N, S e O apresentaram eficiência de inibição significativa. Entretanto, a maioria destes compostos apresenta toxicidade elevada quanto à tolerância máxima de seres vivos. Este trabalho tem como objetivo a aplicação de análises estatísticas (análise fatorial – MANOVA) para avaliar as condições operacionais envolvidas em processos de acidificação de poços de petróleo. Os resultados experimentais revelam que a metodologia estatística proposta poderia ser utilizada para indicar novas formulações de inibidores comerciais a partir compostos orgânicos que apresentassem baixa toxicidade e alta eficiência de inibição para vários metais e ligas metálicas em meios agressivos.

Palavras-chave: corrosão, inibidores de corrosão, planejamento de experimentos, toxicidade.

Abstract: The use of inhibitors for mild steels corrosion control which are in contact with aggressive environment is an accepted practice in acid treatment of oil-wells. Lots of organic compounds are being studied to investigate their corrosion inhibition potential. Studies reveal that organic compounds with N, S and O showed significant inhibition efficiency. But most of these compounds are toxic to living beings. This article gives a factorial analysis to evaluate the optimum conditions of operational parameters involved in oil-well acidizing processes. The experimental results showed that the proposed statistical methodology could be used to indicate corrosion inhibitors based on organic compounds which have low toxicity and high inhibition efficiency for various metal and alloys in aggressive media.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, experimental design, toxicity.

¹ Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, eliz@eq.ufrj.br

² Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, enunes@eq.ufrj.br.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do setor tecnológico nos últimos anos proporcionou um aumento significativo na utilização de componentes metálicos nas mais variadas atividades, dentre elas: sistemas de refrigeração, sistemas de geração de vapor, tubulações de água potável e tubos de condensadores (Telles, 2003). Com isso, o estudo de inibidores de corrosão tornou-se essencial, principalmente no que se refere ao controle do processo de corrosão.

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo, tem por objetivo evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. A eficiência de proteção desempenhada pelos inibidores depende do tipo de metal e liga, bem como da agressividade do meio utilizado (Gentil, 2007).

Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão estão baseados na formação de barreiras ou filmes protetores na superfície do material, os quais impedem as reações de corrosão. Os inibidores podem ser classificados como anódicos, catódicos, mistos e orgânicos (Gentil, 2007).

Os inibidores de corrosão têm sido muito utilizados nos mais diversos segmentos industriais. No setor petrolífero, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino; na produção, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (Mainier, 1996). A injeção de soluções ácidas em poços de petróleo ou gás consiste em uma atividade tradicional da indústria petrolífera, que visa estimular ou aumentar sua produtividade, restaurando e/ou aumentando a permeabilidade da rocha-reservatório, fraturando ou também eliminando incrustações carbonáticas e outros depósitos, aderentes às superfícies das paredes internas das tubulações impedindo ou restringindo o fluxo normal de óleo ou gás (Pereira e Mota, 2000; Costa *et al.*, 2000). A penetração do ácido na rocha formando fraturas ou constituindo novos canais para migração do óleo depende de vários fatores, tais como: as pressões de bombeio, a velocidade do fluido, a taxa de dissolução da rocha, a concentração e as características físico-químicas das soluções ácidas e dos aditivos incorporados. Os ácidos mais utilizados nestas operações é o ácido clorídrico e o

ácido fluorídrico em conjunto com misturas de ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico) (Aboud, 2006). Contudo, esta prática eleva muito a taxa de corrosão nas tubulações de aço devido a esta exposição.

De acordo com a literatura, há registros que relatam o uso de amidos e óleos vegetais na proteção de peças metálicas após o processo de decapagem ácida. No início do século XX (década de 10 e 20), relatos descrevem que os produtos utilizados como inibidores de corrosão eram ineficazes. Entretanto, a partir da década de 50 observou-se um avanço da tecnologia dos inibidores de corrosão no desenvolvimento de sínteses orientadas na obtenção de produtos orgânicos com grande eficiência na capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes à superfície metálica (Mainier, 2004).

Atualmente, é muito comum a prática do desenvolvimento de formulações comerciais, cuja composição química é desconhecida. A busca por inibidores de corrosão cada vez mais eficazes pelas indústrias leva a síntese de formulações cada vez mais complexas e conseqüentemente mais tóxicas ao meio ambiente. A maioria dos produtos utilizados com esta finalidade é uma mistura de substâncias orgânicas, altamente tóxicas, com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Como exemplo pode citar toluidinas, fenil-hidrazinas, piridinas, imidazóis, mercaptanas, aldeídos, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (Gentil, 2007, Elkadi *et al.* 2000; Quraishi e Jamal, 2001; Cardoso *et al.* 2005, Quraishi e Ansari, 2006, Bouklah *et al.* 2006).

No entanto, está surgindo uma preocupação ambiental no sentido de minimizar ou utilizar produtos atóxicos e compatíveis com o meio ambiente para evitar impactos ambientais (Darling e Rakshpal, 1998). Com isso, observa-se grande interesse no desenvolvimento de novas rotas de tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão.

A tecnologia limpa pode ser definida como o conjunto de métodos e de técnicas que tem como objetivo a minimização dos resíduos e a preservação do meio ambiente. Daí a preocupação com as formulações de inibidores de corrosão, no que se refere a normas e procedimentos adotados por agências de controle ambientais até formação da consciência de preservação do meio ambiente (Mainier, 1996).

O presente trabalho visa discutir o uso de inibidores de corrosão, considerando que ainda são utilizadas formulações comerciais tóxicas, porém eficientes, na proteção anti-corrosiva de metais e ligas.

Nesta etapa do referido trabalho, foi realizada uma avaliação do comportamento da taxa de corrosão em materiais metálicos sobre a importância de determinados parâmetros operacionais envolvidos no processo de acidificação de poços de petróleo, utilizando a metodologia de planejamento fatorial, de modo a auxiliar na indicação de compostos orgânicos de baixa toxicidade ao meio ambiente que possam atuar como potenciais inibidores de corrosão.

2. METODOLOGIA

A metodologia aplicada é baseada na construção de um modelo estatístico que descreve a relação entre as condições operacionais e a eficiência de inibição de três tipos de compostos orgânicos testados como inibidores de corrosão em processo de acidificação de poços de petróleo. Para construir modelos estatísticos com tais propósitos, é proposto um ciclo prévio de experimentos que permite o estabelecimento de condições de execução do referido processo de forma reprodutível, permitindo correlacionar a possível eficiência de substâncias menos tóxicas com as condições utilizadas para a execução dos experimentos.

Segundo BARROS NETO *et. al.* (2001), uma das técnicas mais utilizadas em planejamento de experimentos é a análise fatorial, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) presentes em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial 2^k ou de dois níveis.

Na análise fatorial completa, cada possível combinação dos níveis dos fatores precisa ser testada para se determinar o quanto o processo ou

experimento em estudo é afetado por cada variável. O número de experimentos aumenta exponencialmente com o número de variáveis.

Neste trabalho o processo de otimização das condições operacionais em processos de acidificação de poços de petróleo foi aplicado à técnica do planejamento fatorial de dois níveis (2^k). Para testar a repetibilidade e reprodutibilidade, os experimentos foram executados em duplicatas, e para a adequação do modelo linear proposto, mais dois pontos centrais totalizando 18 experimentos. Este fatorial possuiu dois níveis de estudo: um limite inferior e um limite superior para cada uma das três variáveis independentes: concentração do inibidor, tempo de exposição e temperatura de operação. O programa utilizado foi o *Design Expert*, versão 6.0 da *Stat Ease*.

A Tabela 1 mostra o número total de experimentos sugeridos pelo planejamento estatístico, juntamente com as variáveis independentes e suas respectivas faixas de estudo nos seus limites inferiores e superiores.

A partir dos resultados obtidos com a execução dos experimentos sugeridos pela aplicação da metodologia de planejamento experimental, pode-se realizar a análise dos resultados, de modo a construir um modelo estatístico de otimização do processo de acidificação de poços de petróleo representativo para as faixas dos parâmetros escolhidos.

A equação genérica abaixo (Equação 1) representa a forma completa de como o modelo estatístico, sugerido pela análise estatística MANOVA, pode descrever a otimização das condições operacionais referentes ao processo de acidificação de poços de petróleo.

Na Equação 1, o y é a variável dependente (taxa de corrosão), β_0 é o coeficiente linear, β_1 , β_2 e β_3 são coeficientes dos parâmetros individuais, β_4 , β_5 , β_6 e β_7 são coeficientes de interação, X_1 é a concentração do inibidor, X_2 é o tempo de exposição, X_3 é a temperatura de operação, X_1X_2 é a interação entre concentração e tempo, X_1X_3 é a interação entre concentração e temperatura, X_2X_3 é a interação entre tempo e temperatura, $X_1X_2X_3$ é a interação entre concentração, tempo e temperatura e ε é o erro.

$$y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_4X_1X_2 + \beta_5X_1X_3 + \beta_6X_2X_3 + \beta_7X_1X_2X_3 \pm \varepsilon \quad (1)$$

Neste caso, o modelo linear descrito irá permitir a avaliação da influência dos parâmetros operacionais selecionados (variáveis independentes) frente a variável dependente (resposta) e as condições ideais de operação para os inibidores de corrosão testados utilizando os principais aços encontrados em poços de petróleo.

Nos ensaios experimentais foram utilizados o aço carbono API P110 e o aço inoxidável martensítico 13%Cr. O uso destes materiais decorre da necessidade de atender os requisitos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão na construção de componentes estruturais da indústria petrolífera.

Tabela 1 - Planejamento fatorial utilizado para otimização das condições operacionais em processos de acidificação de poços de petróleo

Corrida	Concentração do Inibidor (%p/v)	Tempo de Exposição (Horas)	Temperatura de Operação (°C)
1	2	5	60
2	2	5	60
3	6	5	60
4	6	5	60
5	2	24	60
6	2	24	60
7	6	24	60
8	6	24	60
9	2	5	80
10	2	5	80
11	6	5	80
12	6	5	80
13	2	24	80
14	2	24	80
15	6	24	80
16	6	24	80
17	4	14,5	70
18	4	14,5	70

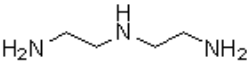
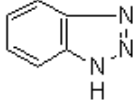
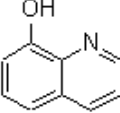
Neste trabalho foram selecionadas substâncias que apresentassem propriedades orgânicas potencialmente inibidoras conhecidas na literatura para a mesma finalidade. Tais substâncias deveriam apresentar um caráter nucleofílico, nas quais suas estruturas de cadeia carbônica contivessem centros ativos que pudessem favorecer o mecanismo de adsorção com a superfície do metal através da disponibilidade de elétrons, conforme a Tabela 2 (Darling e Rakspal, 1998).

Outro fator relevante para a seleção das substâncias foi o potencial de toxicidade. Segundo a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), as substâncias selecionadas são classificadas como irritantes. Não há registros

de danos para o meio ambiente, porém sua manipulação exige cautela, evitando-se a inalação e a exposição prolongada com os olhos e pele (Fisher Scientific, 2007).

Para se estabelecer a toxicidade de um dado produto utiliza-se como parâmetro a medida da dose letal aguda. A metodologia estabelecida para a determinação da dose letal é aquela capaz de causar a morte de 50% da população de cobaias usadas. Esse dado é expresso como LD50, advindo da sigla do termo inglês "*lethal dose*". Os dados toxicológicos são expressos em miligramas do produto por quilograma de peso corpóreo de um indivíduo, conforme apresentado na Tabela 2 (Burgers, 1995).

Tabela 2 - Estrutura Molecular, abreviação e peso molecular das substâncias orgânicas selecionadas

Substâncias Químicas	Abreviação	Estrutura Molecular	Fórmula Molecular	Massa Molecular	LD 50 (via oral/ratos)
Dietilenotriamina	DETA		C ₄ H ₁₃ N ₃	103,17	1400 mg/Kg
Benzotriazol	BTAH		C ₆ H ₅ N ₃	119,13	560 mg/kg
8-Hidroxiquinolina	8-HQ		C ₉ H ₇ NO	145,16	1200 mg/kg

A toxicidade de substâncias químicas consiste em informações de maior relevância para a definição dos limites de exposição aceitáveis para os trabalhadores das indústrias químicas. Desta forma foram avaliados os dados toxicológicos referente à LD50 via oral em ratos para cada substância selecionada.

Segundo Jóia *et al.* (2001), normalmente é adicionada uma concentração média de 2%p/v da substância potencialmente inibidora à solução ácida de tratamento empregada em operações de acidificação nos poços, que corresponde a valores, em massa, inferiores aos limites expresso pela LD50. A faixa de estudo foi ampliada com as concentrações entre 2 a 6%p/p de modo a permitir a avaliação da quantidade necessária destas substâncias de menor toxicidade frente à eficiência como inibidor de corrosão sob variação da temperatura de operação e do tempo de exposição.

De acordo com a literatura, as aminas apresentam grande destaque como inibidores de adsorção contra a corrosão para ambientes ácidos, cuja eficiência pode estar relacionada com a presença do átomo de nitrogênio e a natureza básica deste grupamento (Khaled e Hackerman, 2003; Henríquez-Ramán, 2005; Bayol *et al.*, 2005). Logo, as substâncias foram escolhidas com base nesta premissa.

Com base na Tabela 2, a primeira substância selecionada foi Dietilenotriamina (DETA). Tal substância refere-se à uma amina de cadeia linear com presença de 3 grupamentos amino, sendo que 2 deles são primários (localizados nas extremidades da molécula) e outro secundário (localizado no centro da molécula).

A segunda substância selecionada para o estudo foi o Benzotriazol (BTAH). Segundo a literatura, o BTAH, de fórmula molecular C₆N₃H₅, é um agente inibidor de corrosão consagrado. Existem evidências de adsorção desta molécula na superfície de diversas ligas metálicas e metais, tais como latão, liga Cu-Ni, aços inoxidáveis e ferro em ambientes ácidos (Bentiss *et al.*, 1999; Bentiss *et al.*, 2007; Satpati e Ravindran, 2008).

A última substância selecionada foi o 8-Hidroxiquinolina (8-HQ), que além do nitrogênio apresenta outro grupamento nucleofílico. Segundo trabalhos recentes, a utilização de derivados de piridinas como inibidores de corrosão para ambientes ácidos tem se mostrado eficientes, possivelmente pela presença do átomo de nitrogênio com o par de elétrons disponível na cadeia cíclica (Cicileo *et al.*, 1998).

Segundo dados experimentais disponíveis na literatura, como a temperatura de operação nos poços de petróleo varia em torno de 100°C, os ensaios gravimétricos de perda de massa foram realizados numa faixa que variou de 60 a 80°C, de modo a aproximarem-se das condições de operação mais reais possíveis. Estes ensaios foram realizados em autoclaves cilíndricas revestidas de teflon, inseridas em estufas de rolos de forma a garantir uniformidade de aquecimento e agitação constante do sistema. Foram usados em cada ensaio dois corpos de prova imersos em meio ácido a partir de solução de mistura de ácidos orgânicos (5%p/v de ácido acético + 7% de ácido fórmico) com ácido fluorídrico (1,5%p/v), adicionando-se uma faixa de 2 a 6%p/v de concentração das substâncias orgânicas selecionadas. Os corpos de prova

apresentam dimensões de 20 mm de comprimento por 5 mm de espessura e 8 mm de largura seguido por um orifício central de 3 mm de diâmetro para auxiliar na fixação (ASTM G103). Os mesmos foram lixados, desengordurados, lavados com água destilada, secos e pesados com precisão de quatro casas decimais. Tal procedimento foi repetido após o término dos ensaios de imersão, que variou de 5 a 24 horas de duração, tempo necessário para se estimar o grau de eficiência.

A intensidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em mm/ano, que expressa uma perda da espessura em milímetros por ano de exposição às condições corrosivas, empregando-se a Equação 2 (ASTM G103):

$$TAXA\ DE\ CORROSÃO = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (2)$$

onde K é uma constante ($8,76 \times 10^4$ para unidades em mm/ano), W refere-se a perda de massa em g, A refere-se a área do metal exposta no ensaio de imersão em cm^2 , T refere-se ao tempo de exposição em h e D a densidade do material em g/cm^3 . Como valor final utilizou-se a média das taxas de corrosão obtidas para os corpos de prova.

Segundo a literatura, para que uma substância atue como um bom inibidor de corrosão em meios agressivos, estimam-se valores aceitáveis de taxa de corrosão de até 5 mm/ano que corres-

ponde a 200 *mpy* (milésimos de polegada ao ano) (Jóia *et al.*, 2001; Cardoso *et al.*, 2005).

3. RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de perda de massa dos materiais metálicos, realizados em meio ácido com adição das substâncias orgânicas selecionadas são apresentados na Tabela 3.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística MANOVA, utilizando-se o programa *Design Expert da Stat-Ease*. Com o objetivo de avaliar a importância dos principais parâmetros operacionais envolvidos no processo de acidificação de poços de petróleo, diversos tipos de transformações dos dados da resposta foram realizados, de modo a avaliar a adequação do modelo linear gerado pela transformação escolhida.

A avaliação da adequação do modelo completo gerado pela transformação linear foi realizada com base nos valores do teste de F (Fisher), valores de probabilidade de encontrar um F melhor, existência ou não de curvatura, valor de erro puro, coeficiente de determinação (R^2), além de outros testes de avaliação estatística como o *Outlier T*.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos pela análise estatística referente aos ensaios realizados em presença dos compostos orgânicos potencialmente inibidores de corrosão.

Tabela 3. Resultados de taxa de corrosão obtidos para cada composto orgânico testado como inibidor de corrosão a partir da aplicação do método de análise fatorial

	VARIÁVEL DEPENDENTE					
	Taxa de Corrosão (mm/ano)					
	BTAH		8-HQ		DETA	
<i>Corrida</i>	P110	13%Cr	P110	13%Cr	P110	13%Cr
01	32,92	13,64	80,91	25,65	156,57	32,39
02	34,02	13,76	80,91	26,21	156,11	35,81
03	60,95	10,76	18,75	9,77	73,26	13,21
04	59,85	10,71	18,62	9,63	64,14	13,93
05	25,49	17,02	64,43	27,33	149,59	41,30
06	25,16	16,75	64,91	28,78	138,84	45,83
07	22,37	14,11	6,65	9,91	56,12	26,52
08	22,50	14,19	6,47	9,58	55,32	29,81
09	140,20	42,46	111,98	103,68	27,68	7,99
10	136,95	42,32	106,55	103,23	27,10	6,35

cont.

11	41,20	27,12	12,06	10,31	192,17	50,45
12	41,89	26,63	12,16	10,96	187,79	53,95
13	2,85	4,10	29,48	50,46	260,03	123,85
14	2,71	4,61	31,98	52,67	253,52	123,29
15	2,15	2,56	4,55	7,49	132,34	57,44
16	2,06	2,69	4,33	7,30	129,60	59,41
17	36,25	27,88	16,98	25,68	125,23	28,90
18	36,67	28,81	17,55	24,77	122,68	28,43

Tabela 4 - Aplicação de MANOVA aos dados experimentais planejados pelo método de análise fatorial

Composto Orgânico	BTAH					
Aço	Aço-carbono API P110			Aço inoxidável martensítico 13% Cr		
Transformação	Linear Y'=Y			Linear Y'=Y		
Origem	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro
Soma dos Quadrados	32229,25	62,75	1,82	2329,37	250,93	0,75
Valor do Teste F	22795,47	310,69		3999,07	3015,61	
Prob. >F	< 0,0001	< 0,0001		< 0,0001	< 0,0001	
R ²	0,9999			0,9997		
R ² ajustado	0,9999			0,9994		
Inibidor	8-HQ					
Aço	Aço-carbono API P110			Aço inoxidável martensítico 13% Cr		
Transformação	Linear Y'=Y			Linear Y'=Y		
Origem	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro
Soma dos Quadrados	21145,99	978,07	0,45	15168,26	55,45	4,46
Valor do Teste F	60958,98	19736,91		4373,69	111,93	
Prob. >F	< 0,0001	< 0,0001		< 0,0001	< 0,0001	
R ²	1,0000			0,9997		
R ² ajustado	1,0000			0,9995		
Inibidor	DETA					
Aço	Aço-carbono API P110			Aço inoxidável martensítico 13% Cr		
Transformação	Linear Y'=Y			Linear Y'=Y		
Origem	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro	Modelo Completo	Curvatura	Erro Puro
Soma dos Quadrados	80716,10	41,07	137,75	18456,97	479,94	31,46
Valor do Teste F	753,38	2,68		754,37	137,31	
Prob. >F	< 0,0001	0,1358		< 0,0001	< 0,0001	
R ²	0,9983			0,9983		
R ² ajustado	0,9970			0,9970		

De acordo com a Tabela 4, podem-se observar valores significativos para a *Teste F (Fisher)* seguidos de valores que expressam baixa probabilidade de encontrar um F melhor para todos os casos estudados. Além disso, observaram-se valores de coeficientes de determinação (R²) próximos de um ou igual a um para alguns casos, corroborando para uma possível adequação do modelo linear proposto.

O gráfico de probabilidade normal (Figura 1) descreve o quanto os resíduos gerados entre os valores calculados pelos modelos e os valores experimentais podem ser representados por meio de uma distribuição normal, ou seja, o mais próximo possível de uma reta.

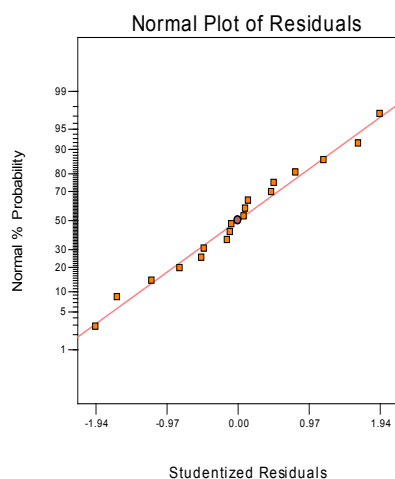


Figura 1 - Exemplo do perfil do gráfico de probabilidade normal dos conjuntos de resultados obtidos com o modelo linear gerado para o aço-carbono API P110 em presença de DETA

Segundo Barros Neto *et al.*, (2001), a análise por meios de gráficos normais é uma técnica alternativa para tentar distinguir nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos daqueles outros valores oriundos de ruídos. Em um gráfico associado à probabilidade de 95% de confiança numa escala linear, observa-se que os pontos são distribuídos aproximadamente sobre uma curva sigmóide. Ao mudar o eixo para uma escala de probabilidade normal, espera-se que os pontos se ajustem o mais razoavelmente a uma reta. Tais expectativas podem corroborar para futuras suposições permitindo chegar a conclusões de grande importância prática.

Observando o perfil de distribuição normal, verificou-se que em todos os casos estudados há uma tendência à distribuição normal dos pontos, mostrando-se de forma mais ajustada a uma reta. Os baixos valores de soma dos quadrados da curvatura observados consistem em mais um parâmetro responsável pelas características lineares dos gráficos de probabilidade normal. Entretanto, somente o modelo linear gerado para o aço-carbono em presença da amina foi considerado válido estatisticamente devido à presença do valor insignificante do Teste F (Fisher). No caso do aço inoxidável sugere-se que o processo seja descrito de forma mais adequada por meios de modelos não-lineares sendo necessário a aplicação do método de superfície de resposta (MSR).

Para as demais substâncias orgânicas testadas, a análise do perfil dos gráficos de probabilidade normal mostra que os resultados obtidos não se apresentam de forma adequada a uma distribuição normal ao longo dos limites da área de estudo. Perfis mais sinuosos dos gráficos de probabilidade normal indicam que o processo estudado pode ser descrito de forma mais adequada por modelos não-lineares. Portanto, a utilização do método de superfície de resposta se faz necessário.

Portanto, nesta fase preliminar de testes, apenas o modelo gerado pela transformação linear através da análise fatorial para o aço-carbono em presença da amina foi validado estatisticamente.

O gráfico de *Outlier-T* (Figura 2) correlaciona o intervalo de confiança com a ordem de corrida do ensaio planejado. A análise deste gráfico mostra que os resultados obtidos estão dentro de um intervalo de confiança de 95% indicando uma boa adequação dos modelos lineares gerados a partir dos dados fatoriais, conforme o que foi observado anteriormente.

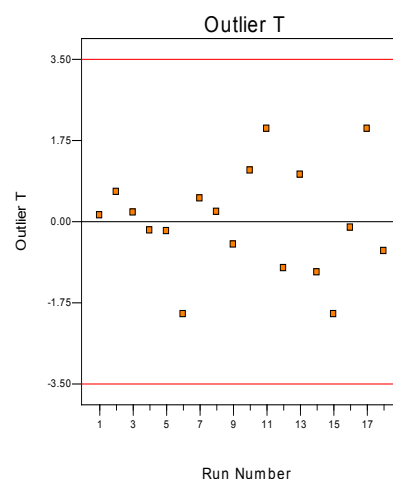


Figura. 2 - Exemplo do perfil do gráfico de *Outlier T* do conjunto de resultados obtidos para o modelo completo com 95% de confiabilidade

O gráfico de valores preditos versus valores atuais (Figura 3) avalia a correlação entre os valores calculados pelo modelo proposto e os valores observados experimentalmente. No caso estudado, os resultados sugerem uma boa adequação do modelo linear proposto a partir da análise fatorial, ou seja, o modelo explica de forma bem ajustada todos os resultados experimentais.

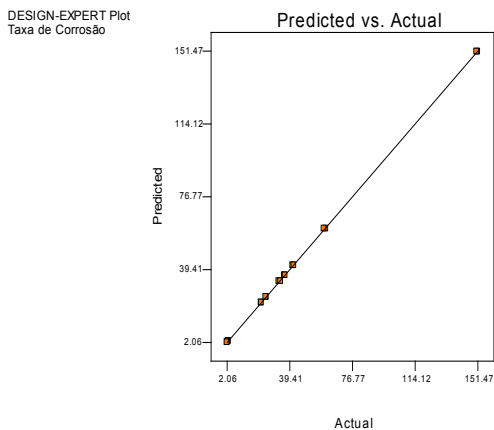


Figura 3 - Exemplo do perfil do gráfico de valores preditos versus valores atuais dos conjuntos de resultados obtidos com o modelo linear gerado

O gráfico de perturbação (Figura 4) mostra a influência dos parâmetros sobre a resposta (taxa de corrosão) dentro da área de estudo, permitindo

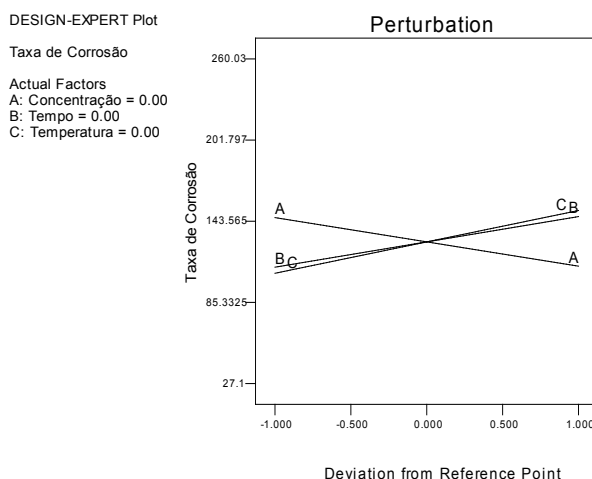


Figura 4 - Gráfico de perturbação versus desvio do ponto de referência pelo método de análise fatorial para a taxa de corrosão do aço carbono P110 presença da amina

Neste trabalho, o objetivo principal está centrado na preocupação com as formulações de inibidores de corrosão, tendo em vista o comprometimento com os interesses dos segmentos industriais, com homem e meio ambiente.

A análise dos resultados propostos pelo modelo é bastante coerente, mostrando que a taxa de corrosão tende a diminuir frente o aumento da concentração de DETA. Tal comportamento sugere a elaboração de novas formulações de inibi-

estimar conclusões de grande importância prática para a indústria do petróleo. Este gráfico permite verificar que sob as condições empregadas, os parâmetros B (Tempo) e C (Temperatura) influenciam a taxa de corrosão de forma ascendente e o parâmetro A (Concentração) de forma descendente devido à inclinação das retas.

As menores taxas de corrosão foram observadas frente à concentração do inibidor em seu limite superior (+1) juntamente com o tempo de exposição e a temperatura de operação em seus limites inferiores (-1). Desta forma, taxas de corrosão cada vez menores podem ser almejadas, assumindo-se que o modelo possa permanecer válido em uma área superior a que foi determinada neste estudo, corroborando a conclusão lógica que com o aumento dos valores da concentração do inibidor e diminuição dos valores do tempo de exposição e da temperatura de operação, melhores resultados de eficiência serão obtidos.

dores a partir de concentrações levemente maiores de substâncias menos tóxicas que podem ou não ser acrescidas de concentrações mínimas de substâncias tóxicas mais eficientes.

O aumento da temperatura de operação pode levar a degradação da substância inibidora no meio, podendo diminuir, desta forma, a quantidade de matéria ativa disponível no fluido de tratamento prejudicando a formação de filmes protetores tornando a superfície metálica suscetível

veis às reações de corrosão levando ao aumento da taxa de corrosão.

Além disso, o aumento do tempo de exposição do metal no fluido de tratamento sugere um possível aumento da taxa de corrosão devido a uma diminuição da quantidade de matéria ativa disponível.

$$\text{TAXA DE CORROSÃO} = +128,76 - 17,42 * \text{Concentração (A)} + 18,16 * \text{Tempo (B)} + 22,52 * \text{Temperatura (C)} - 36,16 * \text{Concentração} * \text{Tempo (AB)} + 26,61 * \text{Concentração} * \text{Temperatura (AC)} + 24,43 * \text{Tempo} * \text{Temperatura (BC)} - 35,94 * \text{Concentração} * \text{Tempo} * \text{Temperatura (ABC)}. \quad (3)$$

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu tirar as seguintes conclusões:

- O processo corrosivo é um desafio permanente ao homem, pois quanto mais a ciência cria e evolui, mais ela se faz presente;
- É fundamental que a elaboração de novas rotas de formulações de inibidores de corrosão esteja comprometida com o meio ambiente no sentido de minimizar a utilização de produtos mais tóxicos, evitando assim, impactos ambientais. Sugerindo-se que a utilização de inibidores de corrosão nos processos industriais esteja enquadrada nos critérios das tecnologias limpas.
- É importante que pesquisas de novos produtos sejam orientadas para atender as necessidades industriais, sob critérios rigorosos, de tal forma que, tais produtos não se contraponham às metas da sociedade;
- A aplicação da metodologia estatística permitiu avaliar e confirmar o comportamento lógico dos principais parâmetros operacionais envolvidos no processo acidificação de poços de petróleo frente à evolução da taxa de corrosão das estruturas metálicas;
- Tais resultados sugerem que novas rotas de formulações de inibidores podem ser elaboradas a partir da análise de misturas, visando utilizar concentrações levemente maiores de substâncias menos tóxicas acrescidas ou não com

Com base na análise estatística desenvolvida, pode-se assumir que a Equação 3 abaixo descreve um modelo coerente e válido, gerado pelos dados experimentais, utilizando a transformação linear, para o aço-carbono, em presença de DETA como matéria ativa potencialmente inibidora contra o processo corrosivo.

concentrações mínimas de substâncias tóxicas mais eficientes.

- A metodologia estatística adotada (MANOVA) comportou-se como uma ferramenta adequada no planejamento experimental e na análise dos parâmetros operacionais abordados. A análise fatorial completa gerou um modelo estatístico válido que permitiu observar, dentre os fatores estudados (tempo de exposição, temperatura de operação e concentração do inibidor), aqueles que efetivamente exerceram influência na minimização da taxa de corrosão (variável dependente ou resposta) para ambos os metais selecionados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD, R.: *Sinopse sobre estimulação de poços de óleo e gás*. Petro & Química, Nº 287, pp 112-117, 2006.

ASTM G1-03. Standard Practice For Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, United States, 2003.

BARROS NETO, B.; I.S. SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Editora Unicamp, Campinas, SP, 2001.

BAYOL, E.; KAYAKIRILMAZ, K.; ERBIL, M.: *The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on*

the acid corrosion of steel. Materials Chemistry Physics, N°. 104, Vol. 74, 2005.

BENTISS, F.; BOUANIS, M.; MERNARI, B.; TRAISNEL, M.; VEZIN, H.; LAGRENÉE, M.: *Understanding the adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid*. Applied Surface Science, N°. 253, pp. 3696, 2007.

BENTISS, F.; LAGRENEE, M.; TRAISNEL, M.; HORNEZ, J.C.: *The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative*. Corrosion Science, N°. 41, Vol. 789, 1999.

BOUKLAH, M.; OUASSINI, A.; HAMMOU-TI, B.; IDRISSE, A.: *Corrosion inhibition of steel in sulphuric acid by pyrrolidine derivatives*. Applied Surface Science; N°. 252, Vol. 2178, 2006.

BURGERS, W.A. Recognition of Health Hazards in Industry - *A review of Material and Process*; 2ª. Ed.; 1995.

CARDOSO, S.P.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E.: *Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão*. Química Nova, N°. 28, Vol. 5, pp. 756, 2005.

CICILEO, G.P.; ROSALES, B.M.; VARELA, F.E.; VILCHE, J.R.: *Inhibitory action of 7-hydroxyquinoline on the copper corrosion process*. Corrosion Science, N°.40, pp. 1915, 1998.

COSTA, A.; CASTELO, B.; NASCIMENTO, D.; FONSECA, F.; CRUZ, G.L.; KLEIN, G.; MOUSINHO, G.; CALFA, L.F.F.; SALGADO, P.S.; DIAS, V.B. *Material didático do Curso de Engenharia de Produção*. UFRJ, 2000.

DARLING, D.; RAKSHPAL, R.: *Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors*. Materials Performance (NACE), 37, 12, 42-45, 1998.

ELKADI, L.; MERNARI, B.; TRAINEL, M.; BENTISS, F.; LAGRENÉE, M.: *The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, N°. 42, Vol. 703, 2000.

ENGEVISTA, V. 13, n. 2. p. 79-90, junho 2011

FISHER SCIENTIFIC: Disponível em: <http://www.fishersci.com>. Acesso em maio de 2007.

GENTIL, V. *Corrosão*, 3ª Edição, LTC Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.

HENRÍQUEZ-RAMÁN, J.H.; CAMPOS, L.P.; PÁEZ, M.A.; ZAGAL, J.H.; RUBIO, M.A.; RANGEL, C.M.; COSTAMAGNA, J.; CÁRDENAS-JIRÓN, G.: *The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behavior of copper in acid solution: A theoretical approach*. Journal of Molecular Structure THEOCHEM, N°. 757, Vol. 1, 2005.

JOIA, C.J.B.M.; BRITO, R.F.; BARBOSA, B.C.; MORAES, F.D.; PEREIRA, A.Z.I.; MARQUES, L.C.C.: *Performance of Corrosion Inhibitors for Acidizing Jobs in Horizontal Wells Completed With CRA Laboratory Tests*. Corrosion/2001 (Houston, Texas: NACE International, 2001) paper 01007.

KHALED, K.F.; HACKERMAN, N.: *Investigation of the inhibitive effect of orthosubstituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions*. Electrochimica Acta, N°. 48, pp. 2715, 2003.

MAINIER, F.B.: *Inibidores de corrosão na indústria de petróleo: ontem, hoje e amanhã*. Anais: 5º Congresso Latino –Americano de Hidrocarbonetos- CONEXPO-ARPEL 96, 8, 1996.

MAINIER, F.B.; SILVA, R.R.C.M.: *As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente*. **Engvista**, N°.6, Vol. 3, pp. 106, 2004.

PEREIRA, A.Z.; MOTTA, E.P.: *Novos métodos de divergência química para acidificação de arenitos de poços injetores*. In: **Rio Oil & Gás Expo and Conference**, 2000.

QURAIISHI, M.A.; ANSARI, F.A.: *Fatty acid oxadiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid*. Journal of Applied Electrochemistry N°. 36, Vol. 309, 2006.

QURAIISHI, M.A.; JAMAL, D.: *Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel*. Materials Chemistry Physics, N°.71, Vol. 202, 2001.

SATPATI, A.K.; RAVINDRAN, P.V.: *Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media*. Material Chemistry Physics, Nº. 109, Vol. 352, 2008.

TELLES, P.C.S. *Materiais para equipamentos de processos*, 6º Edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.