

ESTUDO DA CORROSÃO DO FERRO E DAS LIGAS FERRO-CROMO EM MEIO  
AQUOSO: EFEITO DO pH, CO<sub>2</sub> E DE PEQUENAS ADIÇÕES DE ACETATO

Deysimar de Souza Carvalho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovado por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães, D.Sc.

---

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
ABRIL DE 2004

CARVALHO, DEYSIMAR DE SOUZA

Estudo da Corrosão do Ferro e das Ligas Ferro-Cromo em meio aquoso: Efeito do pH, CO<sub>2</sub> e de Pequenas Adições de Acetato [Rio de Janeiro] 2004

VIII, 92 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão pelo CO<sub>2</sub>
2. pH
3. Acetato
4. Ligas Ferro-Cromo
5. Impedância

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta Tese aos meus pais  
Herval Carvalho e Hildege de Freitas Souza  
e a minha irmã Cledihelen Souza Carvalho  
pelo amor, carinho e compreensão,  
e ao meu namorado Nereu Gustavo Rasma Câmara  
pelo amor, atenção e incentivo durante a realização deste trabalho.

# Agradecimentos

- A Deus por guiar o meu caminho.
- Ao Prof. Oscar Rosa Mattos, pela confiança e orientação durante a realização deste trabalho.
- À Prof.<sup>a</sup> Isabel Cristina Pereira Margarit, pelas excelentes explicações.
- Ao Engenheiro Carlos José Bandeira de Melo Jóia, pela ajuda.
- A amiga Ediléa, pela boa vontade e grande ajuda na preparação das soluções.
- Aos amigos do Dauton Luiz Figueiredo Menezes e Flávio Vasques de Sousa, pela amizade, pela alegria da convivência, pelas frutíferas discussões e pela colaboração com este trabalho.
- Aos amigos do laboratório de corrosão Prof. Manoel de Castro, Javier, Alberto, Susana, Walney, Luz Marina e Lúcio, pelo excelente ambiente de trabalho e pelo apoio.
- Ao CENPES/PETROBRAS, pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho experimental e pelo apoio financeiro.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA CORROSÃO DO FERRO E DAS LIGAS FERRO-CROMO EM MEIO  
AQUOSO: EFEITO DO pH, CO<sub>2</sub> E DE PEQUENAS ADIÇÕES DE ACETATO

Deysimar de Souza Carvalho

Abril/2004

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Há muitos anos, indústrias de óleo e gás têm enfrentado problemas de corrosão pelo CO<sub>2</sub>. Entretanto, apesar do grande número de estudos científicos dedicados a esta área, o fenômeno ainda não é bem entendido. Procurando contribuir para melhor entender o fenômeno, o presente trabalho visa avaliar o desempenho, frente à corrosão, do ferro e das ligas ferro-cromo com teores de 1%, 3% e 5% de Cr, em um meio que simula a água de um campo de petróleo, sob atmosfera de CO<sub>2</sub>. A influência do pH e da presença de acetato neste meio também foi avaliada. A metodologia empregada nos ensaios de laboratório tentou simular, o mais próximo possível, as condições de campo de modo a avaliar os parâmetros desejados. Desta forma, ensaios de perda de massa, assim como polarizações e técnicas de impedância eletroquímica foram empregadas.

Os resultados mostraram que a metodologia empregada neste trabalho foi eficiente e que a técnica de impedância é uma ferramenta importante para caracterizar e monitorar o sistema. Além disso, indicaram que o efeito benéfico das ligas ferro-cromo é fortemente influenciado pelo pH e pela presença de acetato no meio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science (M.Sc.)

STUDY OF THE CORROSION OF THE IRON AND THE LEAGUES IRON-  
CHROMIUM IN WATERY WAY: EFFECT OF THE PH, CO<sub>2</sub> AND OF SMALL  
ACETATE ADDITIONS

Deysimar de Souza Carvalho

April /2004

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Departament: Metallurgical engineering and materials science

Since many years, industries of oil and gas have been facing the problems of corrosion by CO<sub>2</sub>. However, despite the great number of studies dedicated to this area, the phenomenon is still not well understood. Looking for a better insight on this phenomenon, the present work aims to evaluate the corrosion performance of the iron and iron-chromium alloys, with 1%, 3% and 5% of Cr content, in a medium that simulates an oilfield water and under CO<sub>2</sub> atmosphere. The influence of pH and acetate in this medium was also evaluated. The methodology used in the laboratory experiments tried to simulate, as close as possible, the actual plant conditions in order to evaluate the desired parameters. In this way, mass loss experiments as well as polarizations and electrochemical impedance techniques were employed.

The results showed that the methodology used in this work was efficient and that the impedance is an important tool to characterize and to monitoring the system. Moreover, they indicated that the beneficial effect of the iron-chromium alloy is strongly influenced by the pH and acetate presence in the medium.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - VARIÁVEIS QUE AFETAM A CORROSÃO PELO CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>3</b>
2.1. pH.....	4
2.2. VELOCIDADE DO MEIO.....	5
2.3. PRESSÃO PARCIAL DE CO <sub>2</sub> .....	7
2.4. COMPOSIÇÃO / MICROESTRUTURA DO MATERIAL.....	8
2.5. TEMPERATURA.....	11
2.6. ESPÉCIES ORGÂNICAS.....	17
2.7. MECANISMOS DE CORROSÃO PELO CO <sub>2</sub> .....	19
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
3.1. MATERIAIS.....	23
3.2. MEIO.....	24
<b>CAPÍTULO 4 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>25</b>
4.1. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA.....	25
4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	26
4.3. MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	27
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
5.1. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA.....	28
5.1.1 SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO.....	28
5.1.1.1. EFEITO DO MATERIAL.....	28
5.1.1.2. EFEITO DO pH.....	31
5.1.2. SOLUÇÕES COM ACETATO.....	32
5.1.2.1. EFEITO DO MATERIAL.....	33
5.1.2.2. EFEITO DO pH.....	35
5.2. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO.....	37
5.2.1. SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO.....	37
5.2.1.1. EFEITO DO MATERIAL.....	37
5.2.1.2. EFEITO DO MEIO.....	40
5.2.1.3. EFEITO DO pH.....	45
5.2.2. SOLUÇÕES COM ACETATO.....	48

5.2.2.1.	EFEITO DO MATERIAL.....	48
5.2.2.2.	EFEITO DO MEIO.....	50
5.2.2.3.	EFEITO DO pH.....	55
5.2.3.	EFEITO DO ACETATO.....	58
5.3.	ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	65
5.3.1	SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO.....	65
5.3.1.1.	EFEITO DO MATERIAL.....	65
5.3.2	SOLUÇÕES COM ACETATO.....	75
5.3.2.1.	EFEITO DO MATERIAL.....	75
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>		<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>89</b>
<b>CAPÍTULO 8 – ANEXO I.....</b>		<b>92</b>

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

A corrosão de aços pelo CO<sub>2</sub> tem sido um dos grandes problemas enfrentado pela indústria de óleo e gás desde 1940, devido à alta taxa de corrosão e ao severo ataque localizado e, conseqüentemente, tem sido responsável por diversas falhas no setor de produção e transporte de petróleo, ocasionando impactos econômicos e problemas de segurança e ambientais. Sendo assim, para que a operação das unidades seja realizada com êxito, faz-se necessário o conhecimento das condições corrosivas existentes e a seleção adequada dos materiais.

Embora diversos estudos sobre este assunto tenham sido publicados indicando um progresso na avaliação da taxa de corrosão em meio de CO<sub>2</sub> o problema ainda não foi completamente solucionado, uma vez que não é possível entender e prever o comportamento corrosivo dos aços nesse meio; que podem apresentar corrosão de diferentes tipos de morfologia: localizada, uniforme ou em camadas, as quais dependem das condições operacionais.

O CO<sub>2</sub> é um gás fracamente ácido. Quando dissolvido na água contribui significativamente com o aumento da corrosão. A severidade desta depende, particularmente, da temperatura, da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, do pH, da composição e microestrutura do material e de muitos outros fatores [1]. A acidificação e o poder oxidante adicional do CO<sub>2</sub> podem levar a um aumento considerável na taxa de corrosão uniforme dos aços. A influência destas variáveis será discutida um pouco melhor nos capítulos posteriores.

Todos os fatores que afetam a corrosão em meio de CO<sub>2</sub> estão, geralmente, relacionados com a formação de um filme protetor de FeCO<sub>3</sub>, todavia este é instável e rapidamente se decompõe em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de oxigênio [2,3,4], sendo assim, a passivação do filme de FeCO<sub>3</sub> ocorre sob condições anaeróbicas. O prolongamento do tempo dos testes de corrosão e a formação de carbonato complexo contribuem para melhorar a estabilidade do filme [4]. Além disso, a formação deste filme é favorecida em temperaturas e pHs elevados e na ausência de turbulência.

Tendo em vista a característica corrosiva dos meios contendo CO<sub>2</sub> no setor de produção e transporte de petróleo, diversas medidas, tais como a proteção catódica, o uso de inibidores e/ou de revestimentos e a seleção de materiais mais resistentes à corrosão têm sido empregadas com o intuito de minimizar as perdas relativas à corrosão nestas operações. Entretanto, a seleção de materiais é muito mais vantajosa

em relação as demais, devido ao fato de ser preventiva. Diversos materiais têm sido estudados, em especial aços com adições de cromo.

O efeito da adição de cromo nos aços carbono é benéfico na corrosão pelo  $\text{CO}_2$ , especialmente em adições maiores que 9%, onde a prevenção da corrosão é efetiva para temperaturas relativamente baixas tanto para fluidos estáticos como para os dinâmicos [5]. A aplicação dos aços API 13Cr vem crescendo em campos de óleo e gás contendo  $\text{CO}_2$ , pois estes possuem um filme passivo de óxido de cromo a temperatura ambiente, o qual oferece boa resistência a corrosão.

Além dos aços enriquecidos em cromo, a microestrutura é outro método de prevenção da corrosão pelo  $\text{CO}_2$  bem conhecido, pois afeta a formação dos filmes de  $\text{FeCO}_3$ . A composição química e a microestrutura não são variáveis independentes. Uma mesma microestrutura pode ser obtida com diferentes composições químicas e vice-versa.

O mecanismo de resistência à corrosão das ligas de cromo tem sido estudado usando-se uma combinação de medidas eletroquímicas e análise de superfície por diversos investigadores. A maior resistência dos aços ligados com cromo tem sido atribuída ao enriquecimento de Cr na camada passiva e aumento na espessura do filme formado.

Diversos ácidos orgânicos são encontrados nos fluidos produzidos nos campos de óleo e gás e também nas soluções utilizadas nas operações de campo. Contudo, ainda não se tem conhecimento suficiente sobre o efeito de outros fatores ambientais e das características dos materiais em ambientes que contém  $\text{CO}_2$ .

Dentro deste contexto, procurando um melhor entendimento desse fenômeno, o presente trabalho visa avaliar o desempenho frente à corrosão, do ferro e das ligas ferro-cromo, com teores de 1, 3 e 5% de cromo, em um meio que simula a água de um campo de produção de petróleo sob atmosfera de  $\text{CO}_2$  e estudar a influencia do pH e do acetato nessas condições. As análises dessas variáveis foram realizadas com o emprego de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de polarização, bem como ensaios de perda de massa.

Trabalhamos com ligas puras de Fe-Cr para evitar a influência da microestrutura. Com efeito, sendo todas as ligas estudadas ferríticas, evitou-se complicações de comparar ligas com estruturas diferentes, como acontece com certa freqüência na literatura.

## CAPÍTULO 2

### VARIÁVEIS QUE AFETAM A CORROSÃO PELO CO<sub>2</sub>

A literatura divide a corrosão em meio de CO<sub>2</sub> em dois grupos: aqueles em que a superfície do metal está sempre exposta ao meio e aqueles nos quais uma camada de produto de corrosão é formada. O primeiro caso existe principalmente em locais com alta taxa de escoamento do fluido. O movimento da solução pode destruir o filme de corrosão formado ou até mesmo impedir a sua formação. No segundo caso, quando a camada de corrosão é formada, a corrosão uniforme diminui, mas a corrosão localizada pode se tornar um problema.

O aspecto relativo à transferência de massa é um fator importante, pois se a mesma for limitada, o pH local na superfície do metal pode ser substancialmente maior do que no seio da solução. Este alto pH local, somado a alta concentração de íons ferrosos, podem permitir a formação de produtos sólidos como FeCO<sub>3</sub> que não é estável no seio da solução, devido à sua solubilidade na fase aquosa. Ao mesmo tempo, o filme passivo de FeCO<sub>3</sub> é normalmente formado na ausência de oxigênio, pois ele é instável na presença deste. [2,3,4].

De acordo com LÓPEZ *et al* [6] o efeito protetor do filme depende da natureza da liga (composição, tratamento térmico) e do ambiente (temperatura, pressão parcial de CO<sub>2</sub>, pH). Os trabalhos de DUGSTAD [7] e STEGMANN e HAUSLER [8] mostraram que o filme de corrosão influencia significativamente a taxa de corrosão do aço carbono e que o acúmulo deste no meio pode ocasionar alterações na natureza química e na superfície do aço.

Diversos trabalhos publicados têm mostrado que a reação catódica de redução do hidrogênio é afetada pela presença de CO<sub>2</sub> dissolvido. Segundo LINTER e BURSTEIN [9], para baixos sobrepotenciais esta parece ocorrer por ação de um pH de tamponamento, enquanto que para altas sobretensões existem evidências de que há redução do CO<sub>2</sub> dissolvido, provavelmente, a monóxido de carbono diminuindo assim a taxa de evolução de hidrogênio. Além disso, eles concluíram que o CO<sub>2</sub> acelera o processo de dissolução de aços de baixa liga em soluções aquosas por desestabilização do filme de óxido que se forma.

## 2.1. pH

O  $\text{CO}_2$  ao se dissolver na água forma  $\text{H}_2\text{CO}_3$  levando ao abaixamento do pH. Esta diminuição do pH provoca o ataque do metal acelerando a corrosão. Sendo assim, quanto menor for o pH, maior a taxa de corrosão.

De acordo com MORAES *et al* [10], quanto maior o pH menor será a taxa de corrosão, considerando-se as mesmas condições de velocidade de fluxo, temperatura e  $P_{\text{CO}_2}$ . MORAES [10] verificou que a menor taxa de corrosão só pode ser observada para pHs maiores do que 5. Esta relação entre o pH e a taxa de corrosão ocorre devido à formação de sais de bicarbonato e carbonato [2]. Em soluções ácidas, nenhum filme é formado e a corrosão é uniforme e alta, entretanto, em soluções alcalinas, a taxa de corrosão é menor, mas a passivação pode ser incompleta e induzir a severos pites [11].

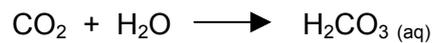
A concentração total de  $\text{CO}_2$  no meio é dada pelo somatório de diversas espécies formadas por ionização e hidratação deste, que são:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ , onde cada uma destas é estável numa determinada faixa de pH. Devido a esta mudança, o mecanismo da reação catódica muda de acordo com o pH [12]. De acordo com GRAY [12] entre pH 2 e 4 há uma corrente limite, onde o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é a espécie dominante, aumentando a corrosão do aço. No entanto, entre pH 8 e 10,  $\text{HCO}_3^-$  é que é a espécie dominante, onde foi observado que o comportamento é controlado pela transferência de carga. Para pH 6, a concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  estão presentes na mesma concentração e um comportamento intermediário foi observado. Já no pH 11, o  $\text{CO}_2$  tem um pequeno efeito sobre a corrente catódica, isto porque, segundo o autor, a espécie predominante, que é o  $\text{CO}_3^{=}$ , não pode ser reduzida.

Comparando-se a densidade de corrente limite para a redução do  $\text{H}^+$  em solução aquosa de NaCl 5% saturada com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ , num pH entre 2 e 6, foi observado que esta é maior nas soluções contendo  $\text{CO}_2$  [5]. Além disso, para pH 0, em ambos os meios, a densidade de corrente limite é a mesma, enquanto que aumentando o pH a diferença entre os meios aumenta.

A presença de ácidos orgânicos em especial, o ácido acético, sob uma mesma pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , aumenta significativamente o poder oxidante da solução, sendo assim, podem acelerar a cinética corrosiva dos aços na presença de  $\text{CO}_2$ , mesmo que o pH aumente [13].

O pH foi calculado em meios contendo  $\text{CO}_2$  com e sem adição de ácido acético por UEDA e TAKABE [14], considerando as seguintes reações:

Reação 1:



Reação 2:



Reação 3:



E as constantes de reação:

Equação 1:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}]}{P_{\text{CO}_2}}$$

Equação 2:

$$K_{11} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}]}{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}$$

Equação 3:

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Onde K é a constante de Henry e  $K_{11}$  e  $K_2$  são as constantes de dissociação.

Para os meios sem adição de ácido acético o pH foi calculado considerando  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ , enquanto que para os meios em que foi adicionado 5% do ácido, este foi calculado considerando  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . Eles observaram que com a adição do ácido o pH decresceu de 0,3, considerando uma faixa de temperatura de 25°C a 300°C.

## 2.2. VELOCIDADE DO MEIO

A velocidade é outro fator que influencia a taxa de corrosão. Geralmente, em águas estagnadas, a taxa de corrosão generalizada é baixa, contudo pode ocorrer a corrosão por pite. Nos fluidos com alta velocidade há tendência a aumentar a

corrosão generalizada em detrimento da localizada, salvo quando há o fenômeno da turbulência que pode resultar em condições não uniformes levando à corrosão por pite, devido à dificuldade de formação ou retenção do filme de  $\text{FeCO}_3$ .

O aumento da corrosão generalizada com o aumento da velocidade do fluido ocorre, geralmente, devido a uma ou mais causas: condições desfavoráveis para a formação do filme de  $\text{FeCO}_3$ ; remoção do filme existente ou retardamento do crescimento do filme pelo aumento da transferência de massa das espécies envolvidas próximo a superfície. [2]

As taxas de corrosão para o aço carbono e aços com 1 e 2% de Cr, a  $60^\circ\text{C}$  e 0,1 MPa de  $P_{\text{CO}_2}$  variam muito pouco para velocidade de fluxo acima de 0,32 m/s [5]. Conforme os resultados obtidos, os autores assumiram que a difusão é a etapa determinante da corrosão pelo  $\text{CO}_2$  para velocidade de fluxo abaixo de 0,32 m/s e que um processo independente da difusão controla a taxa de corrosão para velocidades de fluxo maiores. Utilizando-se uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , 3,0 MPa de  $P_{\text{CO}_2}$  e aços com diferentes teores de cromo, os autores observaram que a taxa de corrosão é diretamente proporcional a velocidade do fluxo para os aços com 1 e 2% de Cr. Entretanto, os autores acreditam que este fenômeno está relacionado com o aumento do número de pites devido à destruição da camada protetora de produto de corrosão.

Aço carbono sem adição de Cr é atacado de forma generalizada em temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e pH 5,8 quando a velocidade de fluxo é maior do que 4 m/s [15]. Contudo, para velocidades mais baixas pode ocorrer corrosão localizada. A adição de 0,5 a 1,0% de Cr melhora a resistência à corrosão do aço. Embora o ataque localizado também possa ocorrer nestes aços micro-ligados ao Cr, o filme passivo é formado mais facilmente nestes materiais.

A iniciação da corrosão localizada induzida pelo fluxo é geralmente explicada pela destruição hidrodinâmica da camada de produto de corrosão. Contudo, experimentos mais recentes revelam que apenas esta força é muito pequena para ser responsável pela destruição da camada de carbonato ferroso [16].

Num estudo mais recente [10] foi verificado para o aço carbono de microestrutura ferrítica-perlítica, em pH 5,5 e 6,0, que ao aumentar a velocidade do fluxo de 1,5 m/s para 3,0 m/s o impacto sobre a taxa de corrosão foi insignificante e tiveram uma influência muito pequena sobre a camada protetora formada. No entanto, para pH 5, o aumento na velocidade do fluxo parece ser o responsável pelas mudanças desenvolvidas a  $93^\circ\text{C}$  nas características da camada que passou de parcialmente protetora a não protetora, nas  $P_{\text{CO}_2}$  de 241 KPa e 448 KPa.

### 2.3. PRESSÃO PARCIAL DE CO<sub>2</sub>

Nas indústrias de óleo e gás o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases presente nos efluentes, o que acarreta na corrosão interna dos equipamentos. Isto se deve ao fato de que ele se dissolve na água de produção em quantidade proporcional a sua respectiva pressão parcial, levando a uma diminuição do pH que é, geralmente, acompanhada pelo aumento da corrosividade [2,17,18]. Sendo assim, na ausência de ácidos e bases é o CO<sub>2</sub> que irá controlar o pH e também a concentração das espécies carbonatadas na solução.

O aumento da taxa de corrosão com o aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ) [5,19] ocorre em condições onde a formação da camada de FeCO<sub>3</sub> não é possível (baixas temperaturas). Entretanto, para pH constante, o acréscimo na pressão parcial do CO<sub>2</sub> é benéfico na formação do FeCO<sub>3</sub>, conforme foi observado para uma temperatura de 93°C e pH = 5,5 e 6,0 [19].

DE WAARD *et al* [20] propuseram um ábaco no qual a partir da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e da temperatura é possível estimar a taxa de corrosão.

IKEDA *et al* [5] estudaram a influência da  $P_{CO_2}$  na corrosão do aço carbono em água do mar sintética utilizando uma temperatura de 60°C e uma de velocidade de 2,5 m/s. O resultado mostrou que o logaritmo das taxas de corrosão foi proporcional ao logaritmo da  $P_{CO_2}$ . Esses resultados foram coerentes com a extrapolação da relação dada por DE WAARD *et al* [21], isto é, taxa de corrosão  $\propto P_{CO_2}^{0,65}$ , apesar das condições do ensaio serem um pouco diferentes (0,1% NaCl, 100°C e 1 m/s). Os resultados dos testes nas duas temperaturas apresentaram uma relação semelhante. Eles observaram que os coeficientes angulares das curvas foram aproximadamente iguais, apesar da taxa de corrosão ter sido maior na curva a 100°C.

CROLET *et al* [22] investigaram o mecanismo de dissolução do ferro em meio de CO<sub>2</sub> levando em conta o efeito do pH e da  $P_{CO_2}$ . Foi observado que o potencial diminui com o aumento da  $P_{CO_2}$ . Através de medidas galvanostáticas observou-se que o efeito da  $P_{CO_2}$  torna-se perceptível para  $P_{CO_2} > 0,1$  atm e parece desaparecer para  $P_{CO_2} > 1$  atm. Além disso, eles observaram que a cobertura da superfície do metal muda de acordo com a  $P_{CO_2}$ .

Da mesma forma, em estudos mais recentes, MORAES *et al* [10] demonstraram que, para as condições testadas, a  $P_{CO_2}$  tem uma influência muito pequena sobre a proteção dada pela camada formada.

## 2.4. COMPOSIÇÃO/ MICROESTRUTURA

O cromo é o elemento de liga mais comum usado para aumentar a resistência à corrosão dos aços em meios de CO<sub>2</sub>.

De acordo com IKEDA *et al* [5], na presença de CO<sub>2</sub>, num pH de 5,3, a taxa de corrosão dos aços aumenta em cerca de cinco vezes em relação aos meios sem CO<sub>2</sub>. Entretanto, para os aços carbono com 2 e 3% de Cr a taxa de corrosão apenas dobra.

O efeito da adição de Cr no aço na corrosão pelo CO<sub>2</sub> foi benéfica para a maior parte das ligas, especialmente para adição maior do que 9% de Cr em condições de temperatura relativamente baixa tanto em fluidos estáticos como nos dinâmicos [5]. O teor de Cr no produto de corrosão está relacionado com o teor deste no aço de acordo com a figura 1, os quais foram expostos em água do mar sintética por 150 horas, sob 100 KPa, 60°C e 2,5 m/s. A estrutura química dos compostos de cromo não pode ser identificada através da análise de difração de raios-x. A existência das ligações químicas Cr<sup>III</sup>-O foi indicada pela análise ESCA (espectroscopia de fotoelétrons por emissão de raio-x). Através dessas análises, os pesquisadores concluíram que a resistência à corrosão em meio de CO<sub>2</sub> dos aços que contém Cr é devido ao enriquecimento em Cr do produto de corrosão e pela formação de um filme passivo contendo Cr<sup>III</sup>-O e/ou Cr<sup>III</sup>-OH, que são os mesmos encontrados no filme produzido sobre aços inoxidáveis. Estes resultados estão em conformidades com os resultados obtidos por LÓPEZ *et al* [2].

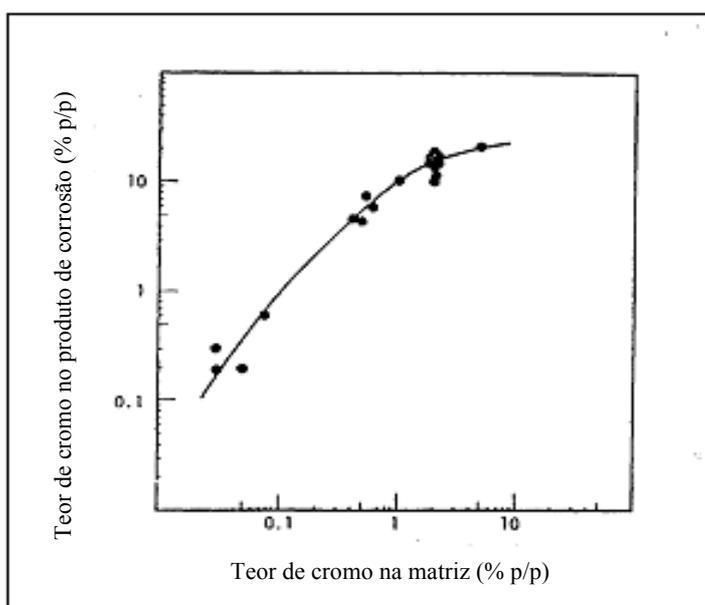


Figura 1 – Influência do teor de cromo na relação entre o metal e o respectivo produto de corrosão (água do mar sintética; 100 KPa; 60°C; 2,5 m/s).

O comportamento da corrosão para vários materiais no campo foi relativamente consistente com os dados dos testes de laboratório utilizando-se as mesmas condições: aços contendo mais do que 2% de Cr foram relativamente resistentes a corrosão pelo CO<sub>2</sub>, devido à condição de baixa temperatura, enquanto que o aço carbono sem adição de Cr apresentou uma elevada taxa de corrosão [5,23]. Utilizando condições um pouco diferente, eles concluíram que aços com 2% de Cr não poderiam ser usados para temperatura acima de 100°C, embora este ainda seja mais resistente do que o aço carbono [5]. No mesmo estudo, eles estudaram a influência do CO<sub>2</sub> através das curvas de polarização catódica no eletrodo de platina e anódica do aço carbono e suas ligas em meio de NaCl 5% a 25°C. Na primeira, em pH 0 o limite da densidade de corrente da redução do H<sup>+</sup> para H<sub>2</sub> foi o mesmo tanto em CO<sub>2</sub> como em N<sub>2</sub>. Para pH entre 2 e 6 foi muito maior em CO<sub>2</sub>. No segundo, utilizando-se uma P<sub>CO2</sub> de 100 KPa, foi observado que conforme o teor de Cr aumenta, o potencial de corrosão é deslocado para o lado anódico. A passivação só foi observada em aços que tinham mais de 13% de Cr, os que eram inferiores a 9% não conseguiram atingir facilmente a passivação. A corrente de passivação tende a aumentar em temperaturas mais altas, levando a um aumento na taxa de dissolução, o que acarreta na instabilidade do filme de passivação que é composto por Cr<sup>III</sup>-O, sendo esta a causa, segundo eles, da baixa resistência à corrosão dos aços com baixo teor de Cr em altas temperaturas.

DENPO e OGAWA [24] também estudaram a influência do cromo na polarização catódica e concluíram que este reduz a taxa de corrosão podendo evitar irregularidades na forma de corrosão. Esta segunda verificação foi atribuída à existência de um filme de corrosão homogêneo e com alta impedância.

O efeito do teor de Cr e de C na taxa de corrosão do material foi estudada [25] em solução 10% de NaCl, pH 5 e 80°C e observou-se que aumentando-se o teor de Cr a taxa de corrosão diminuiu rapidamente, como pode ser notado na figura 2(a). Este resultado está de acordo com o verificado por IKEDA [5,26]. Entretanto quando o teor de Cr está entre 0,5% e 1,0% a taxa de corrosão mudou substancialmente. Utilizando aço carbono com 0,65% de Cr observou-se que aumentando o teor de C a taxa de corrosão também aumentava, de acordo com a figura 2(b). Sendo assim, eles concluíram que para este teor de Cr a resistência à corrosão não é possível se o teor de C for maior do que 0,08%, devido ao aumento de carbeto. Este aumento da taxa de corrosão com o aumento do teor de carbono e a diminuição com o aumento do teor de cromo estão de acordo com LÓPEZ *et al* [2].

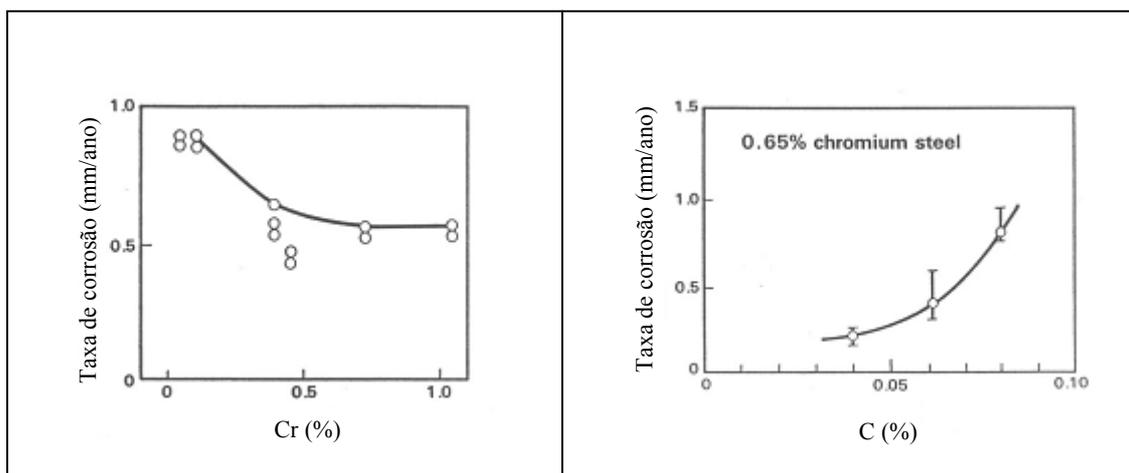


Figura 2 (a): Efeito do teor de Cr na taxa de corrosão do aço em meio de CO<sub>2</sub>. (teste de imersão).

Figura 2 (b): Efeito do teor de C na taxa de corrosão do aço em meio de CO<sub>2</sub>. (método eletroquímico).

NYBORG e DUGSTAD [15] estudaram o efeito da adição de 0,5 -1,0% de Cr na prevenção da ocorrência de ataque localizado para uma temperatura de 80°C e pH 5,8 e observaram que este ataque também pode ocorrer nesses aços, porém o filme de corrosão protetor reforma-se mais rapidamente nos aços que contém Cr, o que torna o ataque localizado menos perigoso. Estes resultados estão em conformidade com aqueles mostrados por UEDA [27] e por KIMURA [28] que estudaram o efeito de pequenas quantidades de Cr em meio aquoso saturado de CO<sub>2</sub> para temperatura menor que 90°C. De acordo com IKEDA [29] o efeito positivo do teor de Cr é reduzido para temperaturas mais altas. DUGSTAD [30] enfatizou seus estudos no mecanismo para a formação do filme protetor e iniciação do ataque, analisando a composição do filme de acordo com a temperatura.

UKEDA e TAKABE [1] estudaram o efeito da adição de 1%, 3% e 5% de Cr no filme de corrosão protetor e encontraram que os aços com 3 e 5% de Cr foram resistentes à corrosão pelo CO<sub>2</sub>, apesar da desigualdade da superfície corroída no caso do 3%, enquanto que o aço com 1% de Cr apresentou corrosão por pite após 720 horas de imersão. O teor de Cr no filme protetor não depende da espessura do mesmo no caso do aço com 5% de Cr, mas para aços com 1 e 3% de Cr o teor deste no filme diminui com o aumento da espessura do filme. Além disso, eles também pesquisaram o efeito da microestrutura na morfologia dos produtos de corrosão em meios com 0,3 MPa de P<sub>CO2</sub> e 80°C e concluíram que aços de microestrutura ferrítica-perlítica (J55) apresentaram melhor resistência à corrosão localizada do que os de microestrutura martensítica (N80) [1,2]. Isto, segundo eles, é devido ao fato de que o

aço J55 sofre corrosão deixando para trás cementita lamelar, a qual age como um sítio catódico e acelera a dissolução do ferro. Nas cavidades entre as lamelas de cementita ocorre aumento da concentração de íons  $Fe^{2+}$  e concomitantemente estagnação local do fluxo, levando a formação de  $FeCO_3$ . No aço N80 a cementita está dispersa homoganeamente, atuando como um sítio catódico, acelerando a corrosão pelo  $CO_2$ . Ao contrário do aço J55, no aço N80 o produto de corrosão formado se descasca parcialmente por não haver o efeito de barreira, levando a um severo ataque nas regiões com ausência de produto de corrosão.

KERMANI e GONZALES [31], também estudaram a influência de pequenas quantidades de Cr no aço no que se refere à formação do filme que confere resistência à corrosão. Os resultados obtidos demonstraram que aços de baixa liga com aproximadamente 3% de Cr são capazes de formar um filme protetor enriquecido em Cr, entretanto 1,5% de Cr é insuficiente.

De acordo com VIDEM [18] a superfície de corrosão do Fe, aço-carbono e aços de baixa liga em solução 3% de NaCl, 70°C e pH = 4,2 são normalmente tratadas como corrosão uniforme. Em seus experimentos, após alguns minutos de exposição, observou-se manchas com tonalidades cinzentas no Fe puro e no aço carbono. Com o auxílio do microscópio óptico a diferença entre a parte clara (“não corroída”) e a região manchada (“corroída”) foi difícil de ser observada. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a diferença na aparência originou de rugosidades da superfície por micro ataques localizados, embora o ataque possa ser mais propriamente uniforme em escala macroscópica. Além disso, VIDEM verificou que a profundidade do ataque localizado aumenta com o tempo e que polarizações catódicas previnem a formação da corrosão micro localizada, enquanto que as polarizações anódicas aceleram o processo.

## **2.5. TEMPERATURA**

A temperatura é um parâmetro extremamente importante na avaliação da taxa de corrosão em meios de  $CO_2$ . Seus principais efeitos sobre o sistema são: aumento da taxa de reação química; diminuição da solubilidade dos gases dissolvidos em água; alteração da solubilidade de alguns produtos de corrosão resultando em diferentes produtos. Geralmente o aumento da temperatura aumenta a corrosividade do sistema. Além disso, se o aumento da temperatura não for uniforme sobre a superfície do metal, as áreas quentes tendem a se tornar anódicas em relação às áreas frias.

Mudanças na temperatura afetam o pH, o equilíbrio associado com a solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água e as constantes de dissociação do ácido carbônico bem como a taxas eletroquímicas das reações anódicas e catódicas.

IKEDA *et al* [5] verificaram o efeito da temperatura na corrosão em meios contendo  $\text{CO}_2$  utilizando aço carbono com 0,22% de C, 3,0 Mpa de  $\text{CO}_2$ , temperatura ambiente, 2,5 m/s em autoclave com água do mar sintética. A taxa de corrosão para o aço com 2 e 5% de Cr aumentou inicialmente com a temperatura e alcançou o valor máximo próximo de  $100^\circ\text{C}$ . A taxa de corrosão tornou-se constante para temperaturas acima de  $150^\circ\text{C}$ . Para temperaturas mais baixas, quanto maior o teor de Cr menor a taxa de corrosão. A temperatura crítica depende do teor de Cr. Aumentando a velocidade do fluxo, eles observaram que o comportamento da corrosão era semelhante, exceto pelo fato da taxa de corrosão do aço com 2% de Cr ser mais baixa. Analisando a superfície atacada, o estado do produto de corrosão e sua espessura, a cristalização e a taxa de corrosão para o ferro puro eles classificaram a corrosão em meios contendo  $\text{CO}_2$  em três diferentes tipos, conforme a estabilidade do  $\text{FeCO}_3$  numa determinada faixa de temperatura. Como o comportamento do aço é similar ao do ferro puro, eles estenderam isto para os aços.

A estabilidade do produto de corrosão foi discutida com referência aos diagramas potencial-pH e potencial-pH-temperatura para o sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ . Esses diagramas mostram que a região de formação do  $\text{FeCO}_3$  envolvendo tanto a faixa de pH como a de potencial é alargada em concordância com o aumento da  $P_{\text{CO}_2}$ . Por outro lado, nas regiões de alta temperatura o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ser estável. Este pode coexistir com o  $\text{FeCO}_3$  em condições de elevado potencial e pH. Acredita-se que em condições de baixa  $P_{\text{CO}_2}$  (cerca de 0,1 MPa, sendo  $1 \text{ Pa} = 9,9 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ) e alta temperatura (acima de  $150^\circ\text{C}$ ) a formação de  $\text{FeCO}_3$  pode se facilmente obtida.

A formação do  $\text{FeCO}_3$  é discutida termodinamicamente na figura 3.

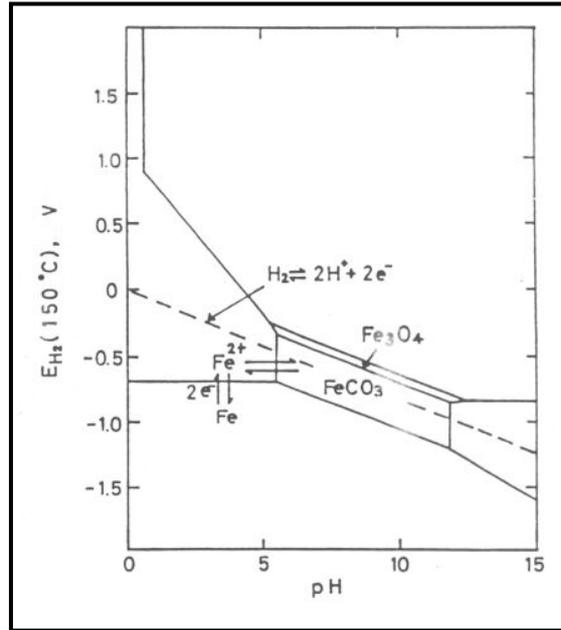


Figura 3: Diagrama potencial-pH para o sistema Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> em 150°C e 3,0 MPa, assumindo que Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeCO<sub>3</sub> são sólidos. Substâncias dissolvidas: 10<sup>-6</sup> M.

Através da constante de solubilidade (S) do FeCO<sub>3</sub> é possível estimar a quantidade de íons ferrosos necessários para a formação deste, conforme demonstrada abaixo:

Reação 4:



Equação 4:

$$S = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Substituindo as equações 1, 2 e 3, bem como a segunda dissociação do ácido carbônico, dada por:

Equação 5:

$$K_{12} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3]}$$

na equação 4, pode-se calcular a concentração de Fe<sup>2+</sup>:

Equação 6:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{S[\text{H}^+]^2}{K \cdot K_{11} \cdot K_{12} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

Como  $K_{12} \ll K_{11}$ , a concentração de  $\text{H}^+$  pode ser estimada apenas com a primeira dissociação do ácido carbônico e considerando que a  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$  para meios sem adição de ácido acético. Sendo assim:

Equação 7:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot K_{11} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

Substituindo na equação 6, obtemos a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  como função apenas de S e de  $K_{12}$ :

Equação 8:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{S}{K_{12}}$$

A constante de solubilidade (S) pode ser estimada por cálculos termodinâmicos, enquanto  $K_{12}$  pode ser determinado por este ou por medidas experimentais.

A figura 4 mostra a comparação entre a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  calculada e a obtida experimentalmente em função da temperatura. Para temperaturas abaixo de  $60^\circ\text{C}$  a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução,  $C_{\text{Fe}^{2+}}$ , é menor do que a concentração teórica calculada para atingir a saturação,  $C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{(sat)}}$ . Por essa razão, neste experimento, a condição para a formação do  $\text{FeCO}_3$  não foi satisfeita para temperaturas menores do que  $60^\circ\text{C}$ . Por outro lado, observa-se que para temperaturas maiores do que  $80^\circ\text{C}$  a  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  manteve-se muito próxima a  $C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{(sat)}}$ . Portanto, espera-se que a deposição de  $\text{FeCO}_3$  possa ocorrer facilmente nestas condições.

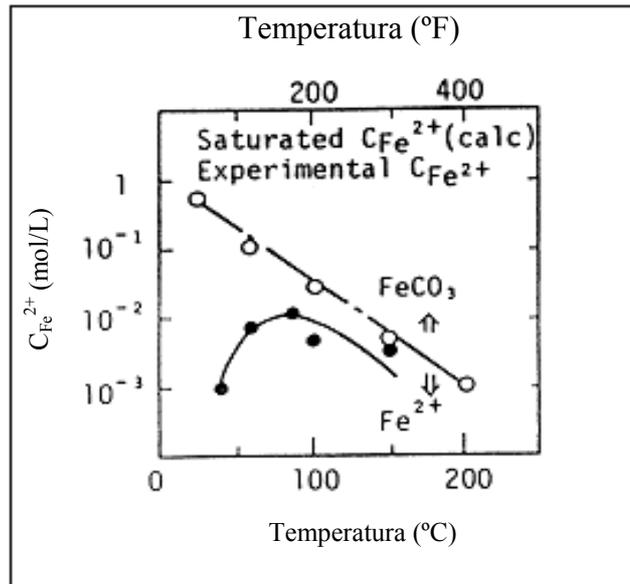


Figura 4: Condição de formação de  $\text{FeCO}_3$  e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em autoclave com 5% de NaCl, 3,0 MPa de  $\text{CO}_2$  para 25°C, 96 h de duração do teste, 2,5 m/s.

Além disso, a taxa de dissolução do Fe deve ser levada em conta e comparada com as condições de formação do  $\text{FeCO}_3$ , quando se discute o desenvolvimento de um filme de  $\text{FeCO}_3$  sobre o substrato.

De acordo com o mecanismo de BOCKRIS *et al* [38], a taxa de dissolução, a qual corresponde a taxa de corrosão na ausência de produto de corrosão, é proporcional a  $e^{E/RT}$  e a taxa da reação de formação do  $\text{FeCO}_3$  é proporcional a  $e^{E'/RT}$ , onde E e E' são as energias de ativação para as reações de dissolução e difusão, respectivamente, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Dessa forma, a taxa da reação aumenta significativamente, satisfazendo, facilmente, as condições de formação do filme de  $\text{FeCO}_3$  em temperaturas superiores a 150 °C.

Baseando-se na discussão acima, a corrosão do aço em meios contendo  $\text{CO}_2$  foi classificada em três tipos: (1) Tipo I: Ocorre na região de temperatura inferior a 60°C e caracteriza-se pela dificuldade de produzir o filme de  $\text{FeCO}_3$  e mesmo que este fosse formado seria dissolvido. (2) Tipo III: Ocorre na região de temperatura acima de 150°C e caracteriza-se pela alta taxa de dissolução do Fe e de formação do  $\text{FeCO}_3$ , levando a uma nucleação uniforme deste filme sobre a superfície do substrato, o qual é aderente e compacto, portanto, bastante protetor. (3) Tipo II: Ocorre na região de temperatura próxima de 100°C e caracteriza-se por oferecer, também, condições para a formação do  $\text{FeCO}_3$ , porém com uma cinética de cristalização um pouco diferente da do tipo III. Assume-se que o número de núcleos de  $\text{FeCO}_3$  deverá diminuir e que em

torno deste haverá um crescimento lento dos cristais na superfície do substrato. Por esse motivo, o filme formado sobre o substrato deverá ser áspero, poroso e espesso. Esses poros funcionam como sítios anódicos em relação ao filme, por isso muitos pites poderão se iniciar e desenvolver até formar o *ringworm corrosion*. A figura 5 mostra um esquema desses tipos de corrosão.

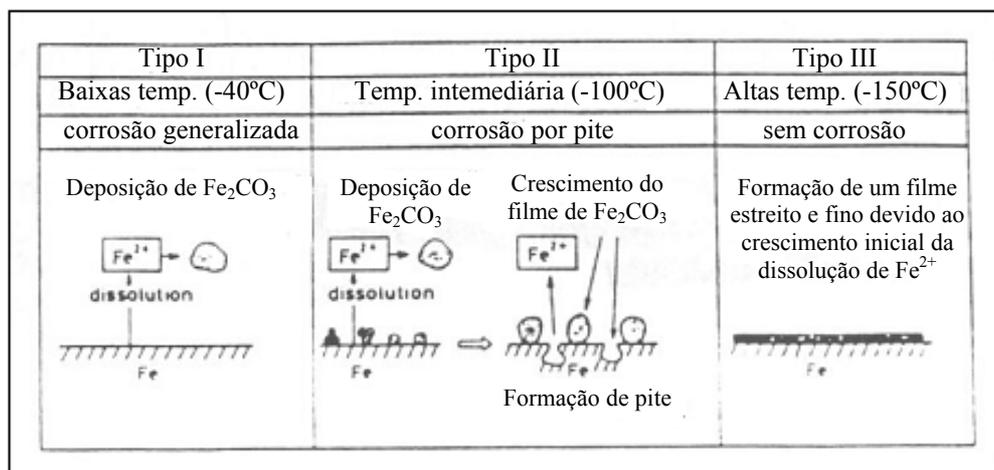


Figura 5: Esquema da classificação da corrosão do aço carbono em meio de  $CO_2$  de acordo com a faixa de temperatura.

Estes resultados foram mais tarde confirmados por DUGSTAD [15,30], que observou que o filme de  $FeCO_3$  é formado mais facilmente quando o grau de supersaturação é aumentado e que uma melhor proteção foi obtida para altas temperaturas, enquanto que para temperaturas mais baixas, mais filme se acumula sobre a superfície, mas este era mais poroso, conferindo uma menor proteção. Para uma temperatura de 80°C o filme de  $FeCO_3$  começou a se formar acelerando o processo de precipitação, enquanto que para 40°C observou-se a ocorrência de ataque localizado nos aços com e sem adição de Cr. Os autores concluíram que o crescimento do  $FeCO_3$  é um processo que depende lentamente da temperatura e da alta supersaturação de  $Fe^{2+}$  e  $CO_3^{=}$ , mas que uma vez formado este permanecerá protetor para supersaturações mais baixas.

Num estudo mais recente, desenvolvido por MORAES *et al* [10] foi observado que as taxas de corrosão em meio de  $CO_2$  obtidas a 71°C eram menores do que as obtidas a 49°C, pois na segunda as condições de formação do filme não são satisfeitas, enquanto que na primeira a camada de produto de corrosão formada é fina e pouco aderente. Aumentando a temperatura para 93°C eles observaram que a taxa de corrosão foi muito menor do que a obtida a 71°C. Isto se deve ao fato da camada

de  $\text{FeCO}_3$  formada a  $71^\circ\text{C}$  ser espessa, porosa e apresentar algumas fraturas, conforme visualizada nas fotomicrografias. Esta camada caracteriza-se por uma separação entre a mesma e o metal, permitindo assim, a penetração da solução e a continuidade da corrosão mesmo nos casos onde a cobertura da superfície do metal parecer completa. Sendo assim, a proteção dada por esta camada é apenas parcial. A  $93^\circ\text{C}$  a camada formada era muito aderente ao metal não permitindo o contato entre o mesmo e a solução.

## 2.6. ESPÉCIES ORGÂNICAS

Ácidos orgânicos são freqüentemente encontrados junto com o  $\text{CO}_2$  em poços de óleo e gás, principalmente ácido acético e ácido fórmico. A corrosividade irá depender em grande extensão da quantidade relativa de ácido orgânico e do próprio  $\text{CO}_2$ .

Acetatos, assim como bicarbonatos, contribuem para a alcalinidade da água. Todavia, o pH é controlado pelo teor deste último, exceto se o teor de acetato for muito excedente ao teor de bicarbonato [33,34]. Contudo, num dado pH, o limite da corrente de difusão da redução catódica dos íons  $\text{H}^+$  aumenta muito na presença de acetatos.

Segundo CROLET e BONIS [33] as águas de produção dos poços de gás e óleo não são muito ácidas quando desgaseificadas, mantendo o pH na faixa de 5,5 a 7. Isto indica, de acordo com os autores, que as espécies orgânicas presentes estão sob a forma de ânions e não de moléculas. São estes, que juntamente com o bicarbonato, podem representar até 90% da alcalinidade total das águas produzidas. Na ausência de bicarbonato, verificou-se que as soluções de  $\text{NaCl}$ , sob pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , sofreram um abaixamento na acidez devido à presença de íons acetato, mesmo em pequenas concentrações. Contudo, na presença de soluções saturadas de  $\text{CaCO}_3$  esta foi insignificante, devido ao efeito tampão deste. Em soluções não saturadas, se a concentração de íons acetato for significativamente maior que a de íons bicarbonato, a acidez será influenciada pelo primeiro. A presença de ambos (acetato e bicarbonato) indica que o bicarbonato é o principal íon no controle do pH, porém o íon acetato modifica consideravelmente o poder oxidante da solução.

O íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) é simultaneamente o tampão para o ácido carbônico, a fonte de precipitação do  $\text{FeCO}_3$  e o produto da reação catódica na corrosão do aço em meio de  $\text{CO}_2$ .

Os estudos de CROLET [19, 34] mostraram que, exceto em altas  $P_{CO_2}$ , a corrosividade dos poços de óleo e gás pode mudar drasticamente na presença de pequenas quantidades de íons acetatos [35], afetando tanto a corrosão uniforme como a localizada.

Na corrosão uniforme, a baixa concentração de ácido acético livre indica que o meio externo é capaz de regenerar o ácido acético a partir do acetato, através da reação de transferência entre os dois tampões:

Reação 5:



Mais recentemente [36], tem sido constatado que o papel do próprio  $CO_2$  não é simples, pois ele age diretamente no mecanismo de dissolução anódica. Desde que o próprio pH é um parâmetro decisivo para a cinética da reação anódica, é extremamente difícil, se não impossível, determinar experimentalmente a ordem individual da reação com respeito somente ao HAc (ácido acético) ou ao  $Ac^-$  (acetato), conseqüentemente, a interpretação foi limitada ao teor de acetato total. TEBBAL *et al* [37,11] estudaram a influência de ácidos fracos na corrosão do aço. Os autores observaram que, independente do pH, um aumento na concentração do ácido leva a uma diminuição na profundidade e densidade de pites. O metal apresentou-se essencialmente livre de pites para concentrações de 500 e 1000 ppm de ácido acético e fórmico.

HEDGES e MCVEIGH [13] avaliaram o efeito do HAc e do  $Ac^-$  na corrosão do aço carbono sob  $P_{CO_2} = 11,6$  psig (1psig = 0,06804 atm) e 60°C em três diferentes tipos de salmouras. Foi observado que com a adição de HAc o pH diminui e concomitantemente a corrente limite catódica aumenta, o que confirma que a redução do próton é a reação catódica principal. Além disso, ela é a etapa determinante da velocidade, pois o  $E_{cor}$  torna-se menos negativo. A adição de  $Ac^-$  sob a forma de NaAc (acetato de sódio) também aumenta a corrente limite, porém numa magnitude menor.

Os autores consideraram que a difusão do  $H^+$  ocorre através de um filme superficial semiprotetor de  $FeCO_3$  e que a taxa de difusão através do filme é menor do que a que ocorre a partir do seio do eletrólito. Como é sabido, o acetato ferroso é mais solúvel do que o carbonato ferroso, logo na presença de  $Ac^-$  o filme formado é menos espesso, pois os íons  $Fe^{2+}$  são transportados para longe da superfície do aço, enquanto que na ausência, forma-se  $FeCO_3$ , por meio do qual o  $H^+$  se difunde. Nestas condições, esta é a etapa determinante da velocidade. Sendo assim, quando se

adiciona NaAc o transporte de íons  $H^+$  é mais rápido, pois existe um filme menos espesso na superfície do metal, mesmo que o pH no seio do eletrólito seja mais alto, o que indica que este efeito é mais pronunciado do que o efeito do aumento do pH (diminuição de íons  $H^+$ ). A adição de HAc é ainda mais pronunciada, pois além de diminuir a espessura do filme, também diminui o pH, logo o transporte de íons  $H^+$  até a superfície do aço é mais rápido do que com NaAc.

Com a formação de acetato ferroso, a concentração de  $Ac^-$  na solução diminui e então começa a se formar  $FeCO_3$ , logo o filme começa a ficar espesso novamente, levando a diminuição na taxa de corrosão, a qual se aproxima daquela verificada quando o acetato está ausente.

Dessa forma, os autores concluíram que o acetato acelera a taxa de corrosão dos aços mesmo com o aumento do pH, pois os íons  $Ac^-$  são capazes de atacar filmes de carbonato preexistentes reduzindo a espessura dos mesmos [35]. Contudo, segundo os autores, o acetato influencia apenas na taxa de corrosão do aço, devido ao abaixamento do pH e solubilização do ferro, mas não afeta o seu mecanismo. Além disso, considerando que a concentração dos íons acetato e bicarbonato são iguais, o aumento da taxa de corrosão do aço pelo acetato é maior do que a diminuição ocasionada pelo bicarbonato

Há que se analisar estes resultados da literatura com muito espírito crítico. Com efeito, ao mesmo tempo em que se mostra que o filme de  $FeCO_3$  só é formado a temperaturas acima de  $100^\circ C$ , freqüentemente, faz-se apelo a este filme em temperaturas menores para explicar efeito de certos ânions, tais como o acetato. Na realidade a literatura a respeito do mecanismo de corrosão na presença de  $CO_2$ , quer com contaminantes tipo acetato, quer na presença somente de  $CO_2$ , é muito complexo e por vezes contraditório. Veremos a seguir detalhes sobre o assunto.

## **2.7. MECANISMOS DE CORROSÃO PELO $CO_2$**

Diversas propostas de mecanismos possíveis para a corrosão induzida pelo  $CO_2$  em meios livres de oxigênio têm sido publicadas. Essas, de diversas maneiras, envolvem a interação do  $CO_2$  na reação anódica e catódica.

GRAY *et al* [12] estudaram o efeito do pH e da temperatura no mecanismo de corrosão pelo  $CO_2$ . Para diferenciar o efeito do pH e do  $CO_2$ , o comportamento da polarização num dado pH foi determinado em soluções com e sem  $CO_2$ .

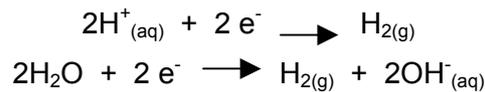
Segundo os autores, o formato da parte catódica das curvas de polarização muda em função do pH a  $25^\circ C$ , pois a concentração total de  $CO_2$  no meio é dada por:

$$[\text{CO}_2^{\text{T}}] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

onde a espécie predominante depende de uma determinada faixa de pH.

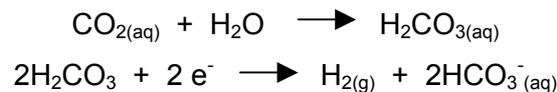
Para pH 2 e 4 o  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  é a espécie ativa, onde foi observado o comportamento de uma corrente limite. Nestes pHs a dissolução do aço aumentou significativamente pelo controle químico da redução desta espécie. Para pH 8 e 10  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  é que é dominante e o comportamento é controlado por transferência de carga. Para pH 6  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  e  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  estão presentes na mesma concentração, levando a um comportamento intermediário. Para pH 11  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  que é dominante, mas o efeito foi pequeno, pois este não pode ser reduzido. Nos pHs entre 6 e 10 a dissolução do aço aumenta significativamente devido ao controle de transferência de carga na redução do  $\text{HCO}_3^-$ .

Em pH 4 duas reações catódicas controlam a oxidação do aço na ausência de  $\text{CO}_2$ :

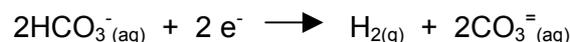


A redução do  $\text{H}^+$  é controlada por difusão e é a reação dominante próximo do potencial de corrosão. A redução da  $\text{H}_2\text{O}$  é controlada por transferência de carga e torna-se significativa durante altas polarizações catódicas.

Quando  $\text{CO}_2$  está presente a corrente de redução aumenta devido a uma reação de redução adicional, na qual o  $\text{CO}_2$  é hidratado e então reduzido.



Quando o pH é maior do que 4, a curva de polarização catódica exibe um comportamento controlado por transferência de carga. Nas soluções com pH de 6 a 10, na presença de  $\text{CO}_2$  como  $\text{HCO}_3^-$ , a corrente catódica aumenta significativamente e a reação de redução é:



O aumento da corrente catódica pelo  $\text{HCO}_3^-$  é dado por:

$$i_{c, \text{HCO}_3^-} = -F K_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]^n \exp(-\eta/\beta c)$$

onde  $n$  é a ordem da reação,  $\eta$  é a sobretensão e  $K_{\text{HCO}_3^-}$  é a constante de redução desta espécie.

O papel do  $\text{CO}_2$  na reação anódica de materiais ferrosos tem sido um assunto em debate por diversos detalhes, pois estes têm sido numerosos, variados e pobremente entendido. O trabalho de LINTER e BURSTEIN [9] estabelece que as reações anódicas e catódicas são afetadas pelo  $\text{CO}_2$ , mas o mecanismo pelo qual estas são influenciadas é totalmente diferente.

CROLET *et al* [22] estudaram o mecanismo de dissolução anódica do ferro em presença de  $\text{CO}_2$  baseados em experimentos realizados com aço carbono numa célula de vidro,  $22^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  variando de 0 a 1 bar, numa faixa de pH de 2 a 7 usando eletrodo rotatório a 4000 rpm. Eles observaram dois mecanismos diferentes: um para  $\text{pH} < 4$  e outro para  $\text{pH} > 5$ . Na faixa de pH intermediária pode ser notada uma transição de um mecanismo para o outro. Através desses experimentos, eles propuseram novas ordens de reação e coeficientes de Tafel, os quais foram muito diferentes dos assumidos previamente. Então eles propuseram um conjunto de mecanismos para a reação anódica. Os autores utilizaram métodos somente de curva de polarização e se basearam exclusivamente em inclinações da reta de Tafel e sua dependência com a pressão de  $\text{CO}_2$ . É fato aceito hoje que propor mecanismos baseados somente em métodos estacionários é no mínimo arriscado. Os parâmetros cinéticos achados pelos autores são questionáveis, pois partem da premissa que já foram abandonados para a dissolução do ferro na ausência do  $\text{CO}_2$  [22].

O mecanismo de corrosão proposto por DE WAARD e MILLIAMS [21] ainda é muito freqüentemente citado, contudo algumas suposições deste modelo têm sido questionadas nos estudos mais recentes. Eles propuseram que a relação entre a corrente de corrosão, o pH e a  $P_{\text{CO}_2}$  é dada por:

$$\log i_c = -A \cdot \text{pH} + B \quad (1)$$

ou

$$\log i_c = \frac{1}{2} \cdot A \cdot P_{\text{CO}_2} + B \quad (2)$$

Onde  $B$  é o coeficiente linear do gráfico  $\log i_c \times \text{pH}$  ou  $\log i_c \times P_{\text{CO}_2}$  e a constante  $A$  foi determinada experimentalmente sendo que o valor encontrado foi aproximadamente 1,3. Esta constante foi definida assumindo que a redução do ácido carbônico era a reação catódica principal, então:

$$A = \frac{2 b_k - b_a}{b_k + b_a} \quad (3)$$

onde  $b_k$  é o coeficiente catódico de Tafel e  $b_a$  o coeficiente anódico.

CROLET *et al* [22] calcularam novamente os valores da constante A, aceitando os valores obtidos por estes autores para o coeficiente catódico de Tafel,  $b_k = 120$  mV/década. Os valores anódicos foram obtidos por eles ao invés daquele do mecanismo de BOCKRIS *et al* [38] conforme utilizado por DE WAARD e MILLIAMS [21], sendo assim:

$$A = \begin{cases} 1,6-1,4 & \text{para } \text{pH} < 4 \\ 1,4-1,0 & \text{para } 4 < \text{pH} < 5 \\ 1,0-0,5 & \text{para } \text{pH} > 5 \end{cases} \quad (4)$$

Isto possibilitou observar que apenas para a faixa de pH entre 4 e 5 houve concordância entre a teoria e os resultados de DE WAARD e MILLIAMS [21], logo apenas nesta faixa o mecanismo proposto, segundo CROLET, seria válido. Vale a observação feita anteriormente. Na realidade, os mecanismos apresentados acima são limitados do ponto de vista cinético, uma vez que os dados obtidos para caracterizar a interface metal/solução são determinados através de curvas de polarização que é uma técnica estacionária, logo não permite o estudo de cada etapa do processo. Tendo em vista que, em geral, estes fenômenos ocorrem em mais de uma etapa, a utilização da técnica de impedância seria um ensaio mais eficaz, pois permitiria separar e identificar as diferentes etapas e muitas vezes até caracterizar os intermediários.

## CAPÍTULO 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia empregada nos ensaios de laboratório visa simular, o mais próximo possível, a realidade operacional de modo a serem avaliadas as variáveis desejadas: efeito do pH, CO<sub>2</sub> e pequenas quantidades de acetato, utilizando ensaios de perda de massa, polarização e impedância eletroquímica.

A utilização de células herméticas acarreta em modificações químicas do meio de ensaio em virtude do acúmulo de produtos de corrosão. Sendo assim, com o intuito de se obter dados mais reais sobre a corrosão pelo CO<sub>2</sub> é imprescindível o controle destas alterações para se alcançar dados estacionários. Estes podem ser conseguidos eliminando-se os problemas de instabilidade química do meio, empregando-se células com um volume grande de solução e uma alta relação volume/área exposta do material.

### 3.1. MATERIAIS

A avaliação da influência da composição foi estabelecida utilizando ferro e ligas ferro-cromo, com teores especificados na tabela 1:

Tabela 1: Composição química típica da amostra de ferro e ligas ferro-cromo.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	
	Fe	Cr
I	99,95	0,0
II	98,95	1,0
III	96,95	3,0
IV	94,95	5,0

Esses materiais foram confeccionados pela GOODFELLOW a partir de ferro e cromo de alta pureza. A utilização do ferro em lugar do aço foi realizada com o intuito de evitar os efeitos deletérios de precipitação de carbeto de cromo, o qual pode ocorrer nos aços e complicar a interpretação dos resultados.

### 3.2- MEIO

Os meios empregados foram sintetizados de forma a simular a água de um campo de produção de petróleo, utilizando-se reagentes de grau analítico (“Puro para Análise”).

O estudo procurou avaliar as variáveis citadas na tabela 2.

Tabela 2: variáveis estudadas nos ensaios de corrosão

<b>VARIÁVEL</b>	<b>VALORES ASSUMIDOS</b>
<b>pH</b>	<b>4,24; 5,00; 6,00</b>
<b>Teor de Cloreto</b>	<b>116 g/L</b>
<b>Teor de Acetato</b>	<b>20,894 g/L</b>
<b>Teor de Ácido Clorídrico</b>	<b>suficiente par pH desejado</b>
<b>Teor de Bicarbonato</b>	<b>suficiente par pH desejado</b>
<b>Temperatura</b>	<b>25 °C</b>
<b>Pressão Pacial de CO<sub>2</sub></b>	<b>saturado</b>
<b>Velocidade</b>	<b>400 rpm</b>

Nos ensaios para estudar o efeito do pH e do bicarbonato, primeiramente, foram preparadas soluções de NaCl (116 g/L) nas quais borbulhamos CO<sub>2</sub> de forma abundante durante, no mínimo, 2 horas. Adicionava-se, então, NaHCO<sub>3</sub> 0,4M ou 1,0M até atingir o pH desejado. O mesmo procedimento era realizado utilizando N<sub>2</sub> para estudar o efeito do CO<sub>2</sub>, contudo, para a quantidade de NaHCO<sub>3</sub> ser equivalente era necessário utilizar HCl 20%(v/v) para atingir o pH desejado.

Nos experimentos que visavam estudar o efeito do acetato a solução de NaCl acrescida de 21 g de acetato de sódio para cada litro de solução de NaCl era saturada com CO<sub>2</sub> com a mesma quantidade de NaHCO<sub>3</sub> usada anteriormente e então ajustava-se o pH com NaOH 3M ou HCl20% (v/v). A quantidade de O<sub>2</sub> residual, com esta metodologia, foi medida com eletrodo específico e ficou abaixo de 20 ppb.

## CAPÍTULO 4

### MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos utilizando-se frascos de vidro com capacidade para aproximadamente 4,5 litros de solução, a fim de aumentar a relação volume/área exposta, minimizando assim, as alterações químicas do meio, evitando, dessa forma, que o pH varia-se mais do que 0,05. Estes eram vedados com rolha com orifício para entrada e saída de gás, eletrodo de pH e uma torneira para adicionar a solução que fosse necessária para manter o pH constante. O aspecto visual desse ensaio está na figura 6.

Os corpos de prova foram confeccionados, com os materiais citados, na forma de pequenos cilindros com dimensões aproximadas de 7,0 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento. Estes foram polidos com lixa 100 e 400, em seguida foram limpos, desengordurados com acetona, secos e pesados com precisão de  $10^{-4}$  g. Depois, as extremidades destes foram isoladas com resina epóxi de forma que apenas a área lateral do cilindro ficasse em contato com o meio corrosivo. Em uma das extremidades era fixada uma fita de teflon, a qual servia para imergir o corpo de prova na solução.



Figura 6: fotografia do experimento montado para o ensaio de perda de massa

Inicialmente as soluções eram preparadas conforme descrito no item 3.2 e saturadas apenas com CO<sub>2</sub>. Os corpos de prova só eram imersos na solução após o ajuste adequado do pH, o qual era acompanhado durante todo o tempo de ensaio.

Foram realizadas triplicatas de todos os materiais em quatro tempos diferentes: 12h, 24h, 48h e 72h, em todos os meios citados no item 3.2.

## **4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**

Os ensaios de polarização e impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se uma célula de vidro com capacidade de aproximadamente 1 litro e um frasco de vidro com capacidade para 4 litros de solução. Estes eram conectados através de uma bomba peristáltica da marca WILDEN que permitia a circulação da solução entre a célula e o frasco, aumentando o volume do meio de ensaio, minimizando assim, as modificações químicas causadas pelo acúmulo do produto de corrosão.

A célula era fechada com uma tampa de PVC contendo orifícios para o eletrodo de referência (RE), o contra eletrodo (CE), o eletrodo de pH, para a entrada e saída de gás e de solução e um central para o eletrodo de trabalho (WE). O frasco era vedado com uma rolha constituída de orifícios para a entrada e saída de gás e de solução. O esquema deste ensaio pode ser visto na figura 7.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o de disco rotatório. Este foi feito com os materiais citados no item 3.1. e confeccionado na forma de um pequeno cilindro, o qual foi embutido com resina epóxi deixando exposta apenas uma seção em disco, de área igual a 0,4 cm<sup>2</sup>, em contato direto com o meio de ensaio e a outra extremidade rosqueada numa haste metálica também embutida em resina epóxi. Esta última era então acoplada em pinça cônica conectada ao eixo de rotação do motor de corrente contínua. A seção em contato com a solução foi polida com lixa 400, decapada em HCl 15%, lavada com água destilada e álcool e então seca para a realização dos ensaios.

O eletrodo rotatório é um dispositivo útil para o estudo da cinética das reações heterogêneas controladas pelo transporte de massa ou mesmo com controle intermediário. Os experimentos foram conduzidos sob velocidade de 400 rpm.

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Hg/HgCl saturado e como contra eletrodo uma tela de platina posicionada em volta de toda a célula.

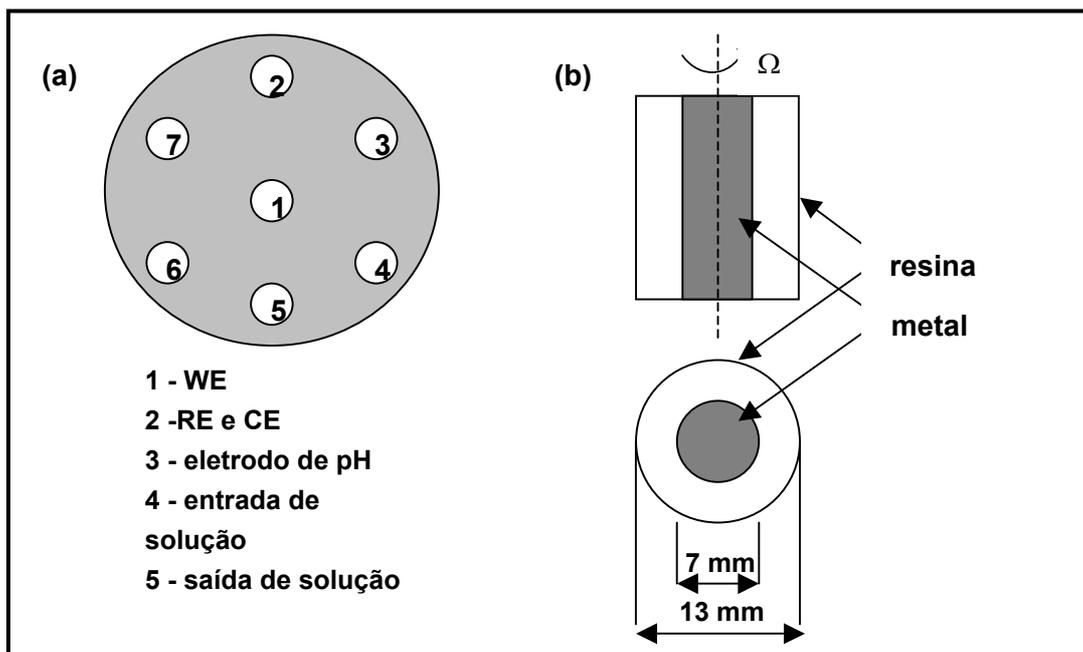


Figura 7: (a) Tampa da célula eletroquímica mostrando os orifícios utilizados. (b) Esquema descrevendo o eletrodo de disco rotatório utilizado nas experiências.

Primeiramente a solução de NaCl da célula e do frasco era saturada por no mínimo 2 horas com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ , em seguida iniciava-se a circulação da solução e ajustava-se o pH desejado de acordo com o descrito no item 3.2. Quando o pH tornava-se constante o eletrodo rotatório era imerso na solução e após 30 minutos iniciava-se as medidas eletroquímicas. Na presença de acetato o procedimento era o mesmo e a solução era preparada conforme descrição no item 3.2.

#### 4.3. MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O instrumental utilizado para as medidas de polarização foi um Autolab PGSTAT30, controlado por um computador, enquanto que nas medidas de impedância eletroquímica utilizou-se um Analisador de Função de Transferência Schlumberger Solartron modelo SI 1250, também controlado por um computador e um potenciostato modelo PG-09. O motor de corrente contínua foi o mesmo para ambos, empregando-se ao eletrodo uma velocidade de 400 rpm.

As curvas de polarização anódicas e catódicas foram traçadas potenciostaticamente, a partir do potencial de corrosão.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em função do tempo, sempre no potencial de corrosão, em regime potencioestático, numa faixa de frequência de 40 KHz a 1 mHz.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

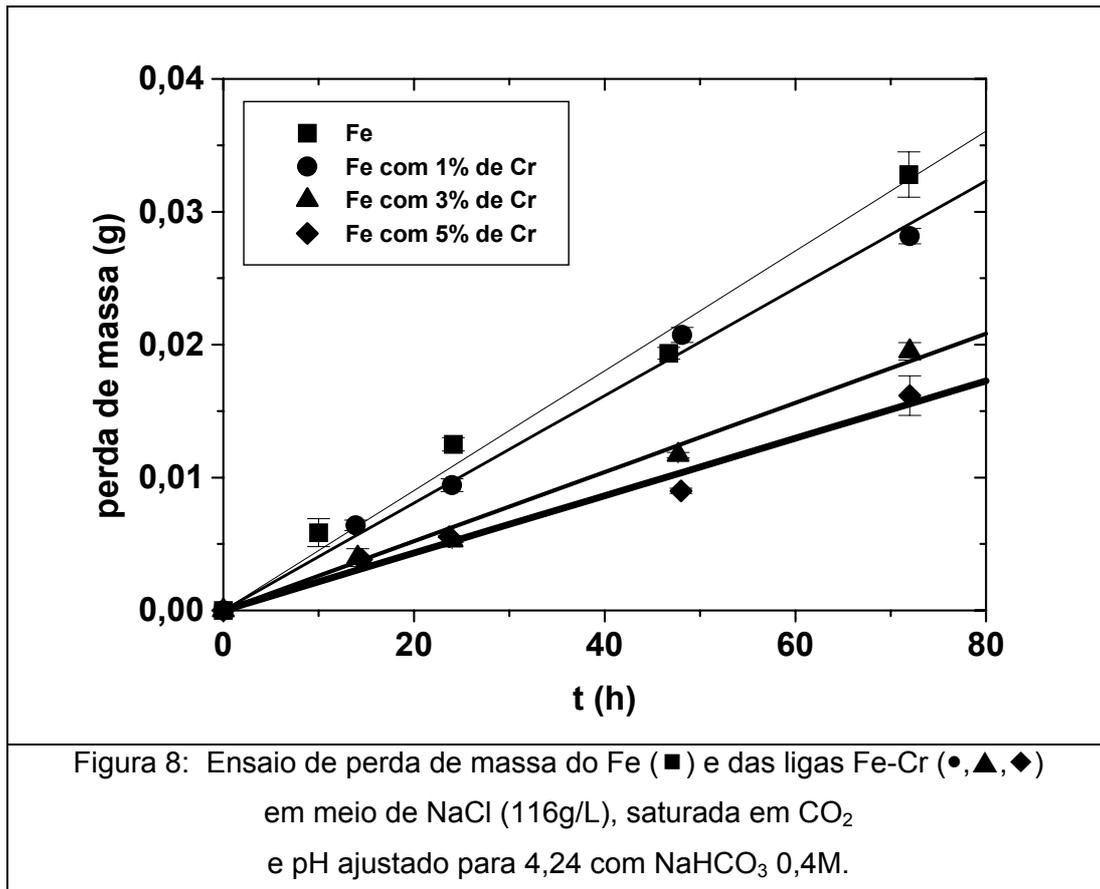
#### 5.1.1. SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO

##### 5.1.1.1. EFEITO DO MATERIAL

➤ **pH = 4,24:**

A figura 8 apresenta a perda de massa para os quatro materiais estudados em pH = 4,24, onde pode ser visto um comportamento linear com o tempo. Além disso, observamos que, nas condições do ensaio, o aumento no teor de cromo leva a uma diminuição da taxa de corrosão. Esta diminuição é bastante acentuada ao passarmos da liga com 1% de Cr para a liga com 3% de Cr. O ferro e a liga com 1% de Cr apresentam taxa muito semelhantes, enquanto que na liga com 5% de Cr a taxa é próxima daquela com 3% de Cr.

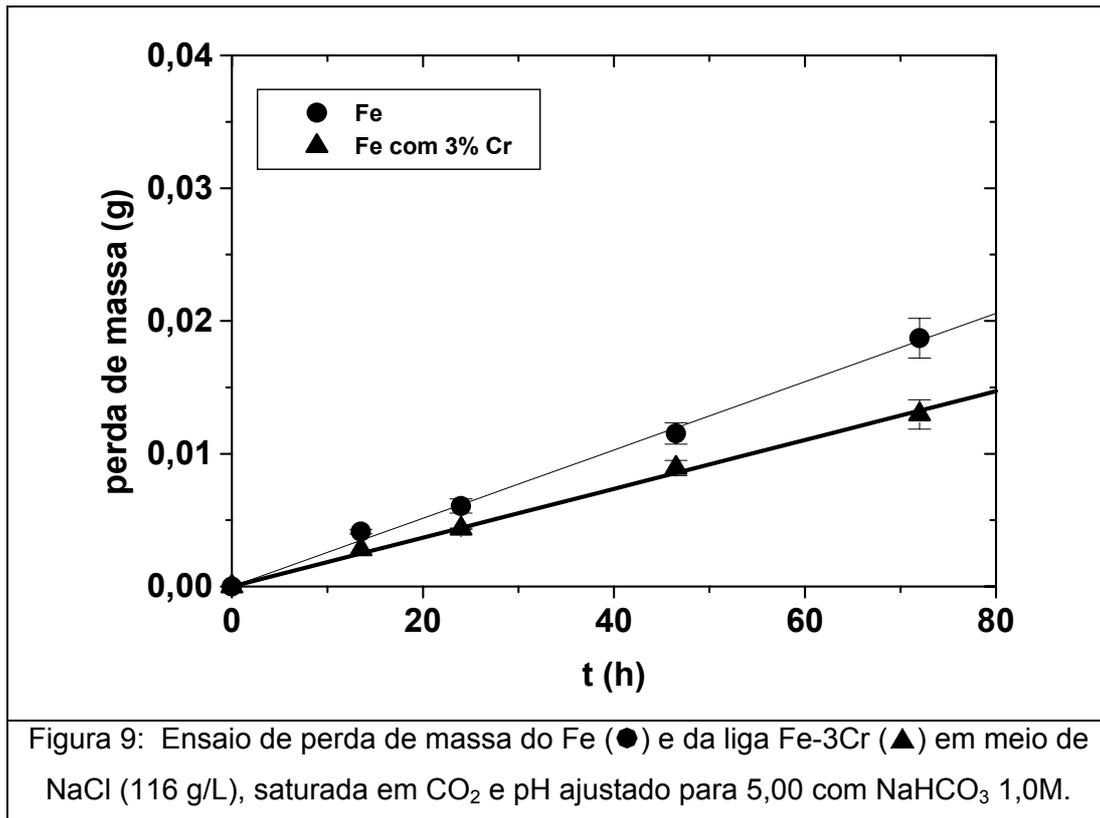
Os coeficientes angulares das retas obtidas permitiram estimar as respectivas taxas. Para o ferro temos *0,898 mm/ano*, Fe-1Cr *0,843 mm/ano*, Fe-3Cr *0,596 mm/ano* e Fe-5Cr *0,483 mm/ano*. A partir destes dados, devido às similaridades apresentadas, os ensaios para avaliar o efeito do pH e do acetato foram realizados apenas com o ferro e com a liga com teor de 3% de Cr.



➤ **pH = 5,00:**

O resultado obtido no ensaio de perda de massa em pH = 5,00 é mostrado na figura 9. Notamos que, novamente, a taxa de corrosão apresenta um comportamento linear com o tempo. Além disso, observamos que neste pH a diferença entre o ferro e a liga Fe-3Cr não é tão acentuada, o que indica que o efeito do cromo em baixos teores na liga depende enormemente do pH.

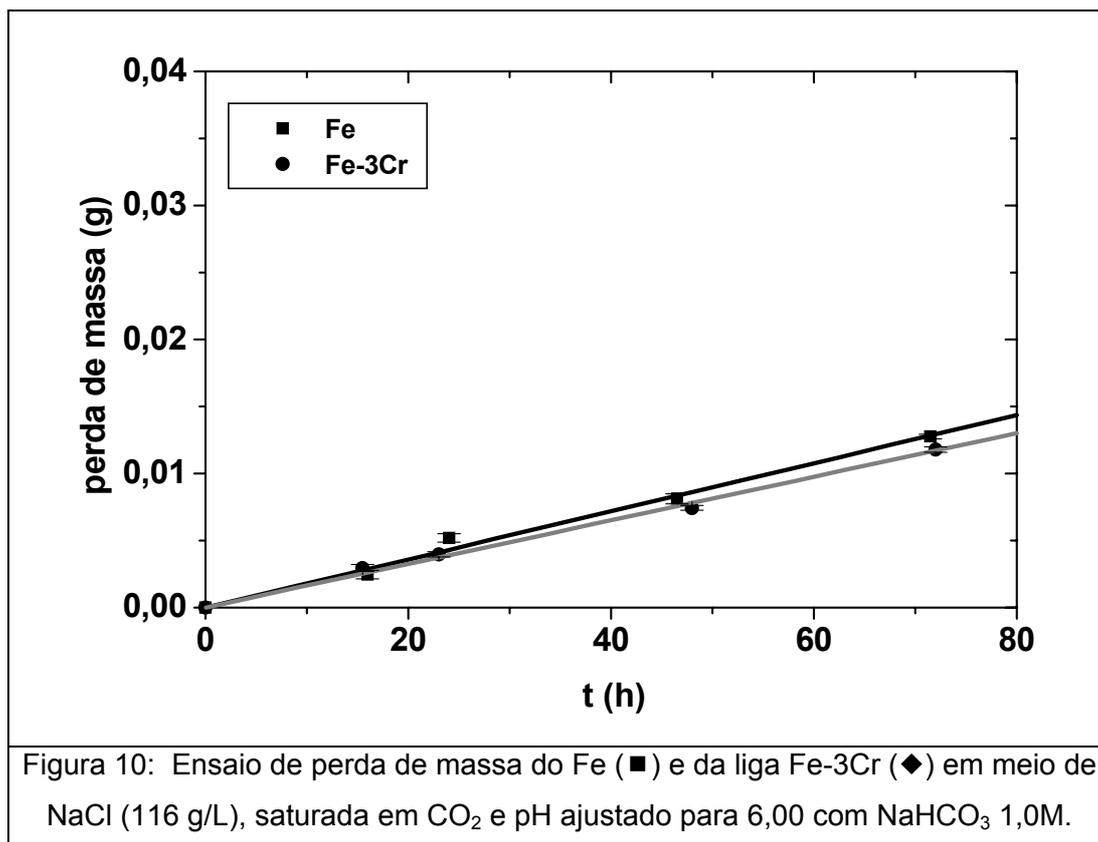
Os coeficientes angulares das retas obtidas permitiram estimar as taxas de corrosão. Para o ferro esta é de *0,521 mm/ano* e para a liga Fe-3Cr é *0,395 mm/ano*.



➤ **pH = 6,00:**

Podemos observar na figura 10 que o resultado obtido no ensaio de perda de massa, em pH = 6,00, foi similar àqueles observados em pH 4,24 e 5,00. Contudo, notamos que apesar de apresentar um comportamento linear com o tempo, a diferença entre o Fe e a liga Fe-3Cr torna-se ainda menos acentuada e conseqüentemente notamos que a taxa de corrosão destes materiais tornam-se muito próximas.

As taxas de corrosão para o Fe e para a liga Fe-3Cr obtidas a partir dos coeficientes angulares das retas foram de *0,354 mm/ano* e de *0,342 mm/ano*, respectivamente.



#### 5.1.1.2. EFEITO DO pH:

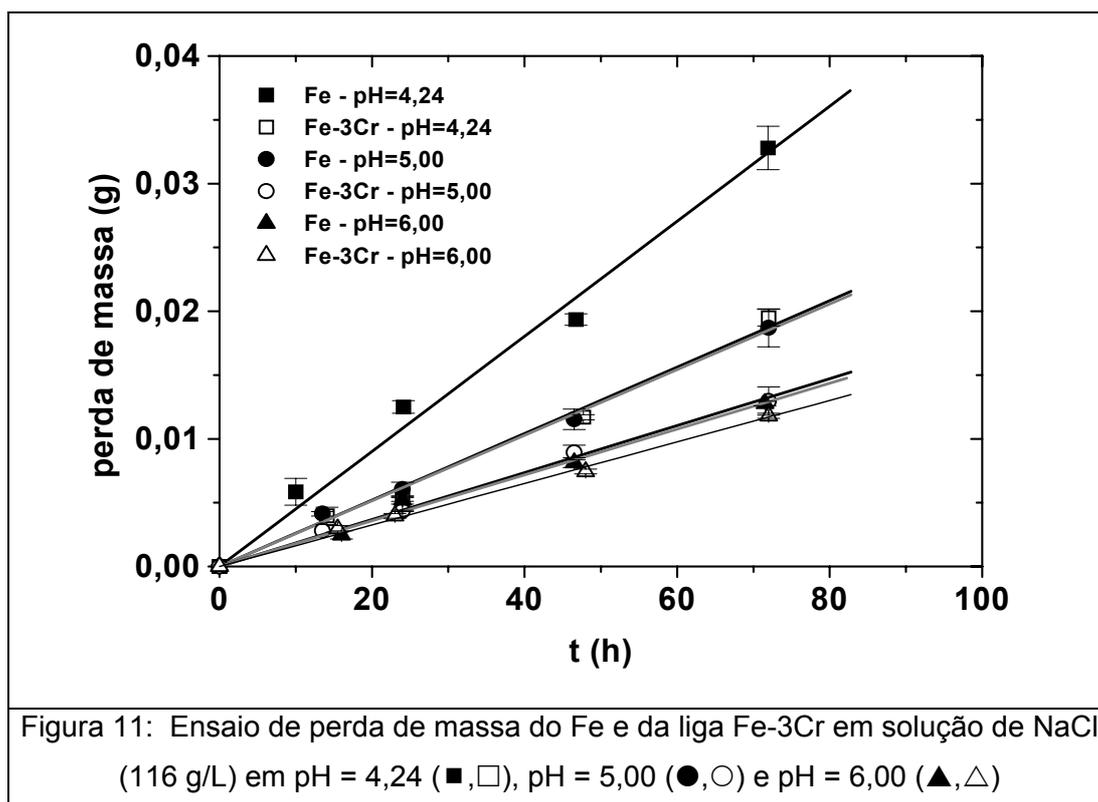
Em todos os pHs, nas condições estudadas, pode ser observado que a taxa de corrosão do Fe é maior do que a da liga Fe-3Cr, o que comprova as características protetoras do cromo. Estudos anteriores [1,5,16,29] mostraram comportamento semelhante, entretanto sem verificar o aspecto linear que era evidente.

A influência do pH no ensaio de perda de massa mostrou-se significativa, indicando que quanto menor a acidez do meio, ou seja maior pH, menor a taxa de corrosão tanto para o Fe quanto para a liga Fe-3Cr. Estes resultados estão de acordo com o que foi verificado por LOPÉZ *et al* [2] e MORAES *et al* [10]. Entretanto, podemos observar na figura 11, que a diferença entre estes materiais torna-se menos acentuada com o aumento do pH.

Como apresentado na motivação do nosso trabalho, para melhorar o custo/benefício dos dutos de petróleo, uma possibilidade seria utilizar aços ligados com baixos teores de cromo. Com efeito, estes aços poderiam apresentar uma menor taxa de corrosão e seus respectivos custos não seriam tão elevados como o aço inoxidável, por exemplo. Neste sentido, o aço com 3Cr pode ser um candidato, entretanto, há que se ressaltar a influência marcante do pH da solução.

Em meios levemente ácidos ( $\text{pH} \cong 4$ ) o incremento da resistência à corrosão oferecida pela adição de 3% de Cr é significativo, fato que poderia justificar sua utilização. Entretanto, conforme visto, para  $\text{pH}$  próximo da neutralidade ( $\text{pH} \cong 6$ ) tanto o ferro como a liga Fe-3Cr apresentaria os mesmos resultados.

Um fato extremamente interessante a ser destacado é que a reta obtida para o ensaio da liga Fe-3Cr em  $\text{pH}$  4,24 coincide exatamente com aquela obtida pelo Fe em  $\text{pH}$  5, bem como a reta do Fe-3Cr em  $\text{pH}$  5 com a do Fe em  $\text{pH}$  6. Este tipo de comportamento esta de acordo com o verificado por MATTOS *et al* [40], onde os autores constataram que o percentual de cromo no aço atua exatamente como o  $\text{pH}$ . Isto é, o comportamento de um aço com baixo teor de cromo em um dado  $\text{pH}$  é idêntico ao de um aço com maior teor de cromo em  $\text{pH}$  mais ácido. Por exemplo, MATTOS *et al* [40] mostraram que em meio de sulfato o comportamento do ferro em  $\text{pH} = 5$  é praticamente idêntico ao Fe-5Cr em  $\text{pH} = 3$  e, por sua vez, idêntico ao Fe-7Cr em  $\text{pH} = 0$ . Nossos resultados confirmam este efeito do cromo versus  $\text{pH}$ .



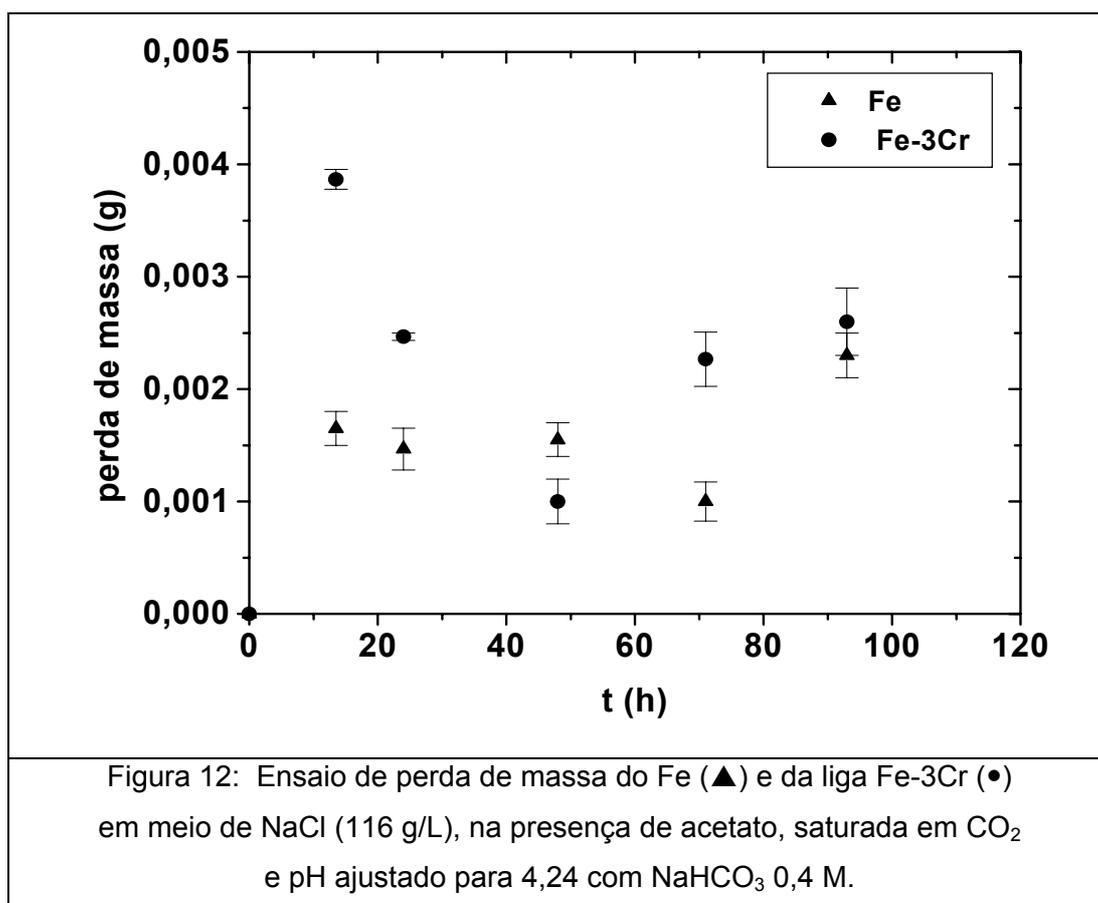
### 5.1.2. SOLUÇÕES COM ACETATO:

O acetato pode estar presente nas águas encontradas nos processos de produção de petróleo e conhecer seu efeito é interessante.

### 5.1.2.1. EFEITO DO MATERIAL:

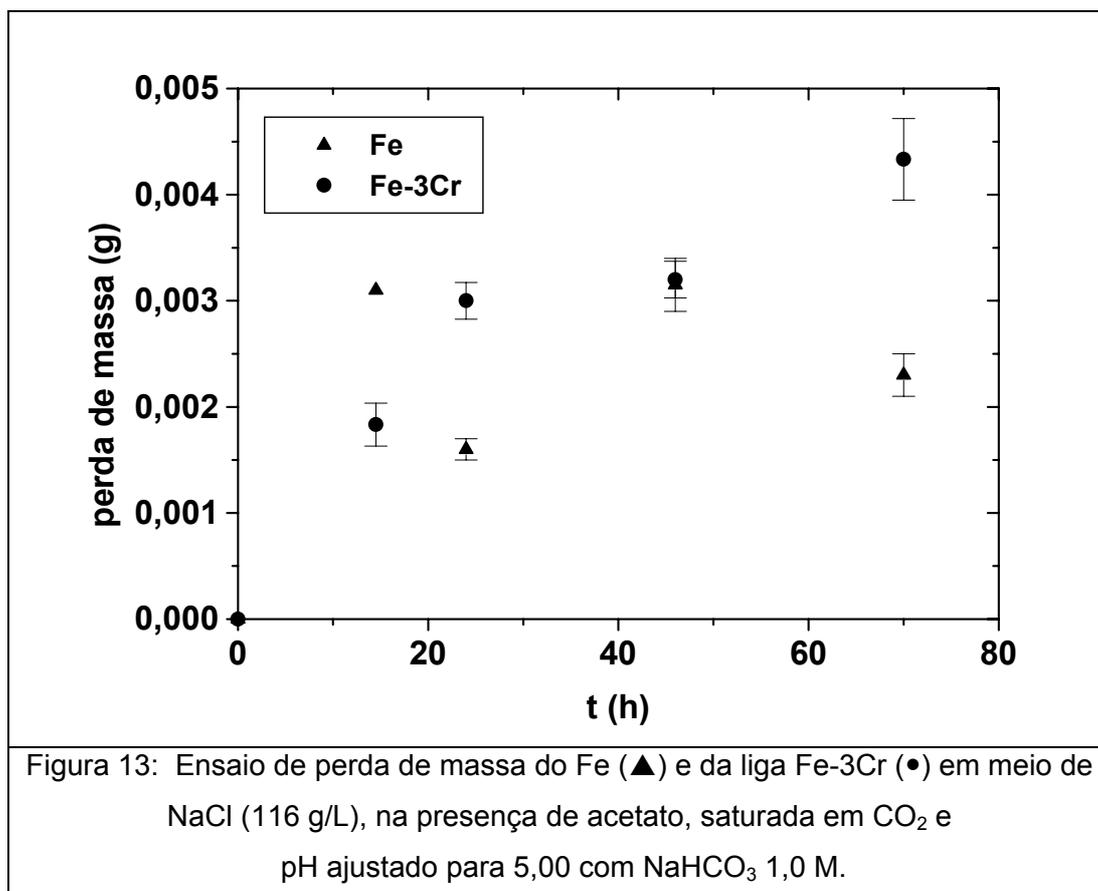
#### ➤ pH 4,24

O ensaio de perda de massa realizado com solução de 116 g/L de NaCl com  $\text{H}_3\text{CCOONa}$  e quantidade de  $\text{NaHCO}_3$  similar àquela utilizada nos ensaios anteriores levou a resultados diferentes daqueles conduzidos na ausência de acetato. Segundo a figura 12, a perda de massa em função do tempo não é linear. Para o Fe verificamos que esta é praticamente constante até 48 horas de imersão, depois diminui e volta a aumentar para um tempo de 96 horas. Entretanto a liga Fe-3Cr começa a se corroer de forma mais significativa para pequenos tempos de imersão, mas apresenta um comportamento praticamente constante para tempos de ensaio de 24, 72 e 96 h. É interessante notar que o valor atingido com a liga Fe-3Cr é superior àquele apresentado pelo Fe puro. Neste caso, aparentemente o acetato aceleraria a dissolução da liga com Cr.



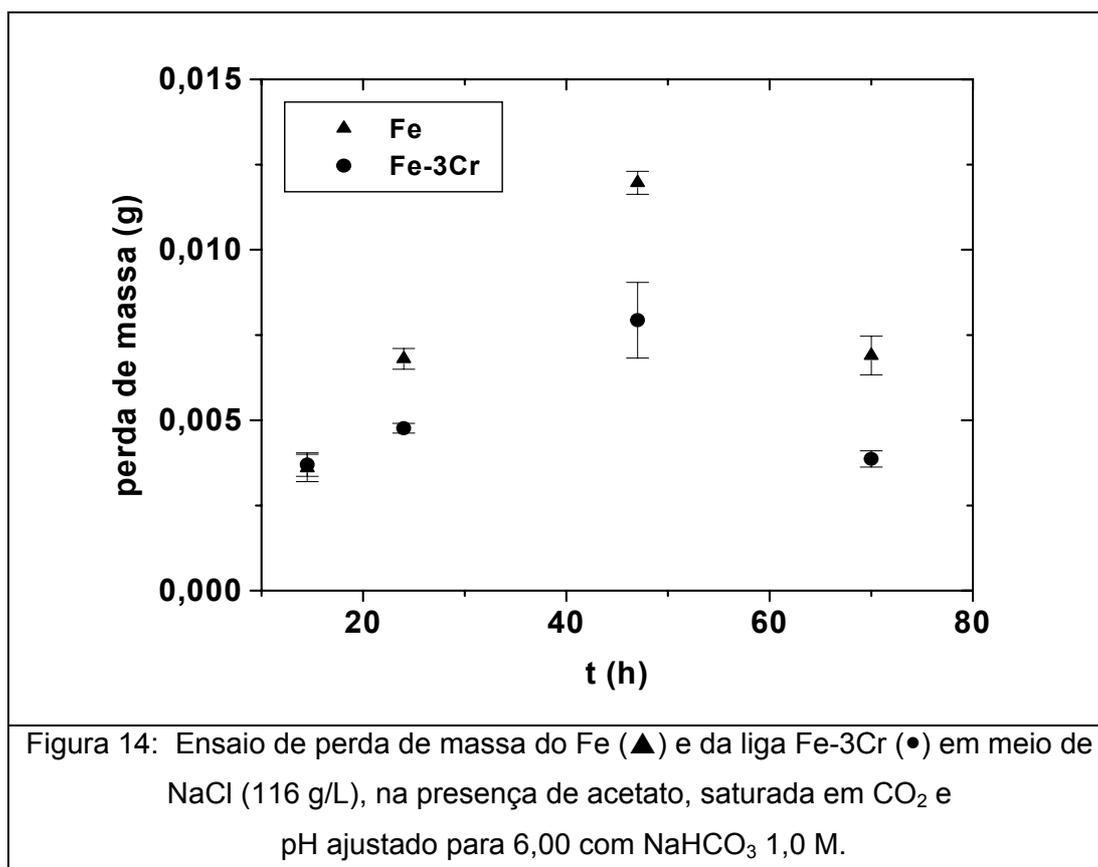
➤ pH 5,00

Em pH 5,00 os resultados obtidos no ensaio de perda de massa também apresentaram uma variação, porém esta não foi da mesma forma que aquela observada em pH 4,24. Na figura 13, pH = 5, o Fe apresentou uma variação na perda de massa entre 0,0015 e 0,0034 g. Com a liga Fe-3Cr observamos que a perda de massa aumentou, ficando praticamente constante e voltando a aumentar para tempos maiores. Estes dados podem indicar que em meio de acetato pode ocorrer a formação de um filme protetor, mas este não é estável ou é pouco aderente nas condições do ensaio, levando a aumentos e diminuições na perda de massa com o tempo. A análise da perda de massa para os dois materiais não permite uma conclusão direta, uma vez que a variação destes não é constante ao longo do tempo. Fica difícil especificar taxas de corrosão na forma de mm/ano se não há uma lei linear claramente definida. O que parece evidente até o momento é que o efeito benéfico detectado pela adição de 3Cr ao ferro desaparece na presença de acetato, pelo menos nos pHs levemente ácidos ( $\cong 4$  e 5).



### ➤ pH 6,00

Na figura 14 ambos os materiais apresentam um comportamento onde a corrosão aumenta, passa por um máximo e diminui. Neste caso parece que o acetato passivaria os dois materiais neste pH para tempos elevados. É interessante observar que ao nos aproximarmos da neutralidade,  $\text{pH} \cong 6$ , o efeito da adição de cromo volta a ser benéfico, diminuindo a corrosão do material.



#### 5.1.2.2. EFEITO DO pH

O papel do acetato depende do pH, isto ficou claro nos resultados vistos até aqui. Este fato não chega a ser surpreendente, visto que o ácido acético é um ácido fraco e sua dissociação depende fortemente do pH, sendo que seu pK é da ordem de 4,76.

Ao longo do tempo de imersão a perda de massa não é constante apresentando variações (figuras 15 e 16). Fica, portanto, difícil evidenciar o papel do acetato nos tempos utilizados neste trabalho. Talvez em tempos maiores as variações detectadas possam ser estabilizadas. Entretanto, há que se criticar a literatura que trabalha com

tempos extremamente curtos (24, 48 horas) e propõe um efeito cinético para o acetato estimado, inclusive, a corrosão em mm/ano.

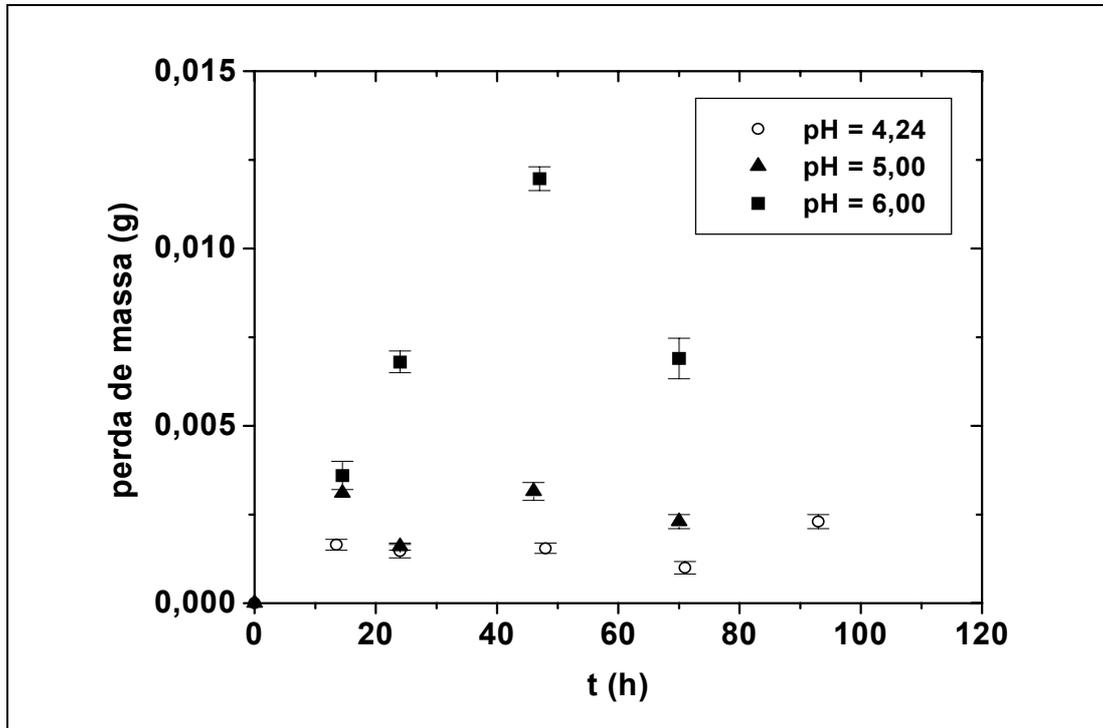


Figura 15: Ensaio de perda de massa do Fe em solução de NaCl (116 g/L), na presença de acetato, em pH = 4,24 (○), pH = 5,00 (▲) e pH = 6,00 (■)

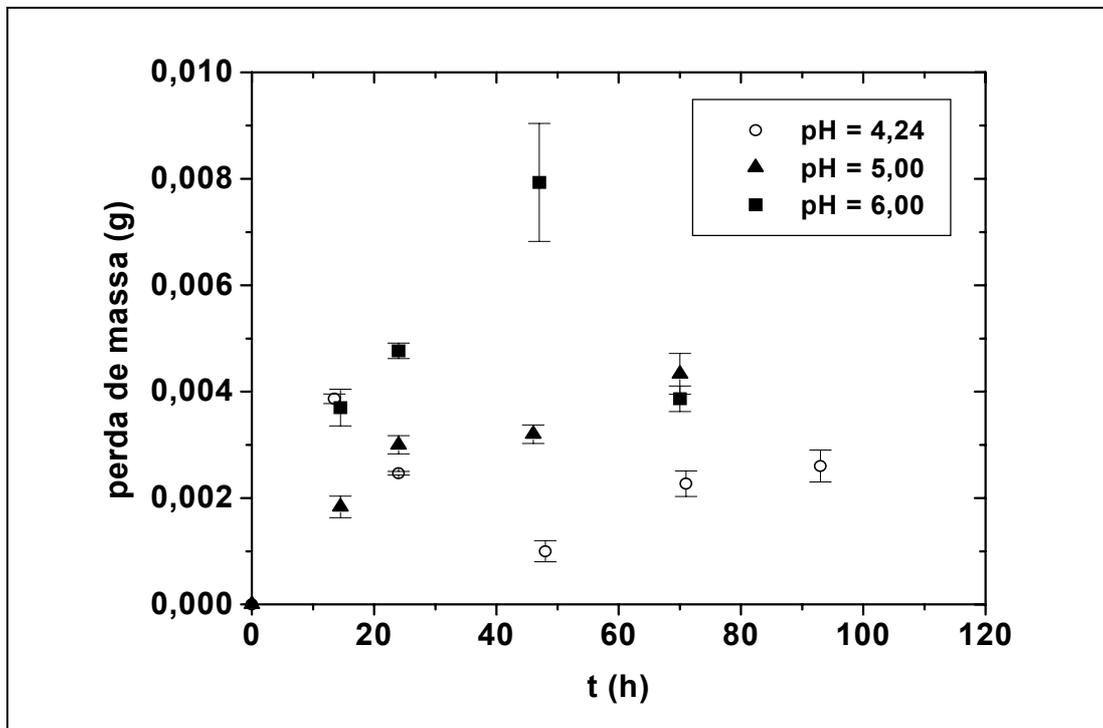


Figura 16: Ensaio de perda de massa da liga Fe-3Cr em solução de NaCl (116 g/L), na presença de acetato, em pH = 4,24 (○), pH = 5,00 (▲) e pH = 6,00 (■)

## 5.2. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

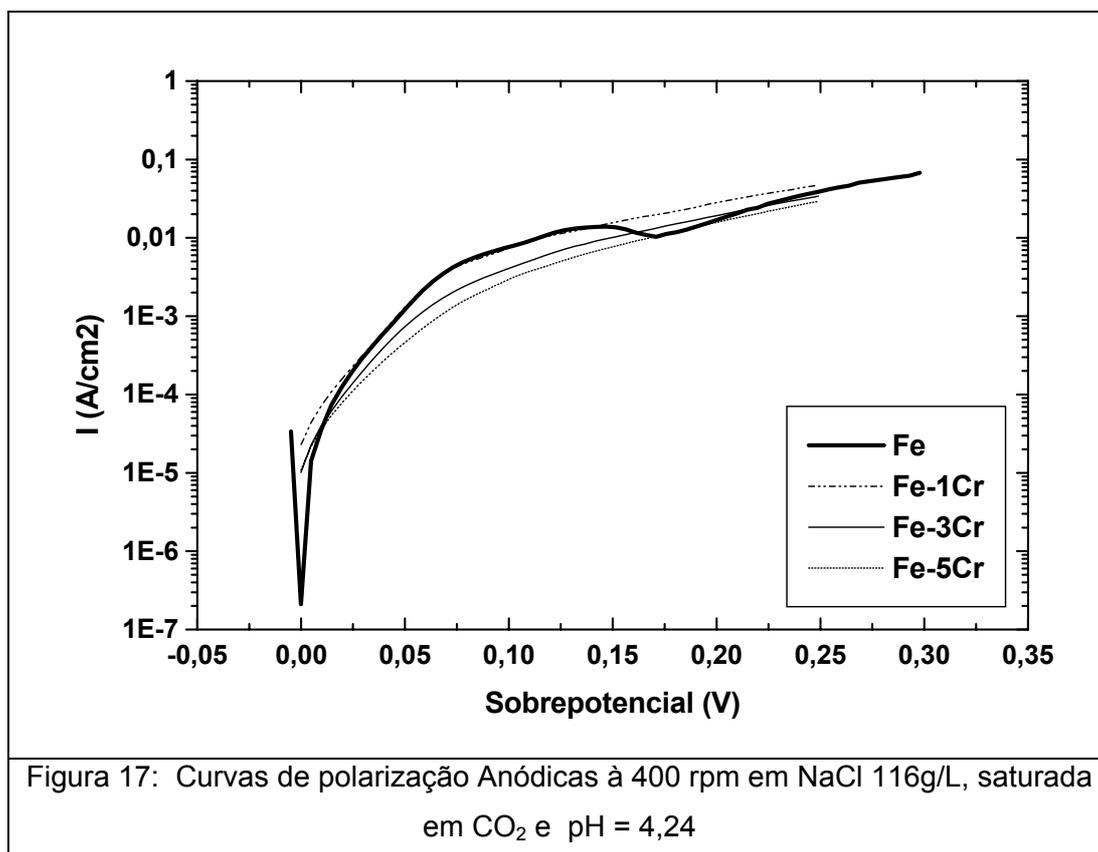
### 5.2.1. SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO

#### 5.2.1.1. EFEITO DO MATERIAL

➤ pH = 4,24:

As figuras 17 e 18 apresentam as curvas de polarização anódica e catódica dos materiais analisados em meio saturado de CO<sub>2</sub> a 400 rpm.

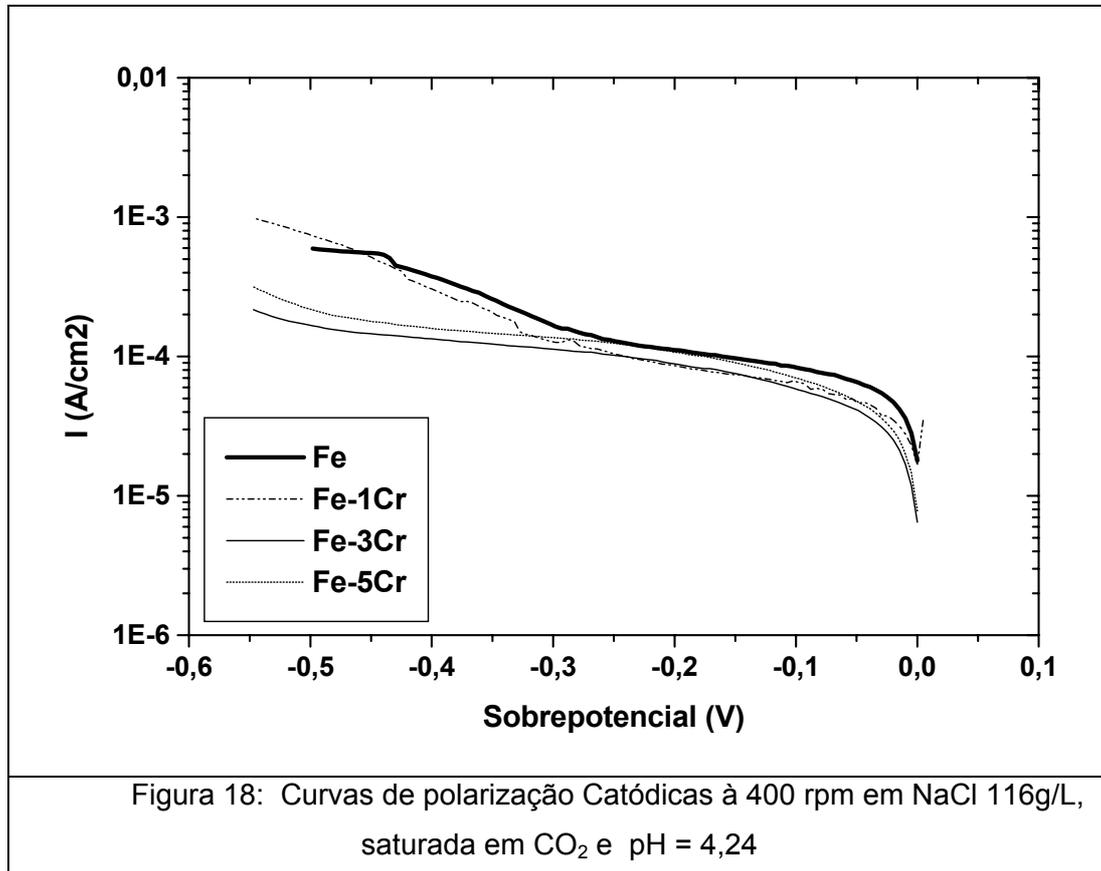
Na polarização anódica observamos que para um mesmo sobrepotencial a densidade de corrente diminui com o aumento do teor de cromo, evidenciando o efeito protetor deste.



As polarizações catódicas também mostraram este comportamento, com exceção da liga Fe-5Cr que apresentou uma densidade de corrente maior que as ligas com 1 e 3% de cromo. O comportamento em pH 4,24 confirma os resultados de perda de massa onde o comportamento das ligas foi sempre superior ao do ferro. O desempenho catódico da liga 5Cr apresentando uma certa inibição do processo, não

chega a afetar o comportamento global da liga que ainda assim, talvez devido ao efeito anódico observado, apresenta maior perda de massa neste pH.

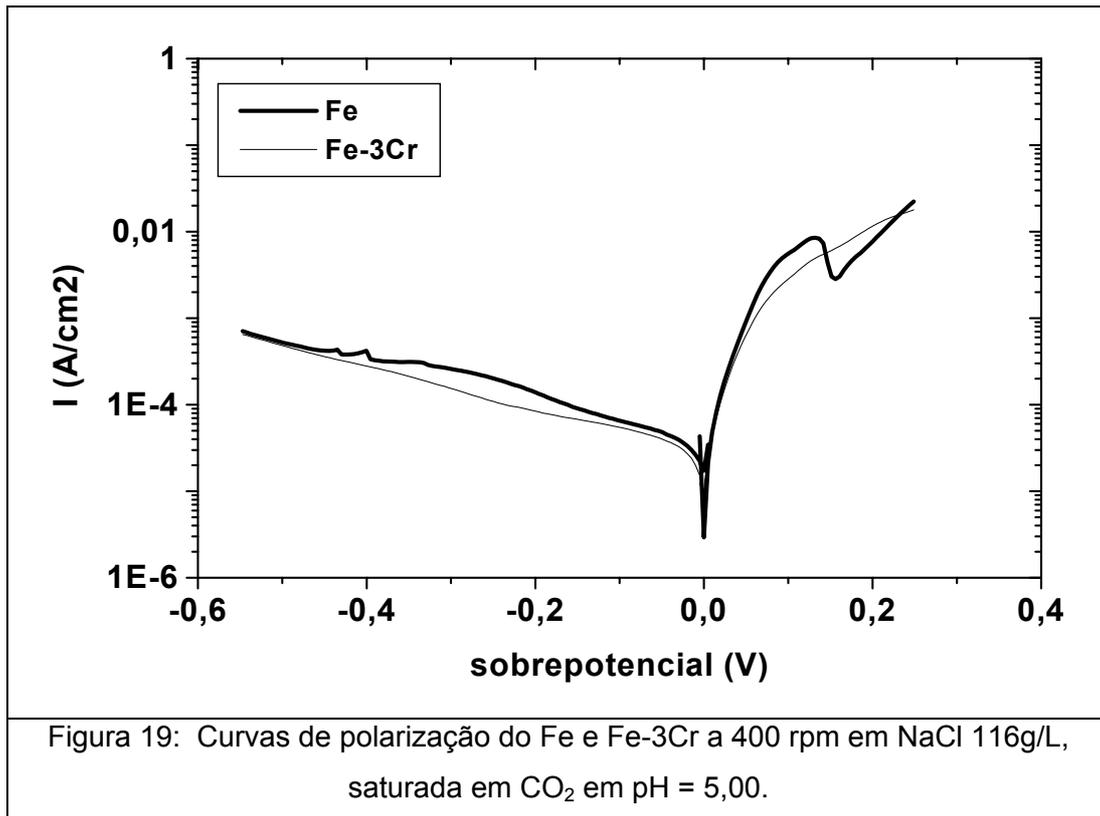
Os resultados obtidos em meio de  $\text{CO}_2$  estão de acordo com INABA *et al* [23], o qual também constataram que o aumento no teor de cromo diminui a taxa de corrosão.



#### ➤ pH = 5,00

As curvas de polarização anódica e catódica a 400 rpm (pH 5,00) dos materiais analisados em meio saturado de  $\text{CO}_2$  podem ser vistas na figura 19.

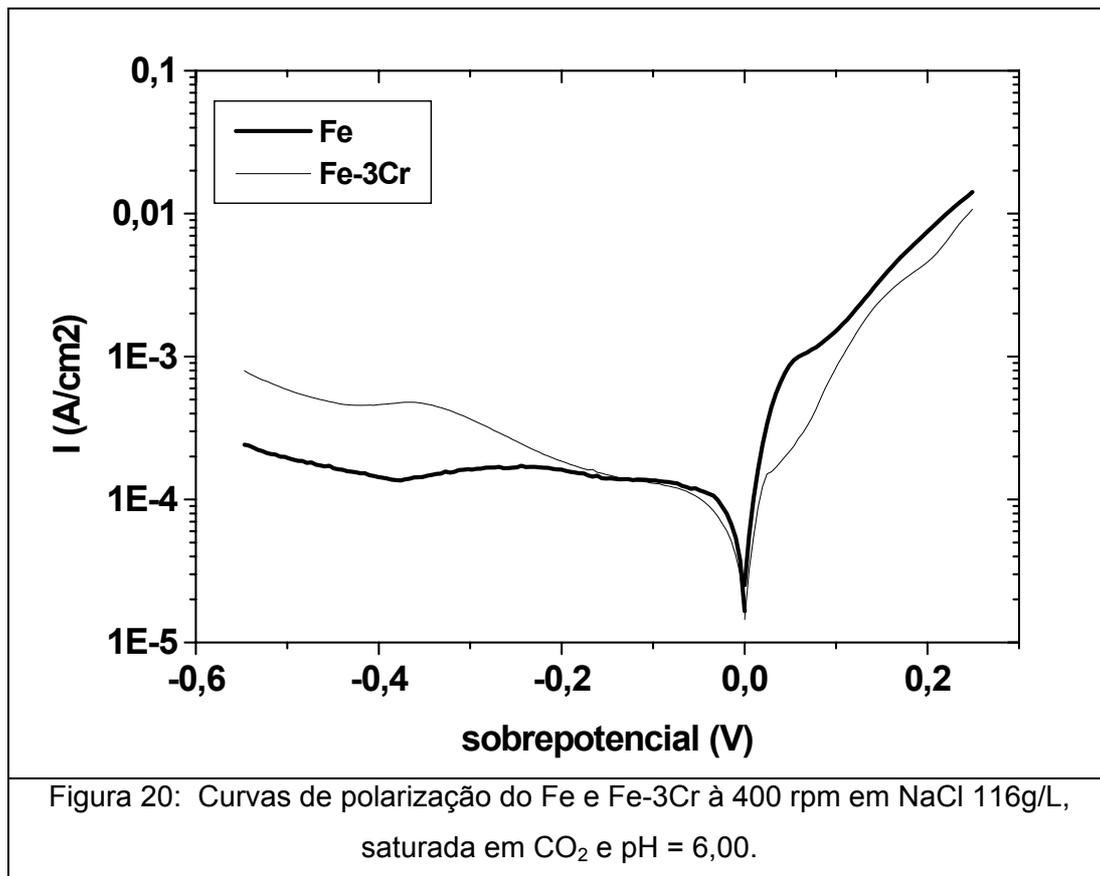
As curvas anódicas em meio de  $\text{CO}_2$  do Fe e da liga Fe-3Cr são praticamente idênticas, embora a curva catódica da liga 3Cr apresente correntes levemente menores que o Fe. Este resultado confirma que ao elevar o pH o papel do cromo como elemento de liga, que melhora a resistência à corrosão do ferro, começa a ficar atenuado.



➤ **pH 6:**

Na figura 20 o comportamento da liga Fe-3Cr, para baixas sobretensões, começa levemente inferior ao Fe, a partir de cerca de 50 mV catódicos há uma clara inversão passando a corrente catódica da liga a ser significativamente superior. Do lado anódico igualmente a partir de cerca de 50 mV a diferença entre o Fe e a liga Fe-3Cr aumenta significativamente.

Os resultados de polarização, embora somente tenham sido realizados com tempos curtos de imersão, mostram que o comportamento relativo das ligas Fe-3Cr depende fortemente do valor do pH, análogo ao que já tinha sido observado com as perdas de massa.



### 5.2.1.2. EFEITO DO MEIO

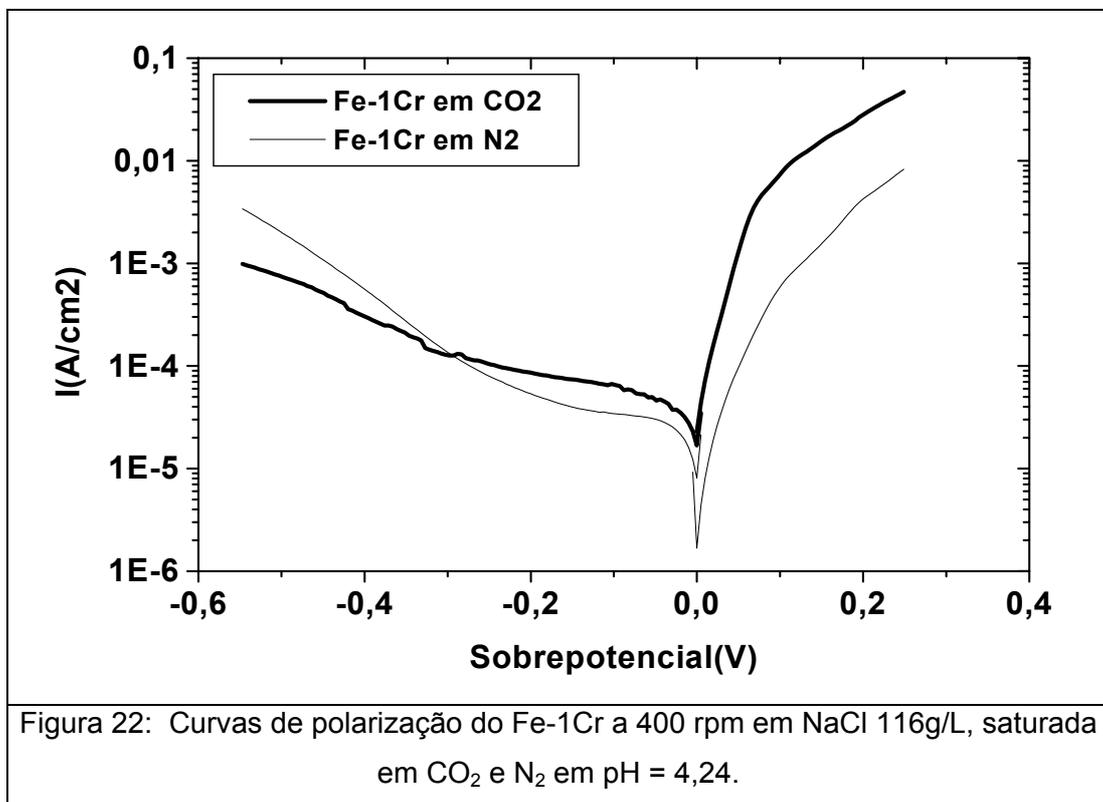
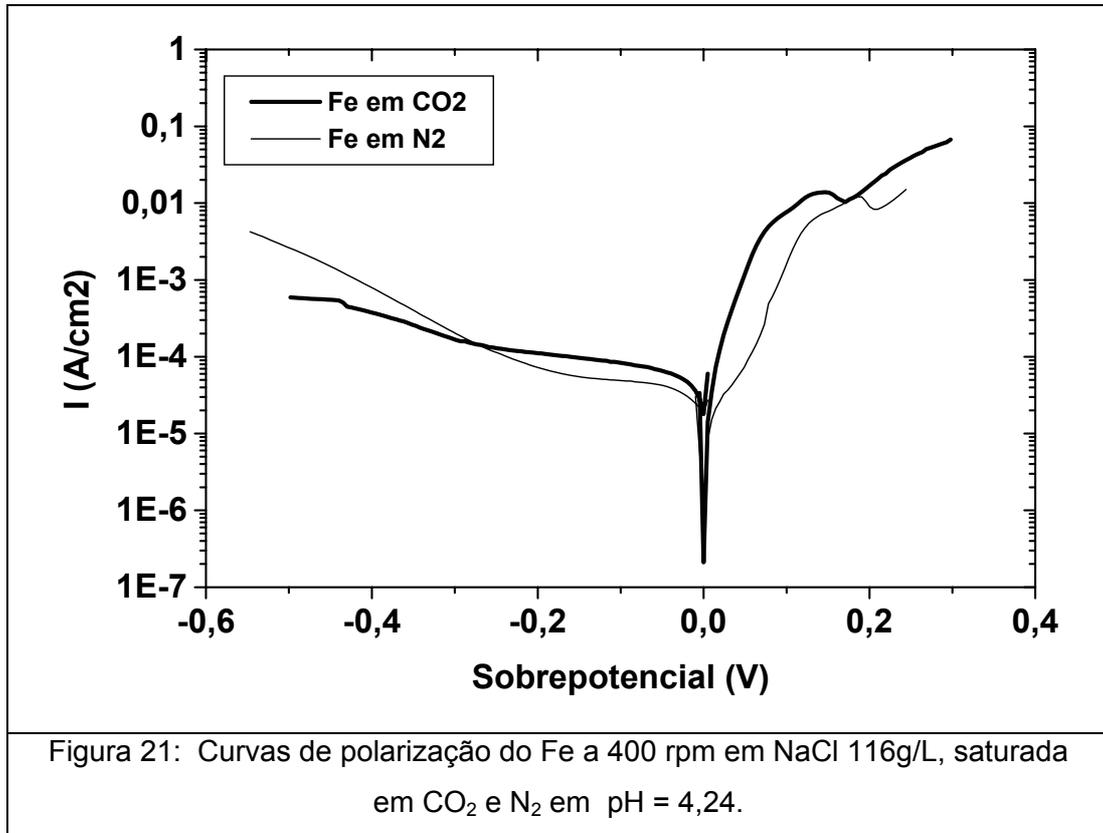
A avaliação do efeito do CO<sub>2</sub> foi analisada comparando-se os resultados obtidos neste meio com aqueles realizados com gás inerte, no caso, o N<sub>2</sub>.

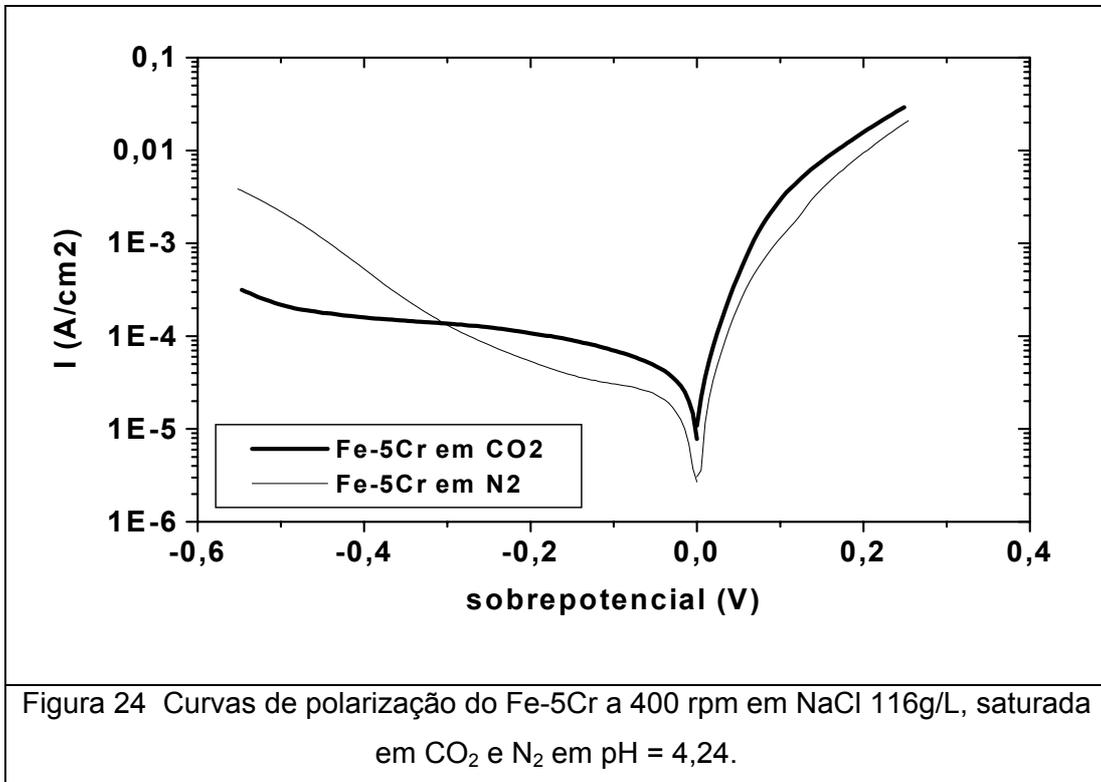
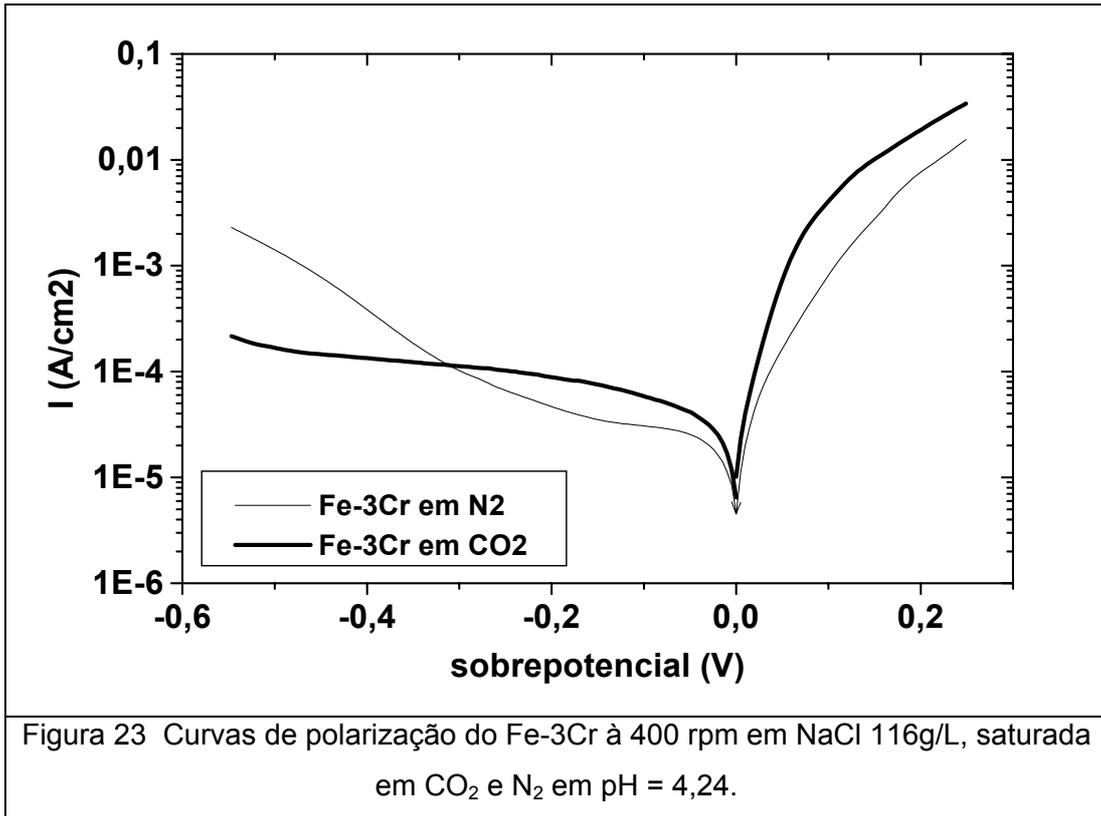
#### ➤ pH = 4,24:

O ferro puro bem como as ligas Fe-Cr estudadas apresentaram o mesmo comportamento frente à corrosão em ambos os meios estudados, de acordo com o mostrado nas figuras 21, 22, 23 e 24, tanto no que se refere ao formato das curvas como também pelo fato da corrosividade aumentar em meio de CO<sub>2</sub>, fato que ocasionou o deslocamento do potencial de corrosão (Fe: E<sub>N<sub>2</sub></sub> = -0,732 V para E<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -0,675 V; 1Cr: E<sub>N<sub>2</sub></sub> = -0,741 V para E<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -0,655 V; 3Cr: E<sub>N<sub>2</sub></sub> = -0,725 V para E<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -0,668 V; 5Cr: E<sub>N<sub>2</sub></sub> = -0,692 V para E<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -0,664 V).

Além disso, estes efeitos indicam que o papel do CO<sub>2</sub> influencia tanto as reações catódicas como as anódicas. Estes resultados estão de acordo com LINTER *et al* [9] e com CROLET *et al* [22] e também com aqueles obtidos por GRAY *et al* [12] para polarizações catódicas, uma vez que ele considerou que o CO<sub>2</sub> afeta apenas a

reação catódica, devido a uma reação catódica adicional, na qual o  $\text{CO}_2$  é hidratado e reduzido.





➤ pH= 5,00

Os resultados alcançados em pH 5 (figuras 25 e 26) foram similares àqueles obtidos em pH 4,24, mostrando que o CO<sub>2</sub> atua tanto no lado anódico com catódico.

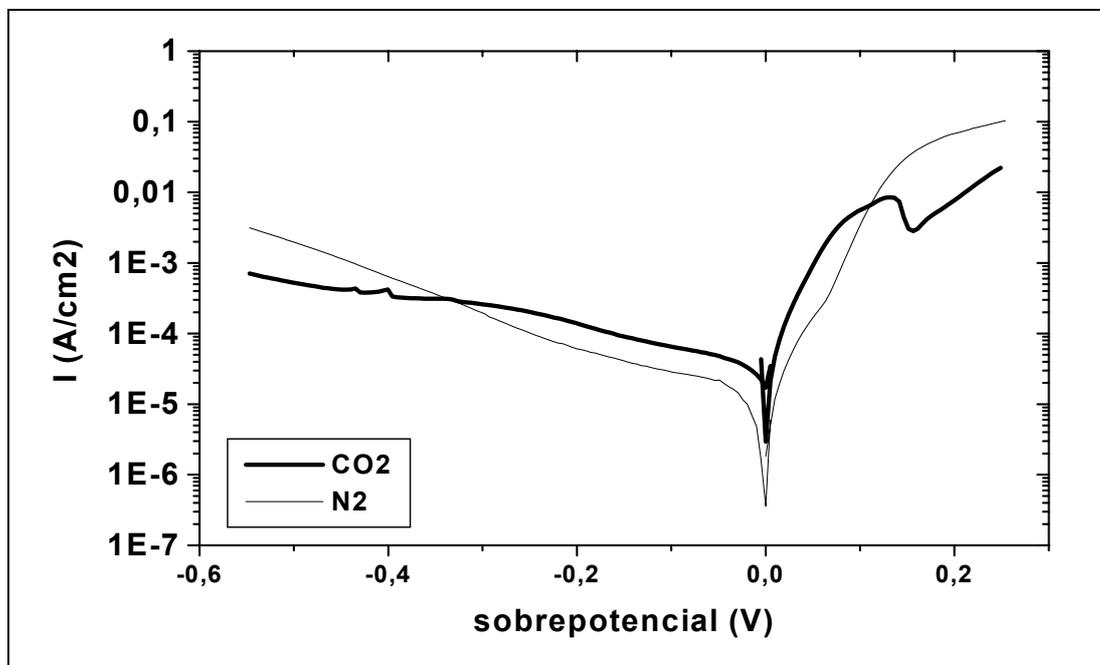


Figura 25: Curvas de Polarização do Fe a 400 rpm em NaCl 116g/L, saturada em CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em pH = 5,00.

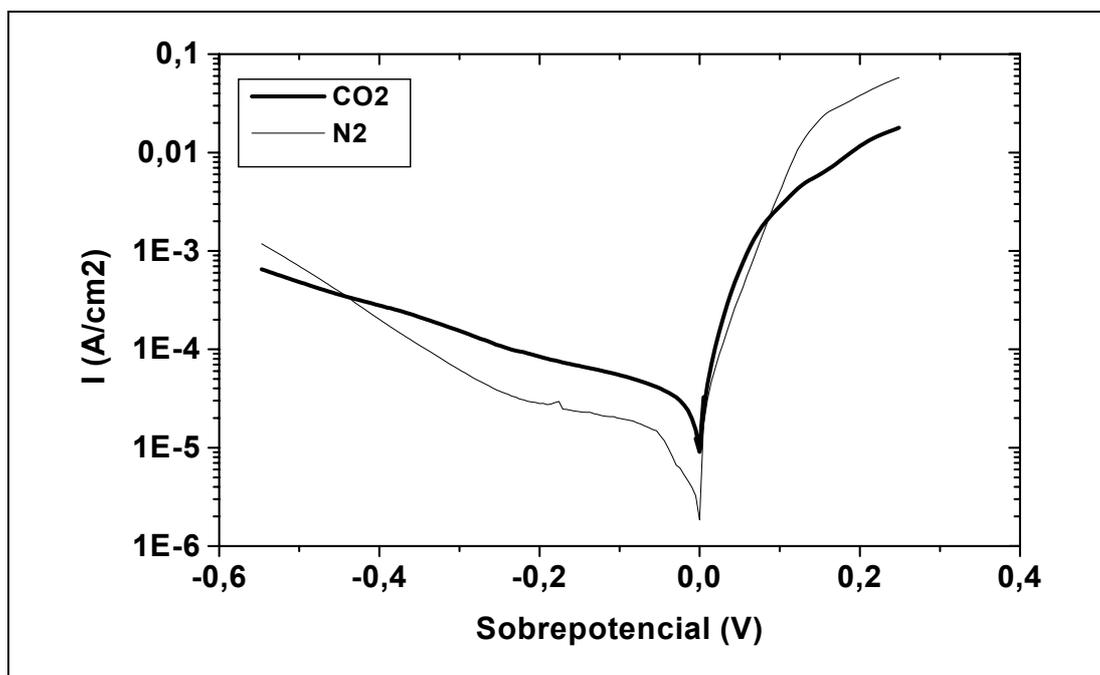
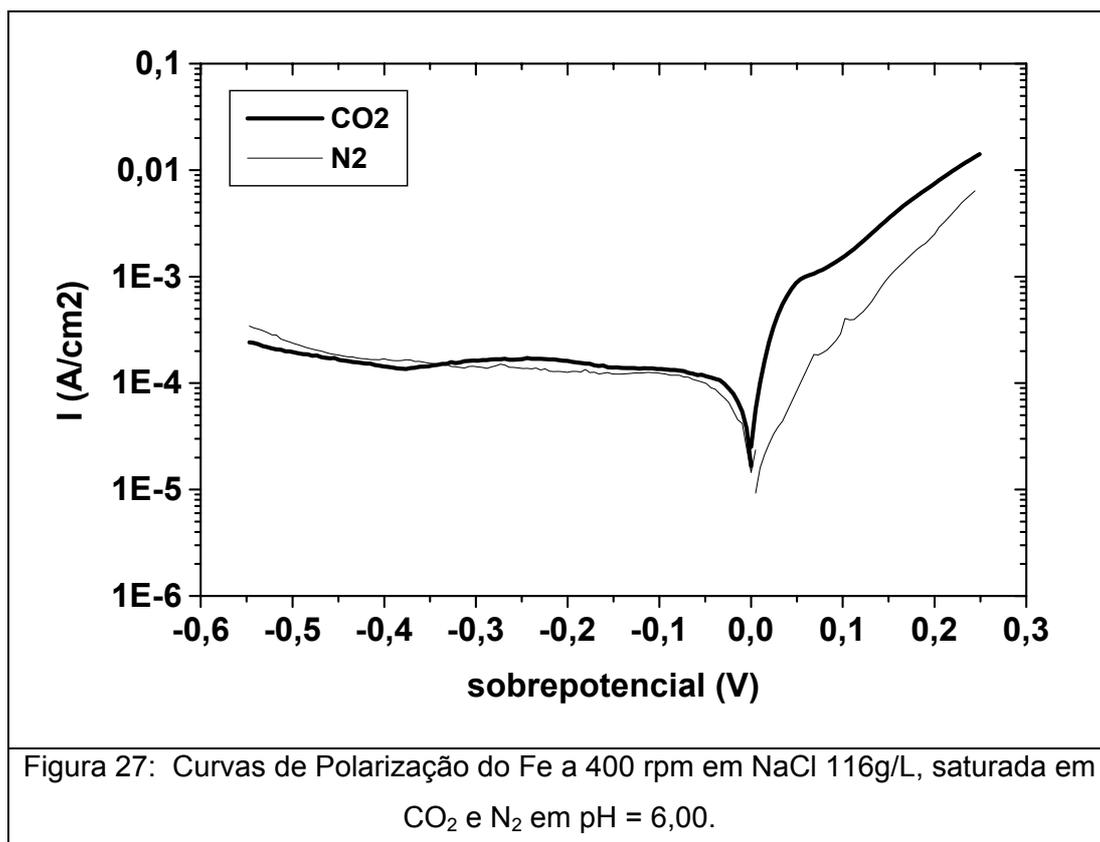
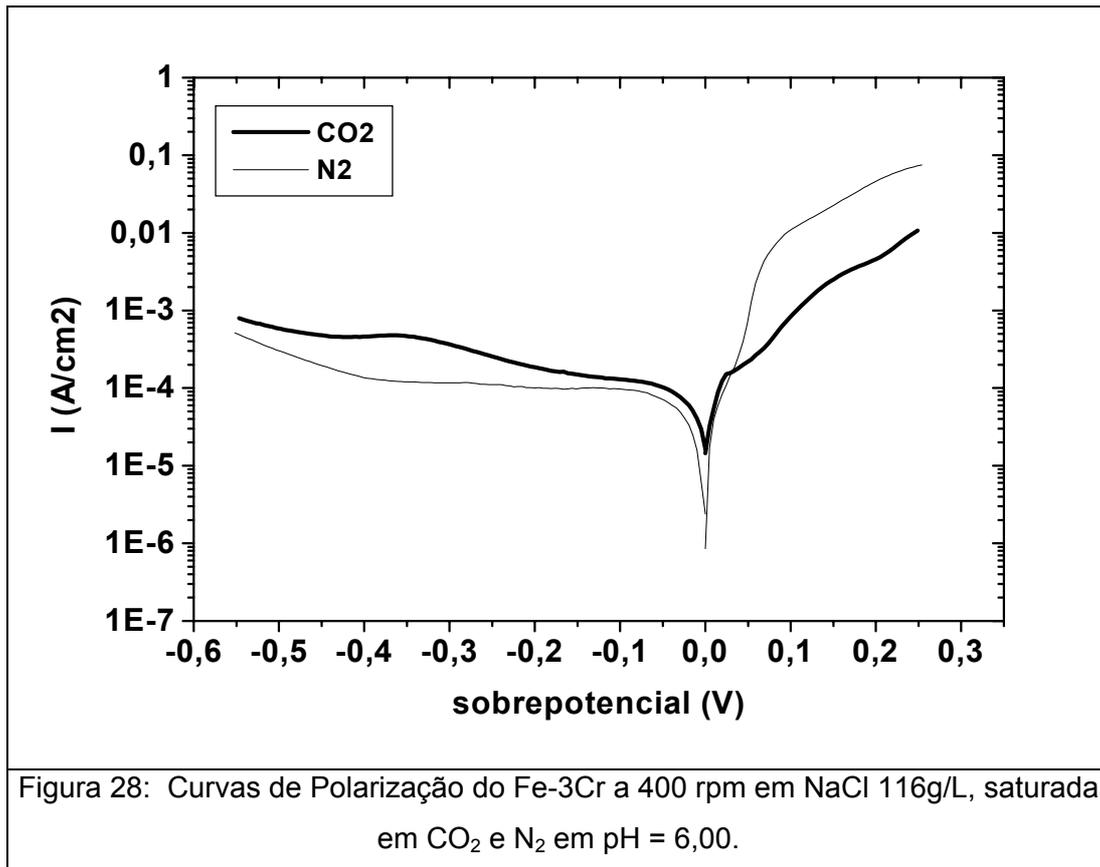


Figura 26: Curvas de Polarização do Fe-3Cr a 400 rpm em NaCl 116g/L, saturada em CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em pH = 5,00.

➤ pH = 6,00

Os resultados obtidos em pH 6 revelaram que apesar da curva catódica continuar sofrendo influencia do CO<sub>2</sub>, esta foi menos expressiva neste pH do que em meios mais ácidos, sendo que a liga Fe-3Cr apresentou uma diferença mais significativa do que o Fe. Neste pH também pode se evidenciado o efeito do CO<sub>2</sub> nas curvas anódicas, conforme mostrado nas figura 27 e 28.



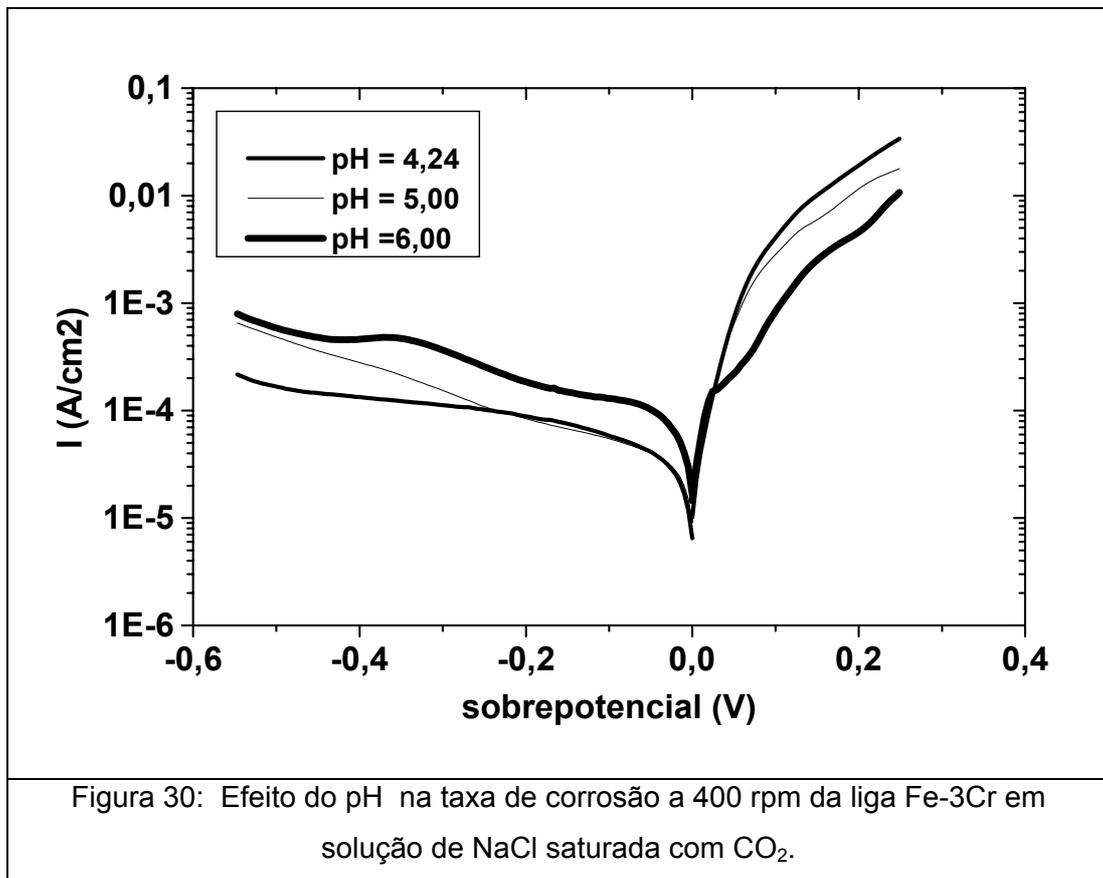
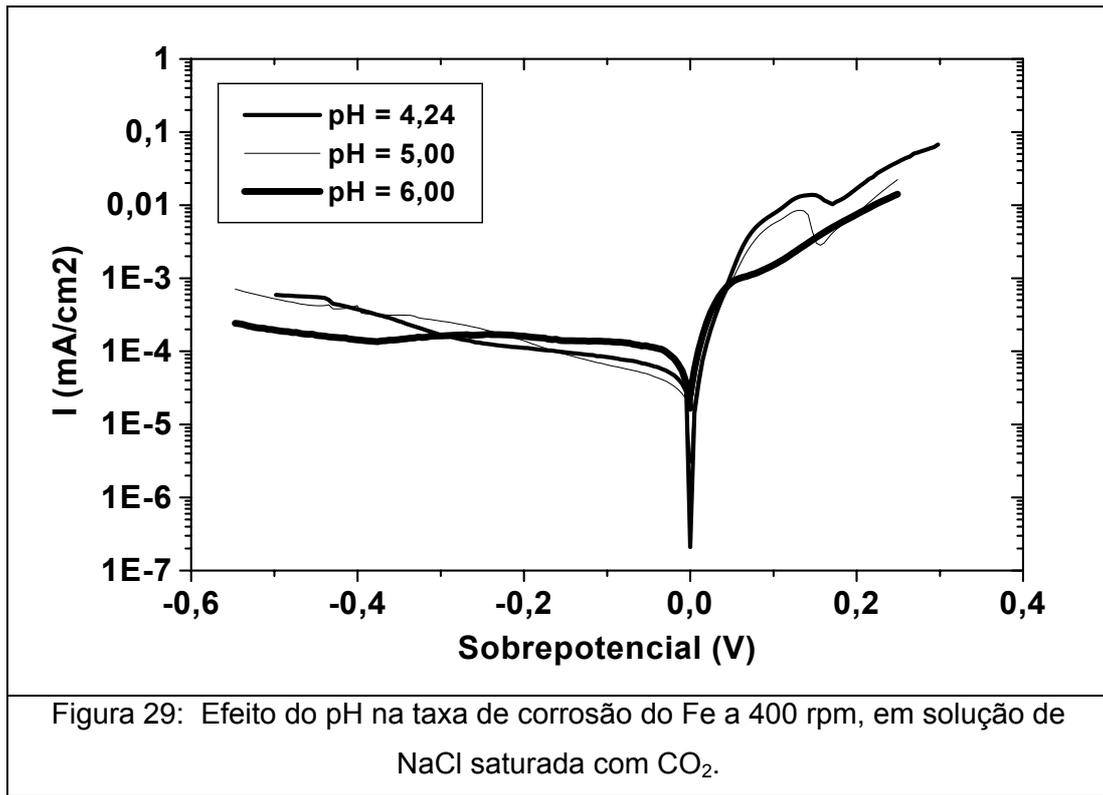


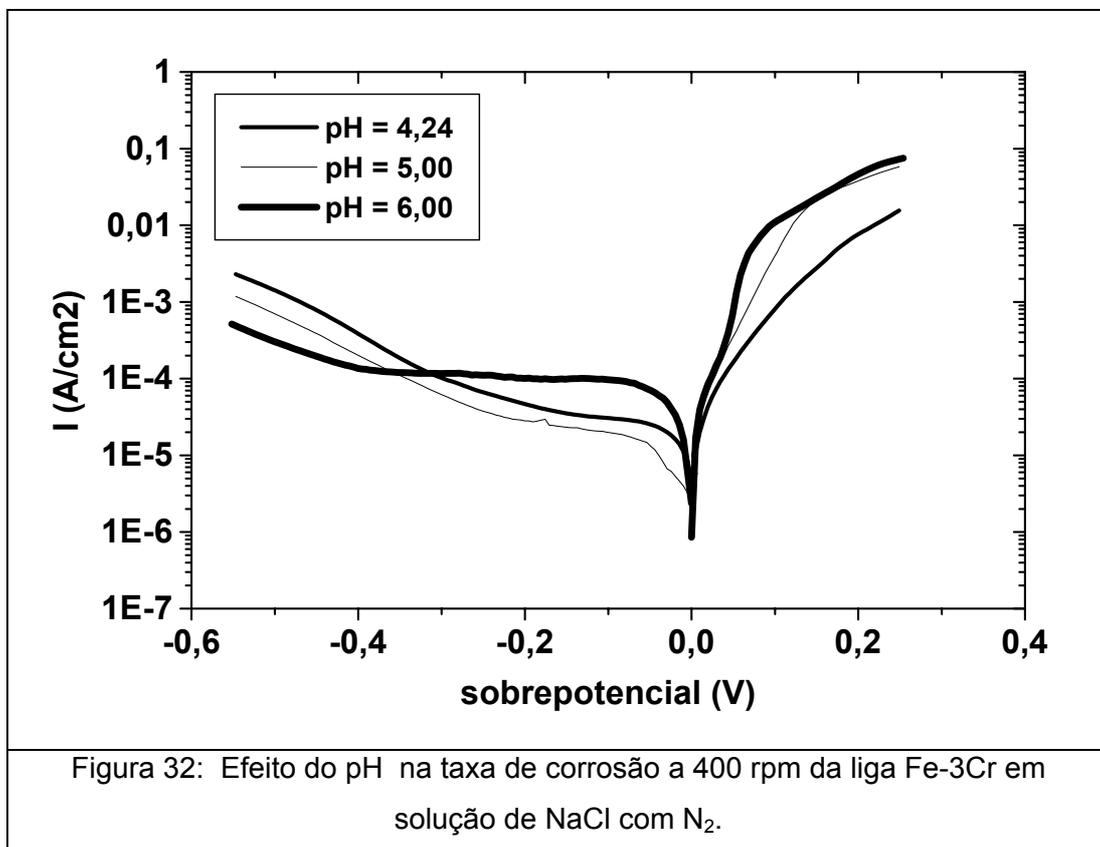
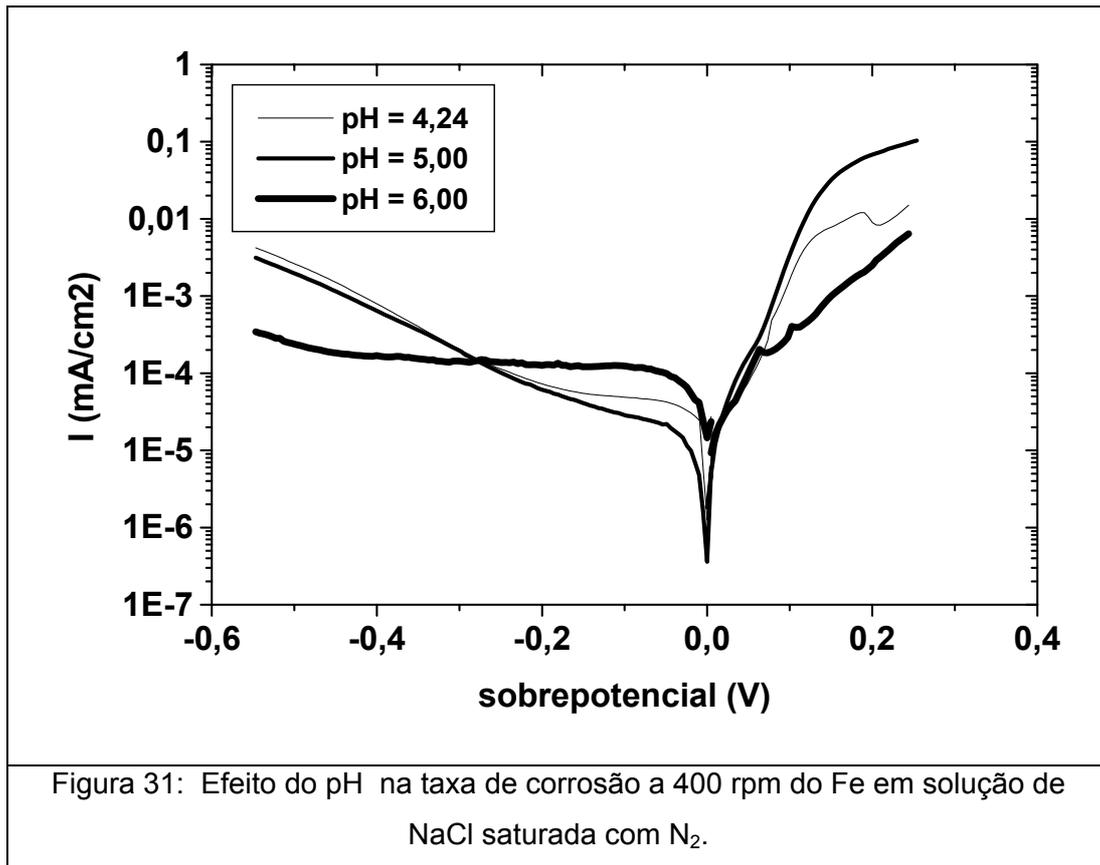
### 5.2.1.3. EFEITO DO pH

O efeito do pH sobre as curvas de polarização em meio de CO<sub>2</sub> para o Fe e para a liga Fe-3Cr foram bastante similares. Em pH 4,24 e 5,00 as curvas anódicas e catódicas de ambos os materiais foram semelhantes. Contudo, em pH 6,00 estas foram significativamente influenciadas principalmente no caso da liga, onde esta diferença pode ser fortemente identificada. Considerando um mesmo sobrepotencial observamos que nas polarizações anódicas a densidade de corrente é menor em pH 6, porém nas polarizações catódicas ocorre o inverso, exceto pelo fato da curva anódica da liga Fe-3Cr em solução saturada com N<sub>2</sub> apresentar comportamento contrário.

Em meio de N<sub>2</sub> foi observado que nas polarizações anódicas quanto maior o pH, maior a densidade de corrente e nas catódicas a curva obtida em pH 6 comportou-se de forma semelhante àquela obtida em CO<sub>2</sub>. Contudo a semelhança entre o pH 4,24 e 5,00 deixou de existir e além disso a densidade de corrente foi maior no primeiro.

A influência do pH nas condições do ensaio está mostrada nas figuras 29, 30, 31 e 32.



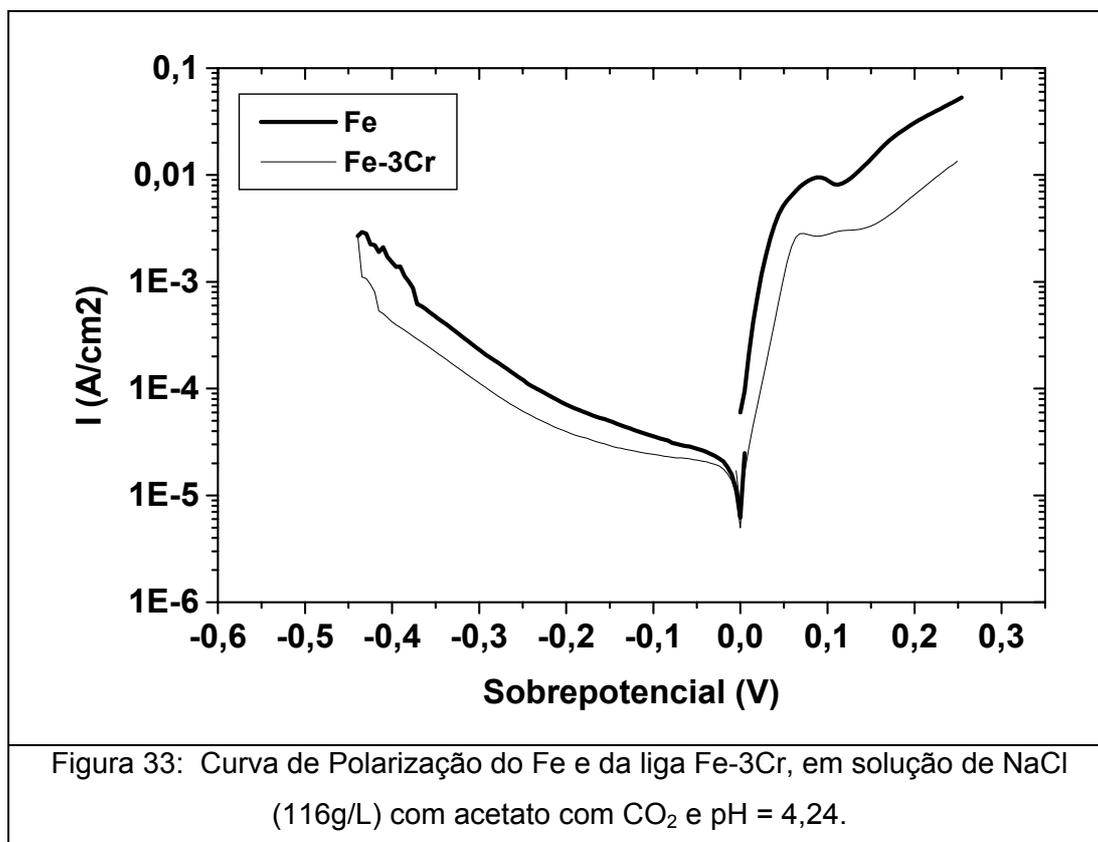


## 5.2.2. SOLUÇÕES COM ACETATO

### 5.2.2.1. EFEITO DO MATERIAL

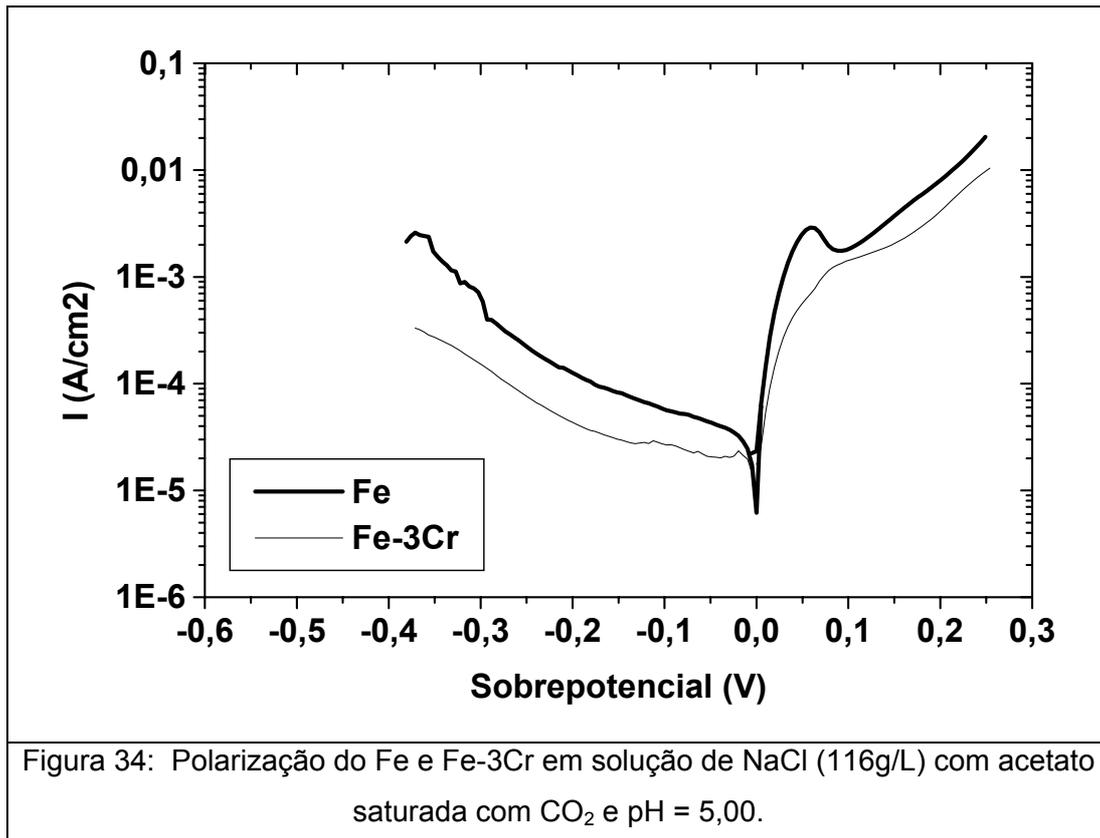
#### ➤ pH = 4,24:

Em meio de acetato observamos que a corrosividade do Fe é maior do que a da liga Fe-3Cr nas soluções saturadas com CO<sub>2</sub>. A figura 33 evidencia este fato, onde pode ser notada uma densidade de corrente maior no Fe do que na liga.



#### ➤ pH = 5,00

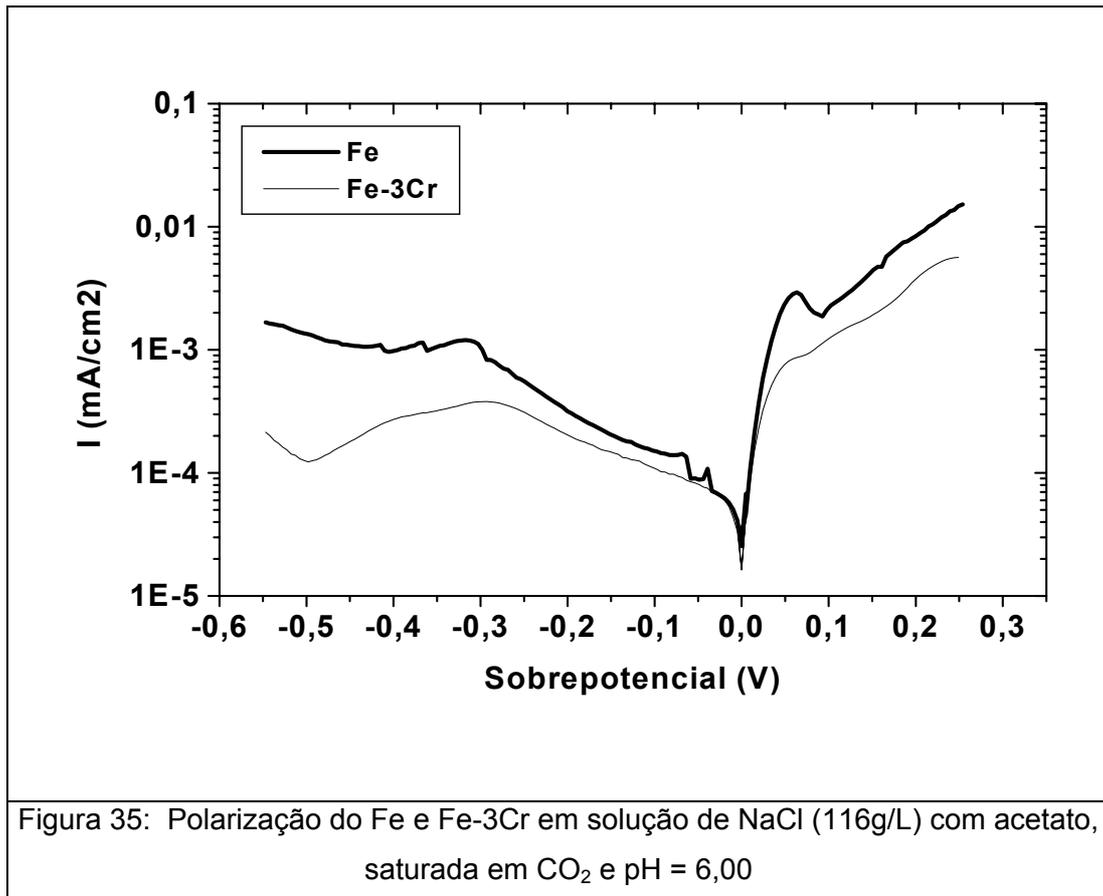
O ensaio realizado em meio menos ácido manteve as características semelhantes ao realizado em pH 4,24 no que diz respeito ao formato das curvas bem como o comportamento do Fe e da liga Fe-3Cr, como pode ser visto na figura 34.



➤ **pH = 6,00:**

O comportamento do Fe e da liga Fe-3Cr frente à corrosão, em meio de CO<sub>2</sub>, apresentou-se semelhante aos outros pHs estudados. Estes resultados estão apresentados na figura 35. Vê-se que neste pH as curvas anódicas dos dois materiais são praticamente coincidentes.

Esses resultados mostram que via polarização, pelo menos nos primeiros tempos de imersão, fica difícil prever o comportamento da perda de massa, visto que há uma importante variação da perda de massa ao longo do tempo. Além deste aspecto, nem sempre as ligas Fe-Cr iniciaram o processo com menor perda de massa, como sugere as curvas de polarização.



#### 5.2.2.2. EFEITO DO MEIO

##### ➤ pH = 4,24:

Uma diferença observada em relação ao meio com ausência de acetato é que ao compararmos as reações anódicas e catódicas em meio de CO<sub>2</sub> e em meio inerte, observamos que o CO<sub>2</sub> afeta, basicamente, apenas esta última e além disso, de forma inversa, pois para um mesmo sobrepotencial a densidade de corrente neste meio é menor do que em N<sub>2</sub>. As figuras 36 e 37 mostram os resultados experimentais obtidos.

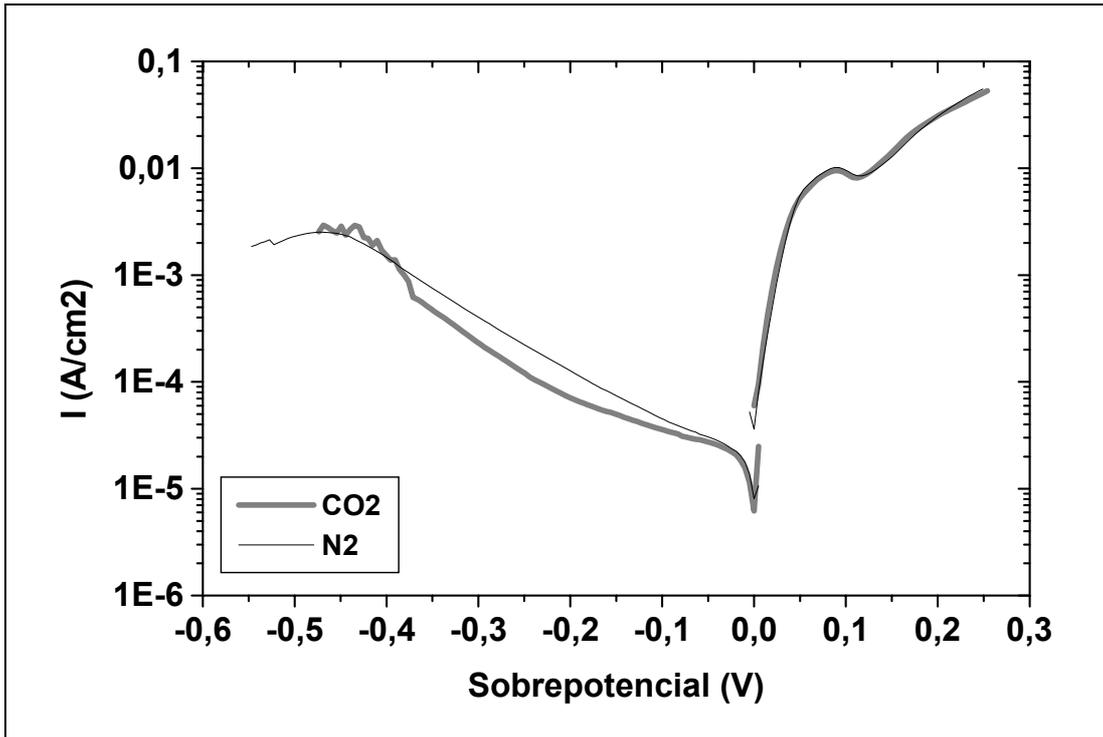


Figura 36: Curva de Polarização do Fe em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada com CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> e pH = 4,24.

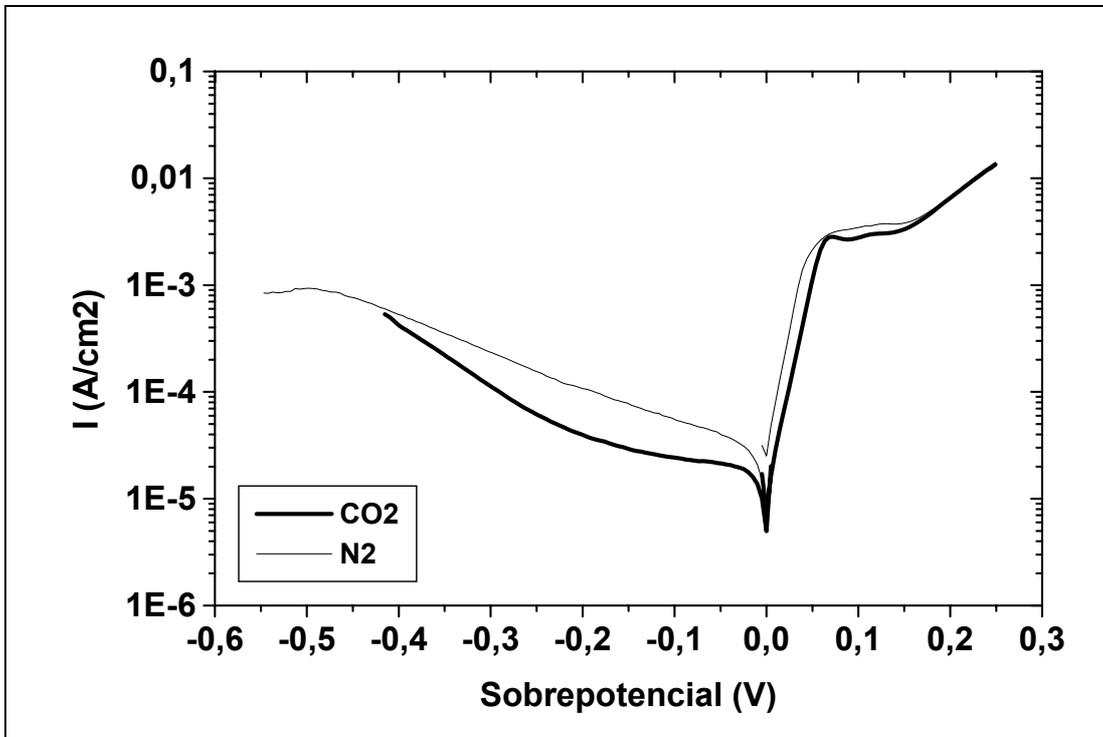
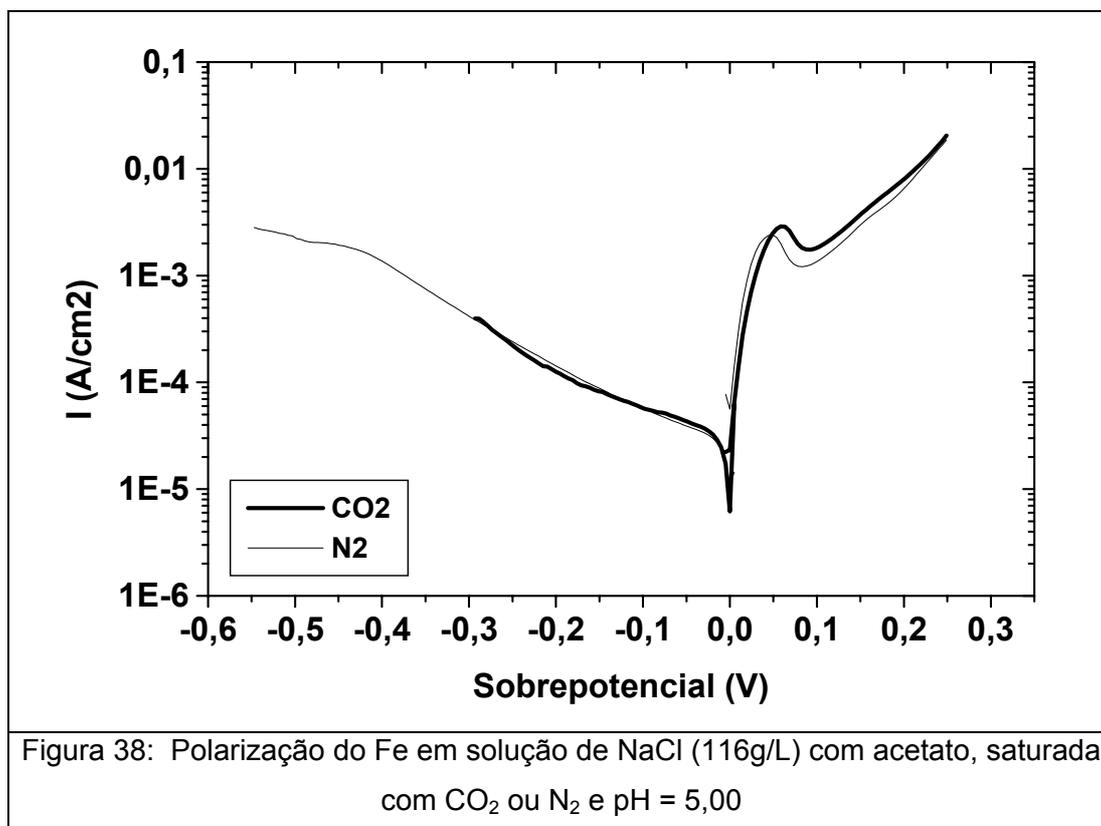


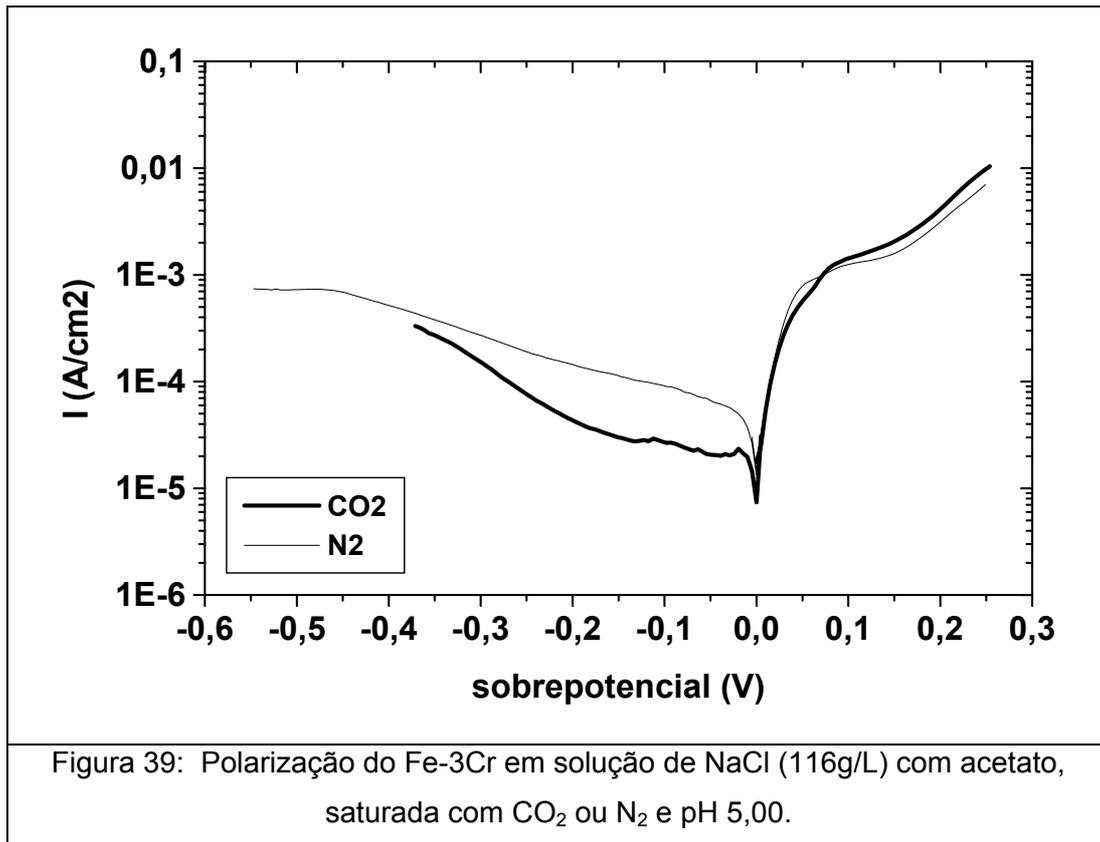
Figura 37: Curva de Polarização do Fe-3Cr, em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada com CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> e pH = 4,24.

➤ pH = 5,00

A diferença básica entre essas curvas e aquelas obtidas em pH 4,24 é que neste pH o CO<sub>2</sub> não afeta nem a curva anódica e nem a catódica do Fe, enquanto que para a liga Fe-3Cr o CO<sub>2</sub> ainda influencia a reação catódica com uma densidade de corrente menor neste meio do que em N<sub>2</sub> como pode ser visto nas figuras 38 e 39.

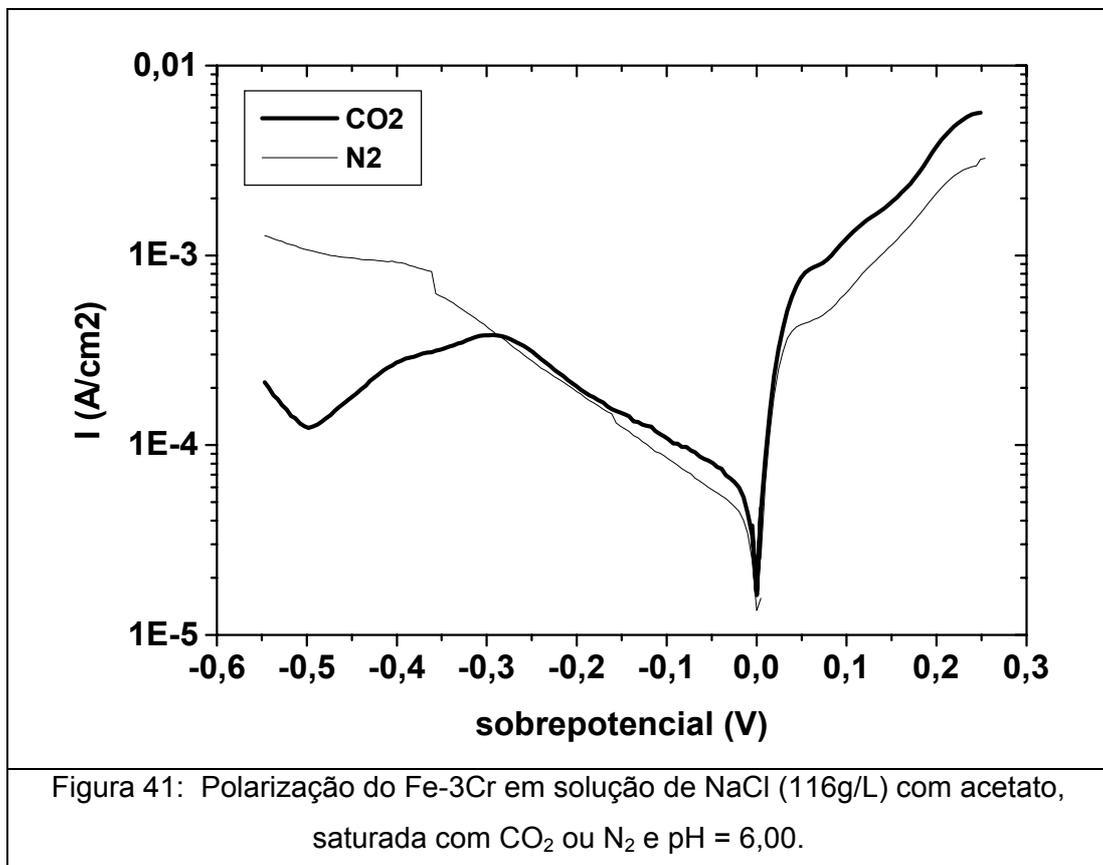
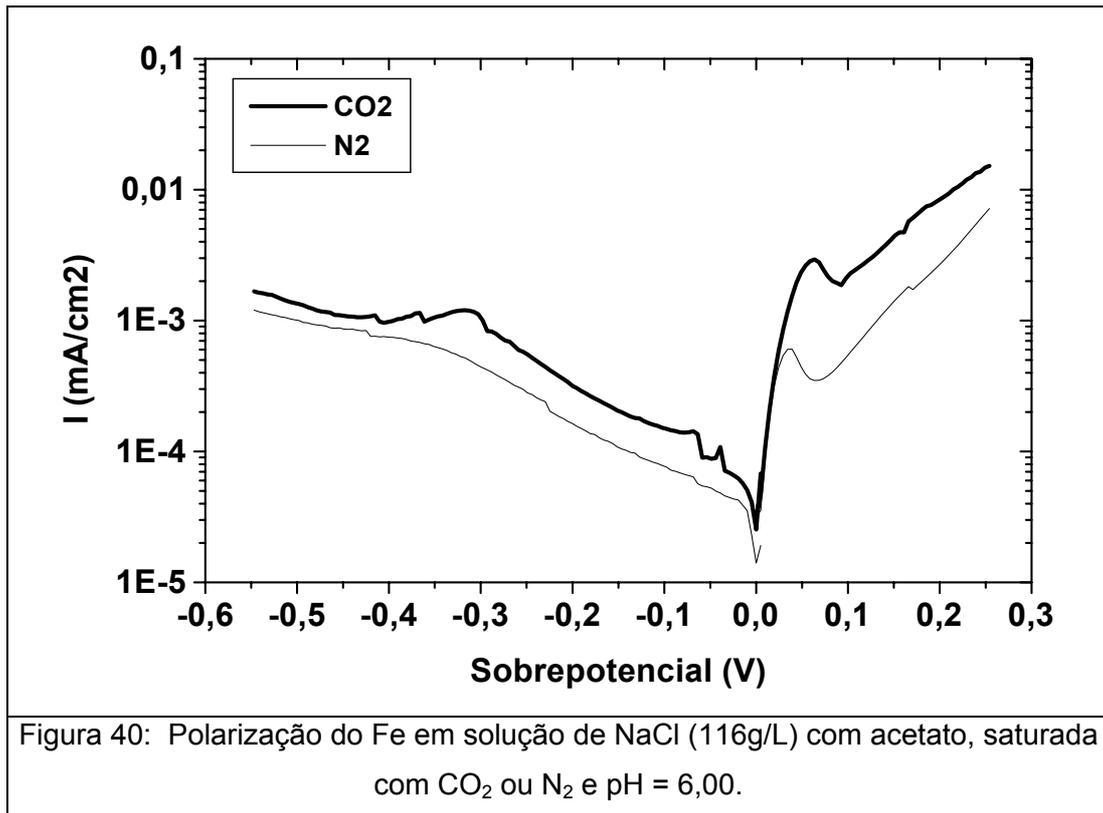
O pH 5, como se confirmará ao longo deste trabalho, apresenta um efeito particular no comportamento dos materiais. Este fato deve existir associado ao pK = 4,76 do ácido acético formado e merece um estudo mais aprofundado.





➤ **pH = 6**

As figuras 40 e 41 mostram os resultados obtidos em pH 6 na presença de acetato, onde podemos constatar que o CO<sub>2</sub> não afeta a reação anódica, em baixos valores de sobrepotenciais, mas apenas a catódica, tal como foi observado em pHs mais ácidos. Além disso, observa-se que a reação catódica é influenciada pela presença do CO<sub>2</sub> de forma contrária àquela observada para pHs mais ácidos, pois para um mesmo sobrepotencial a densidade de corrente em CO<sub>2</sub> é maior tanto para o Fe como para a liga Fe-3Cr, apesar do efeito ser maior no primeiro caso.



Esses resultados mostram que o pH é um fator importante no equilíbrio das espécies em solução, particularmente quando o acetato é adicionado ao sistema. Com efeito, conforme salientado na revisão bibliográfica, o pH define a espécie que pode ou não contribuir com uma reação catódica adicional.

### **5.2.2.3. EFEITO DO pH**

As figuras 42, 43, 44 e 45 representam os resultados obtidos para o Fe e a liga Fe-3Cr em meio de NaCl (116 g/L), em presença de acetato.

Considerando as condições do ensaio, pode-se notar que o pH não influencia a reação anódica em CO<sub>2</sub>, salvo em pH 4,24 a altas sobretensões. Todavia, em meio de N<sub>2</sub> esta é afetada pelo pH, mas apenas em altos sobrepotenciais. Entretanto a reação catódica é afetada pelo pH da solução em ambos os meios e materiais. O aumento da basicidade da reação (aumento do pH) acarreta num aumento da densidade de corrente a qual está associada com o aumento da corrosividade. Este incremento foi bastante pronunciado em meio de CO<sub>2</sub>, principalmente em pH 6,00. Características semelhantes foram encontradas para o meio de N<sub>2</sub>. Contudo, a diferença observada em função do pH foi menor tanto para o Fe como para a liga Fe-3Cr.

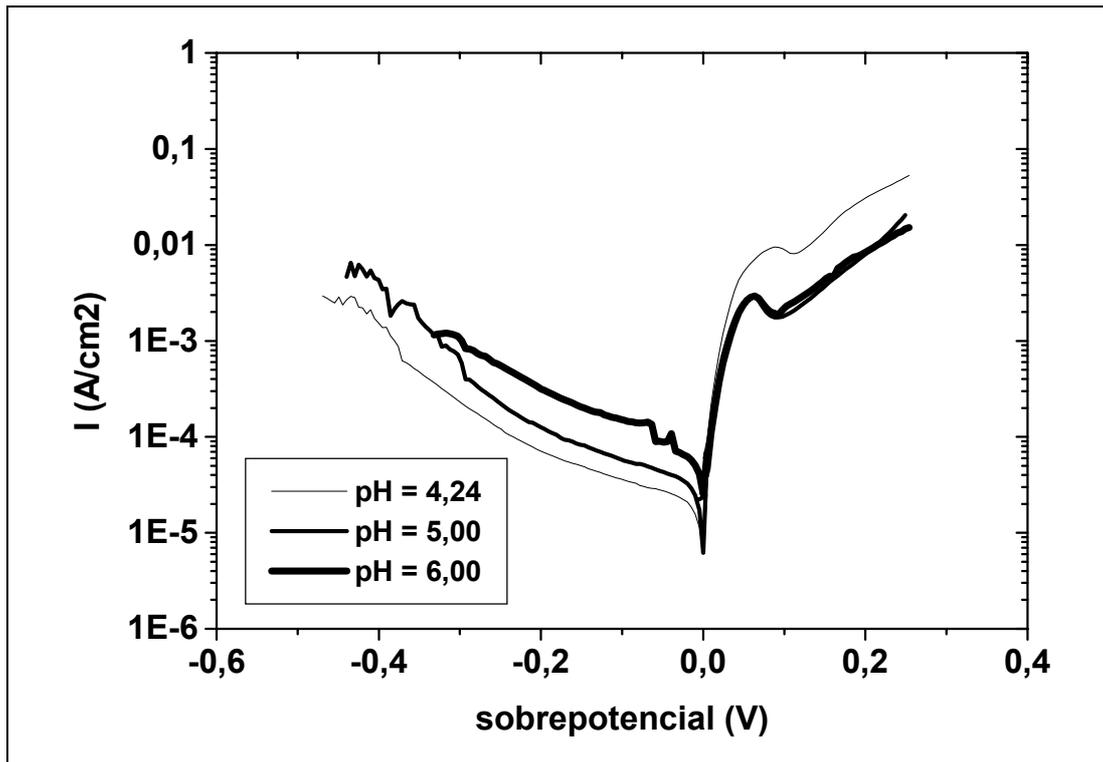


Figura 42: Polarização do Fe em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada com CO<sub>2</sub> em diferentes pHs.

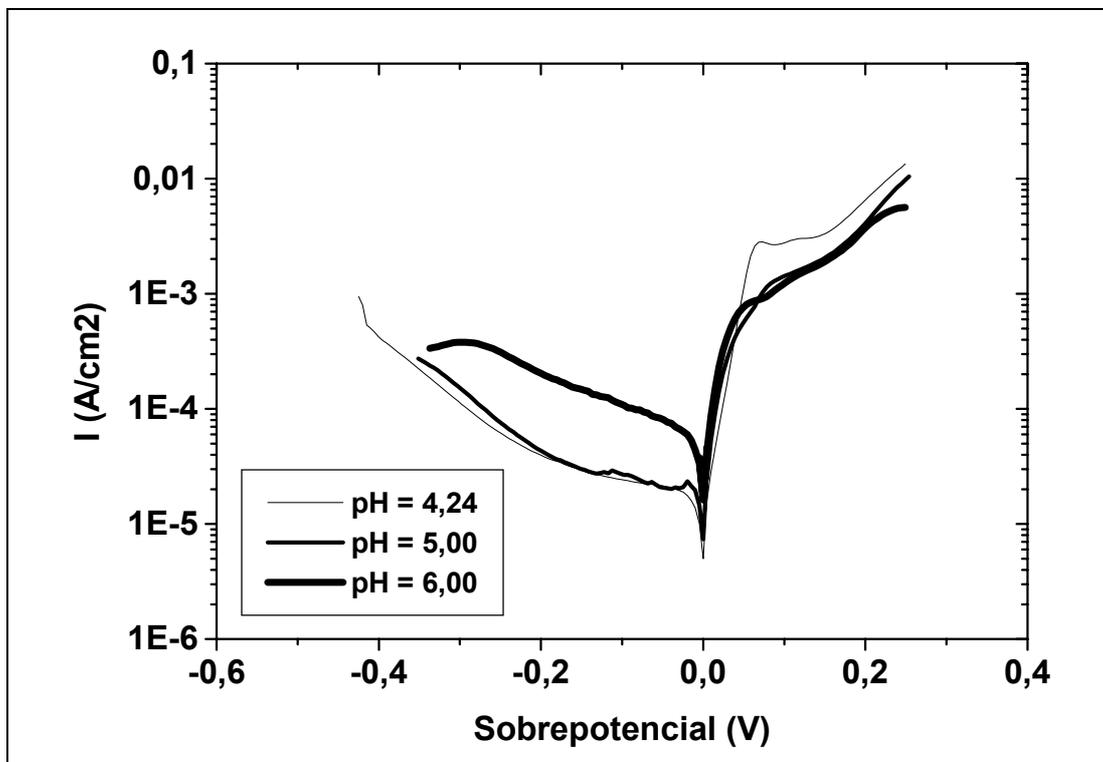
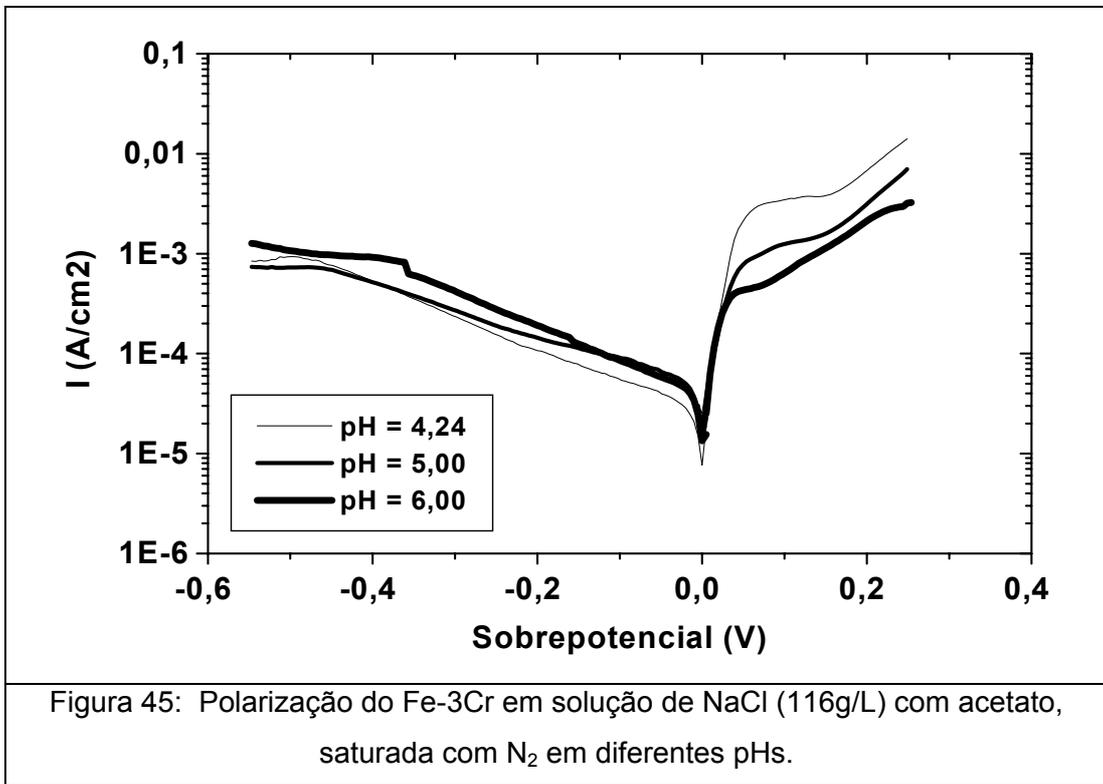
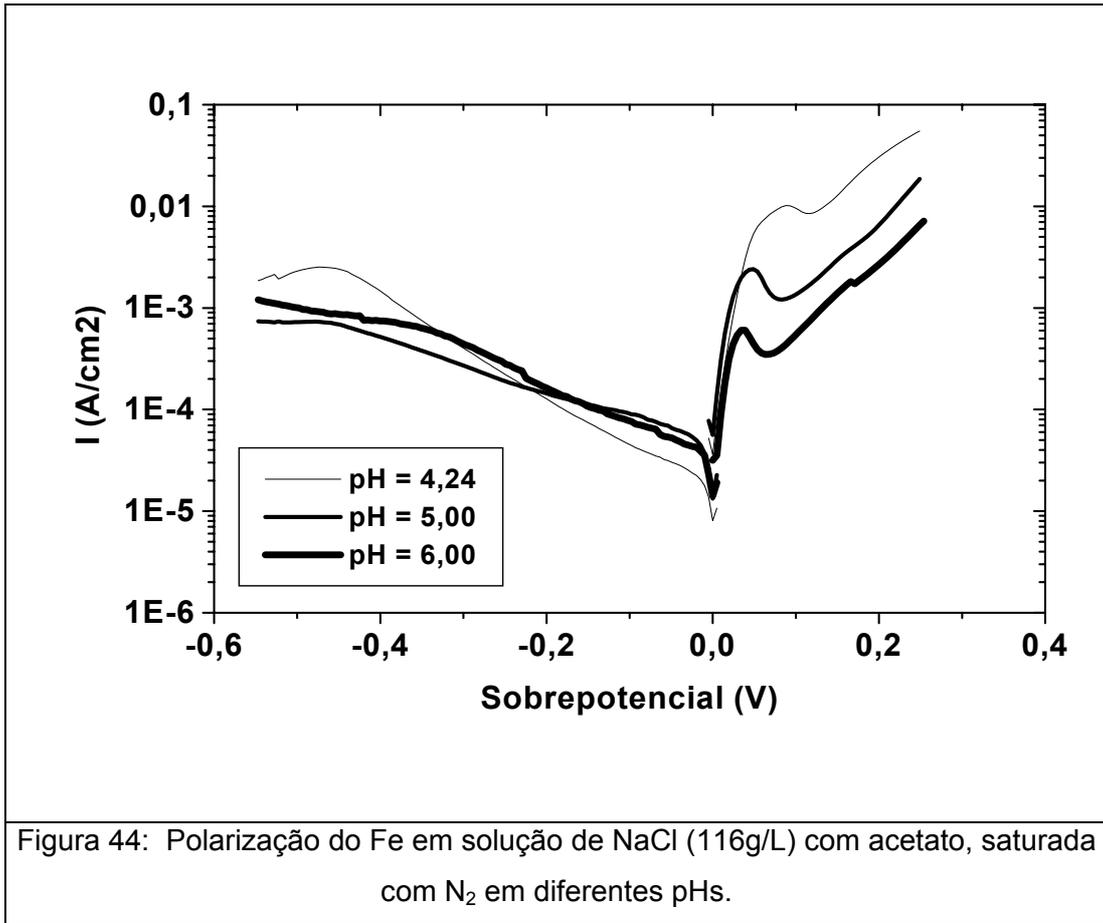


Figura 43: Polarização do Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada com CO<sub>2</sub> em diferentes pHs.

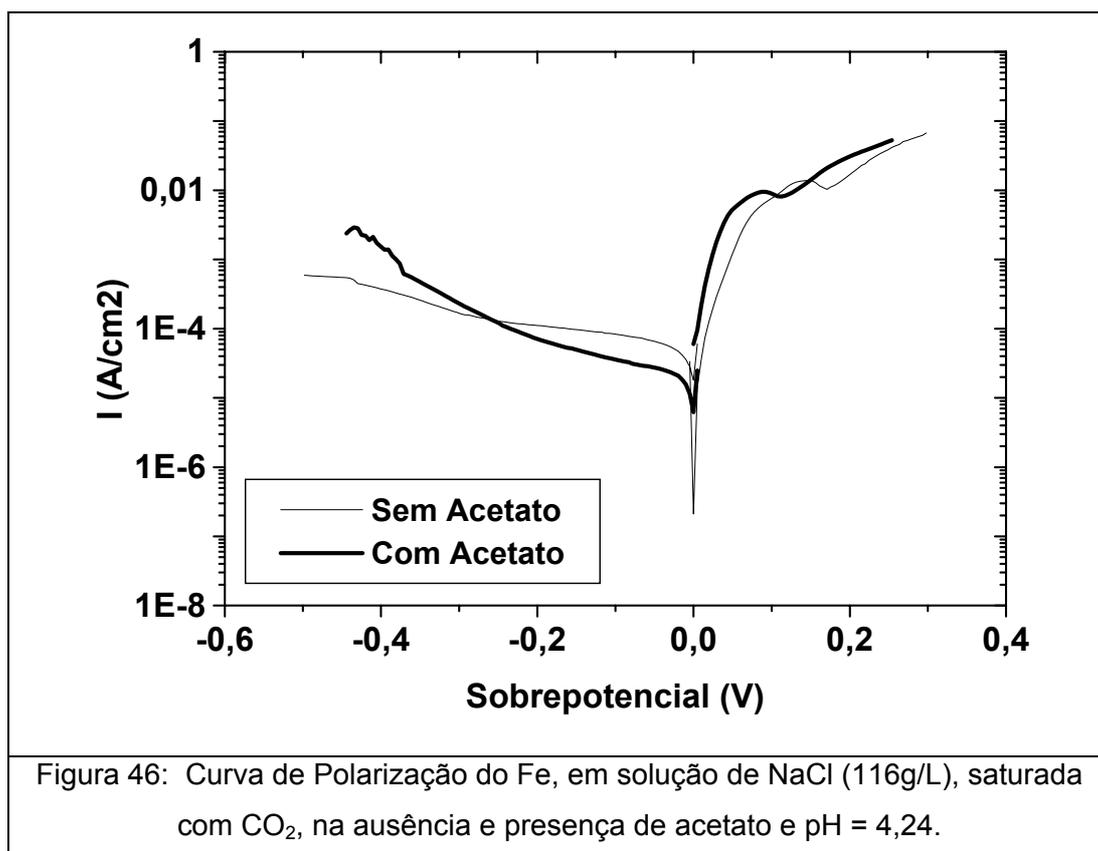


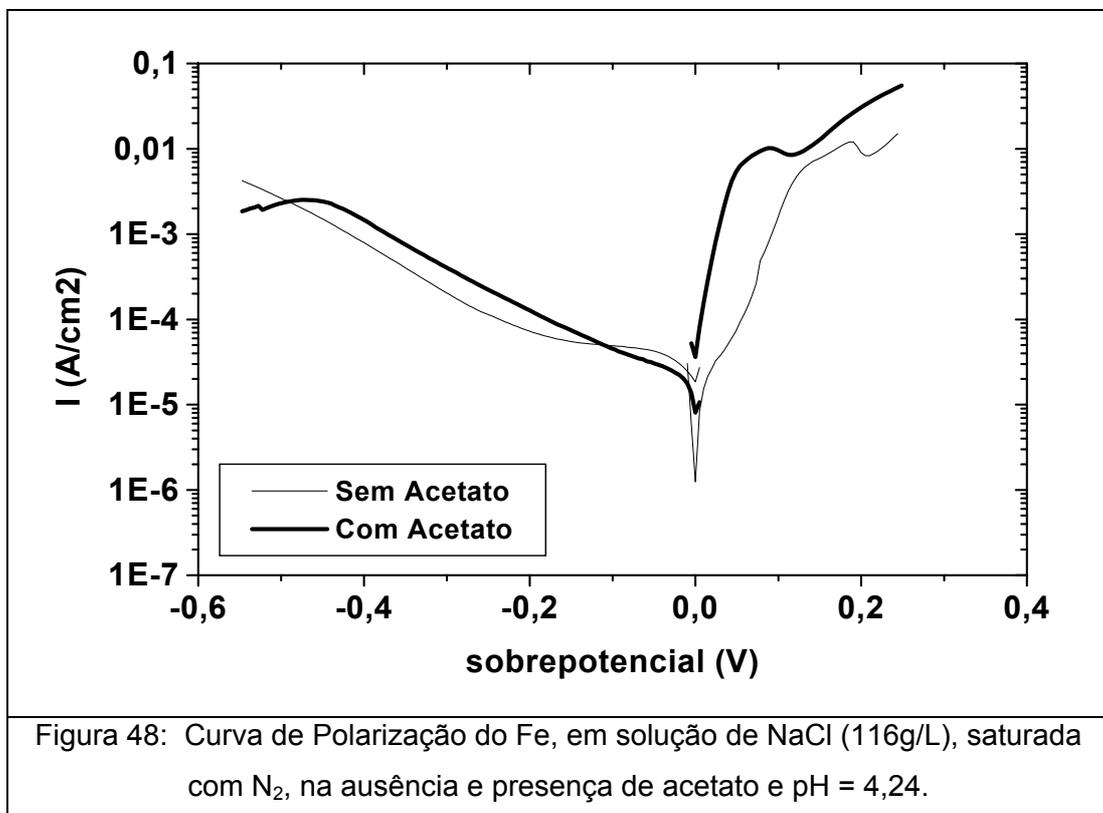
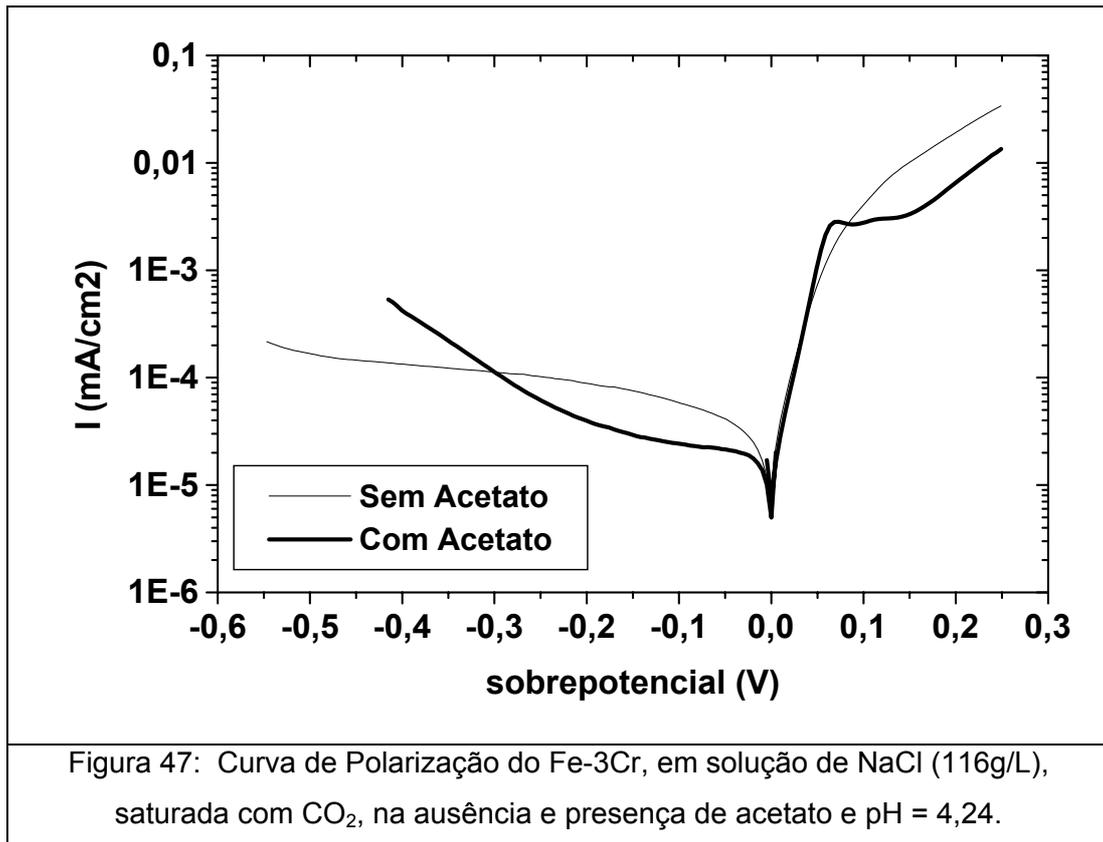
### 5.2.3. EFEITO DO ACETATO

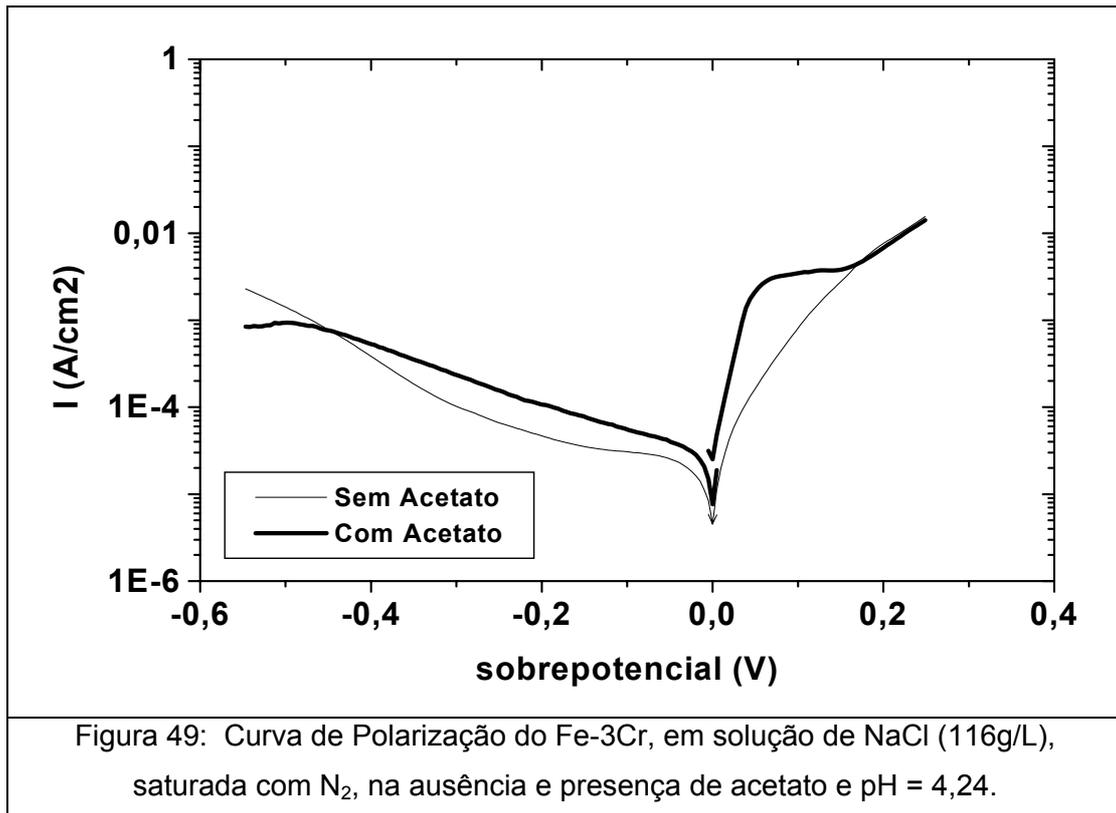
➤ pH = 4,24:

O acetato afeta tanto a reação anódica como a catódica do Fe e da liga Fe-3Cr em meio de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>. Estes resultados podem ser visto nas figuras 46, 47, 48 e 49.

As polarizações obtidas para o Fe são similares nos dois meios, sendo a densidade de corrente maior em presença de acetato para a curva anódica e menor para a curva catódica, a qual sofre uma inversão para sobrepotenciais maiores. No caso da liga Fe-3Cr verifica-se que o acetato aumenta a densidade de corrente tanto da curva anódica como da catódica, em meio de N<sub>2</sub>, mas a polarização anódica em meio de CO<sub>2</sub>, praticamente, não é afetada pela presença do CO<sub>2</sub>, enquanto a catódica assemelha-se a curva obtida para o Fe no mesmo meio.

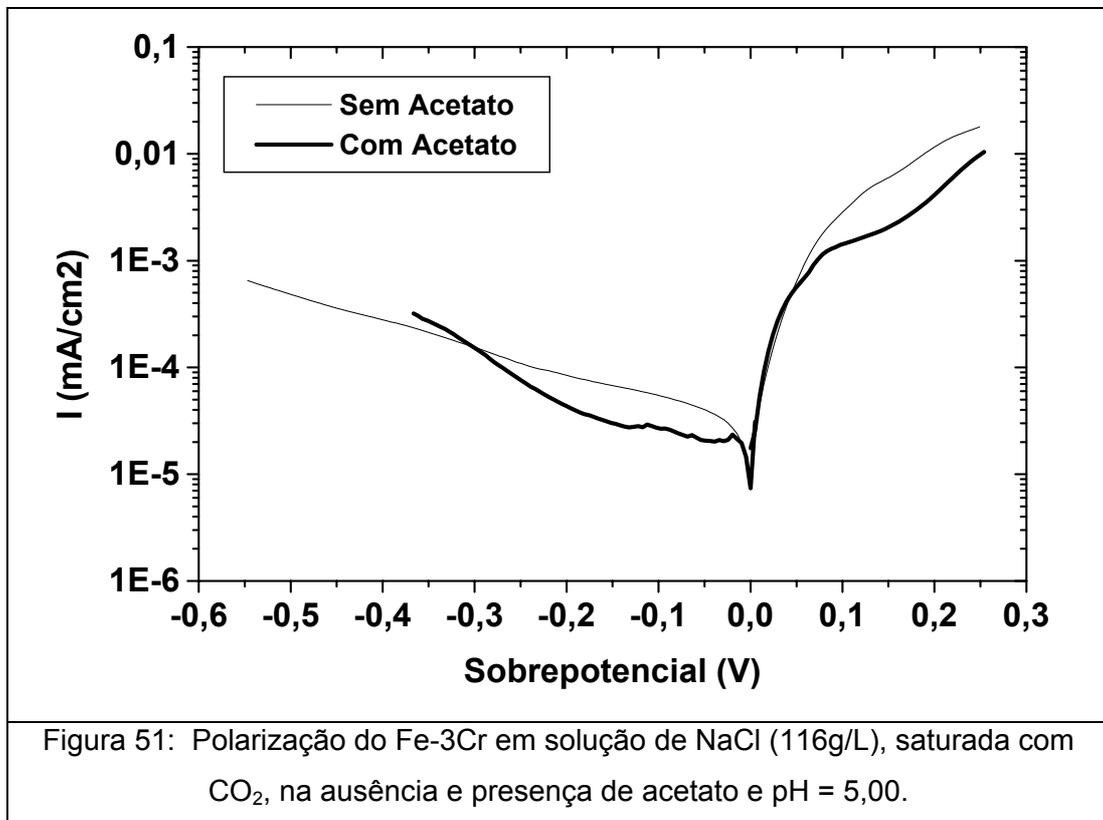
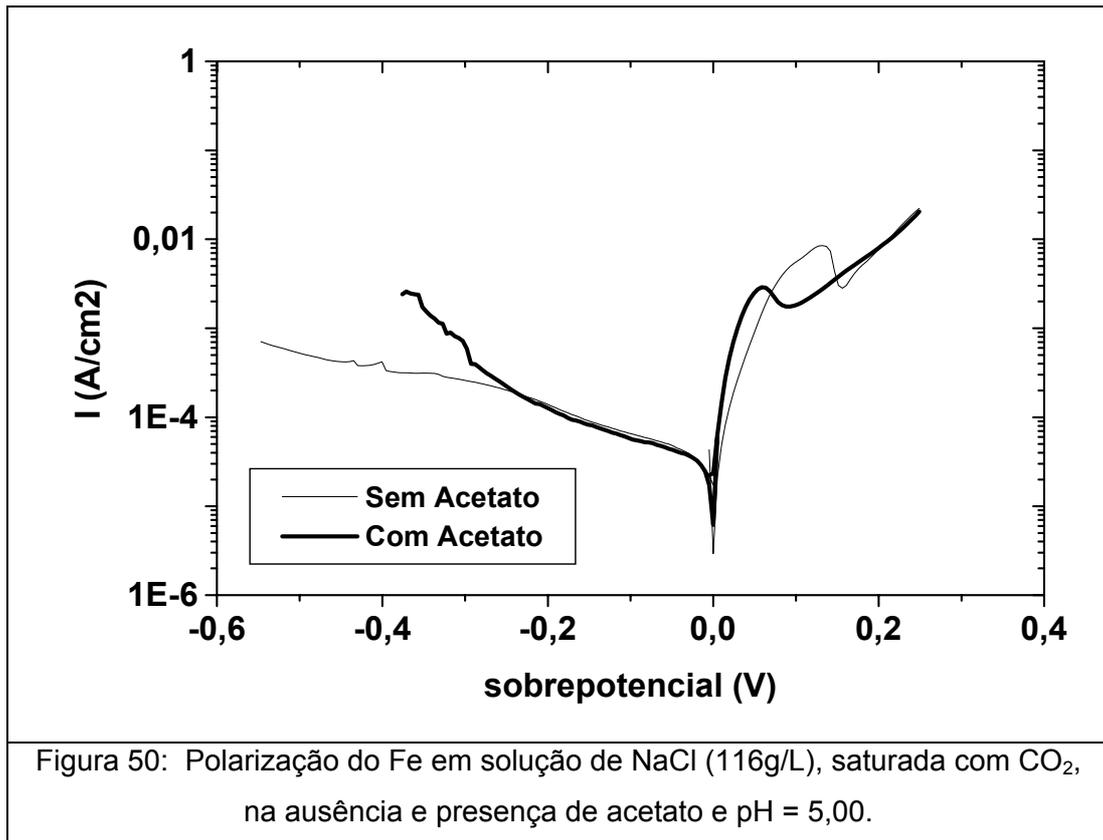


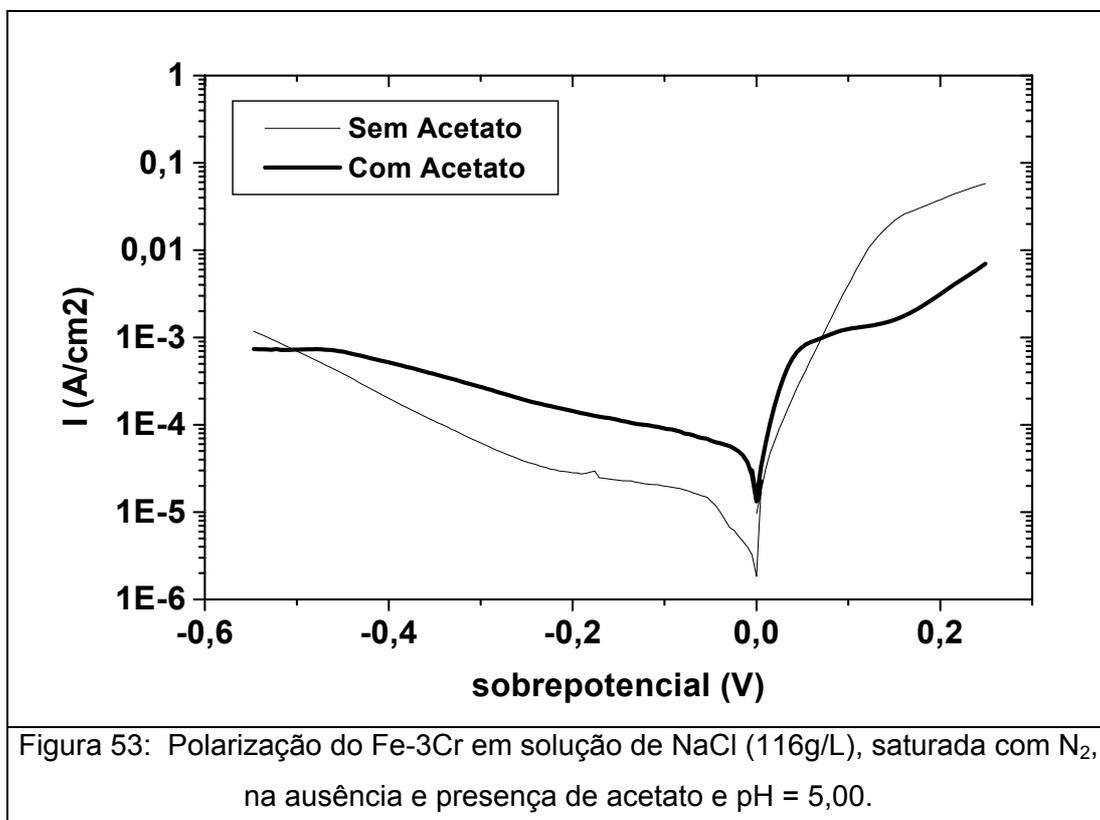
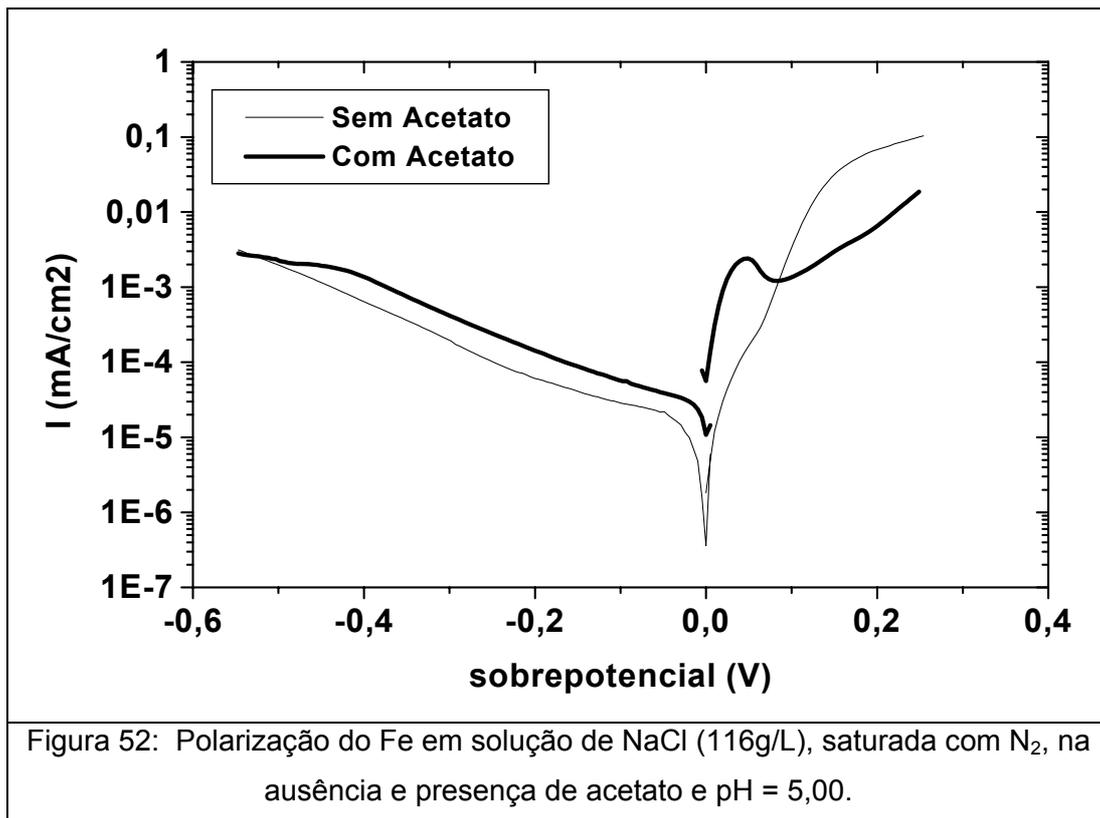




➤ **pH = 5,00**

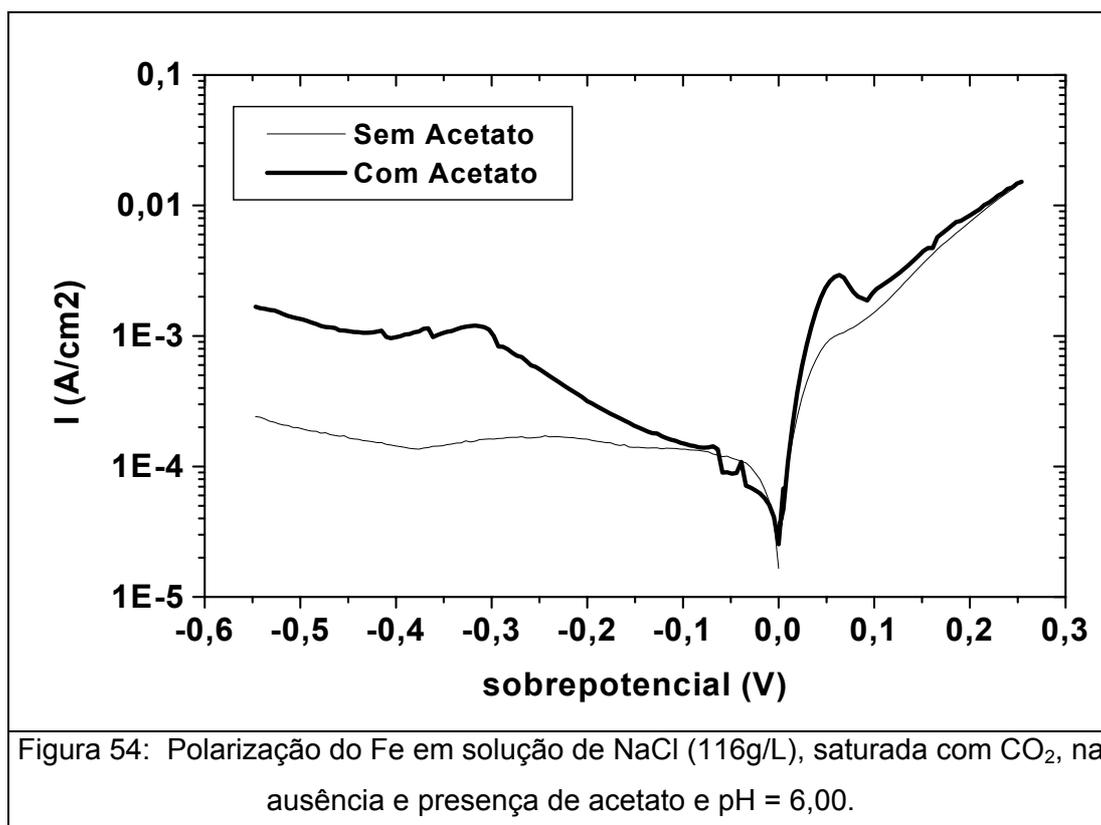
Em pH 5 notamos que as curvas (figuras 50, 51, 52 e 53) sofrem influencias diversas na presença de acetato. Para o Fe, em meio de CO<sub>2</sub>, o acetato, praticamente, só afeta, discretamente, a curva anódica, aumentando a densidade de corrente. A curva catódica é influenciada apenas em altas sobretensões. Já em meio de N<sub>2</sub>, percebemos que o acetato aumenta a densidade de corrente das duas curvas. Contudo para a liga Fe-3Cr em meio de CO<sub>2</sub> o acetato diminui a densidade de corrente da curva catódica e na anódica somente para altos sobrepotenciais. Enquanto que em meio inerte o acetato aumenta a densidade de corrente da curva anódica e catódica.

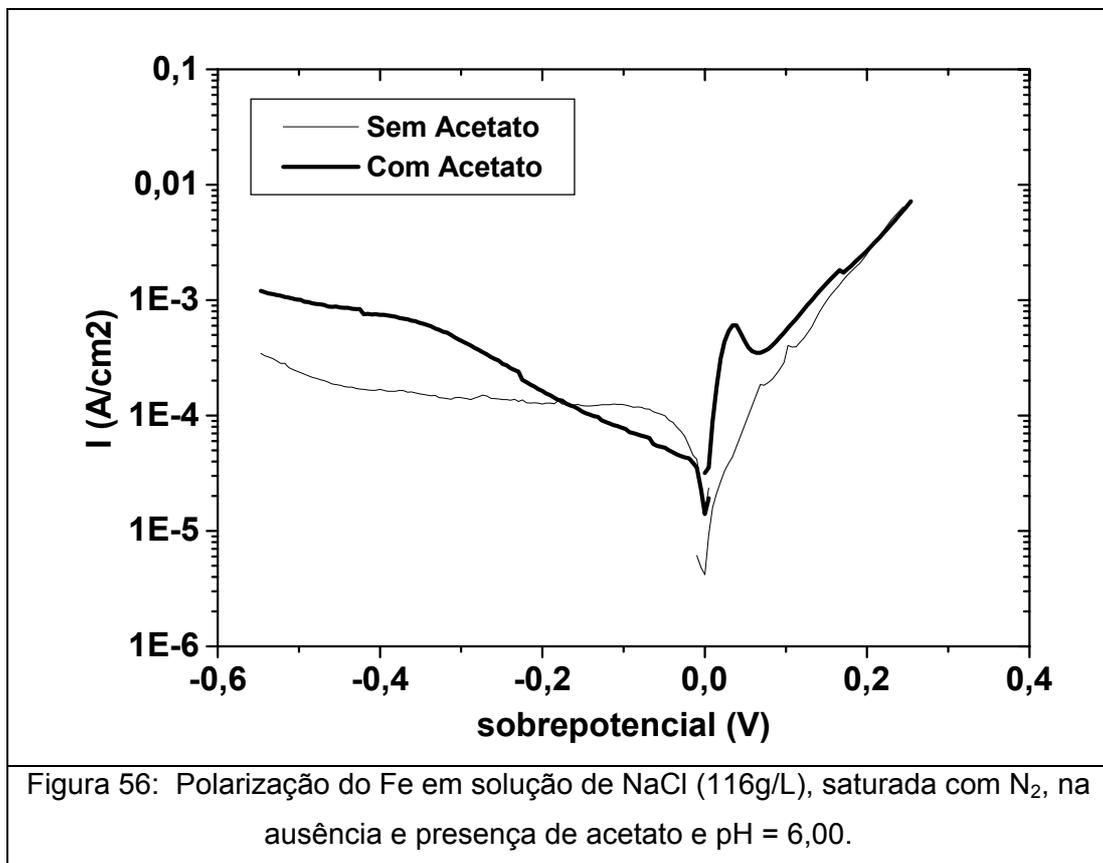
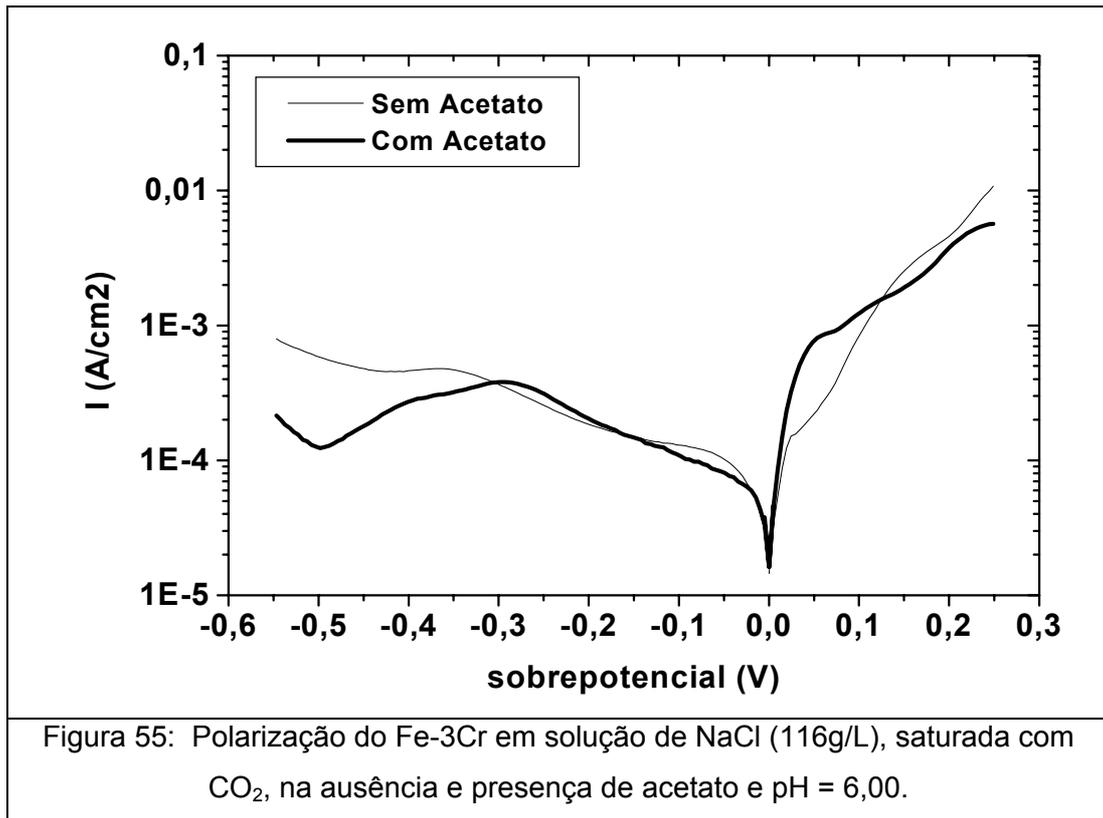


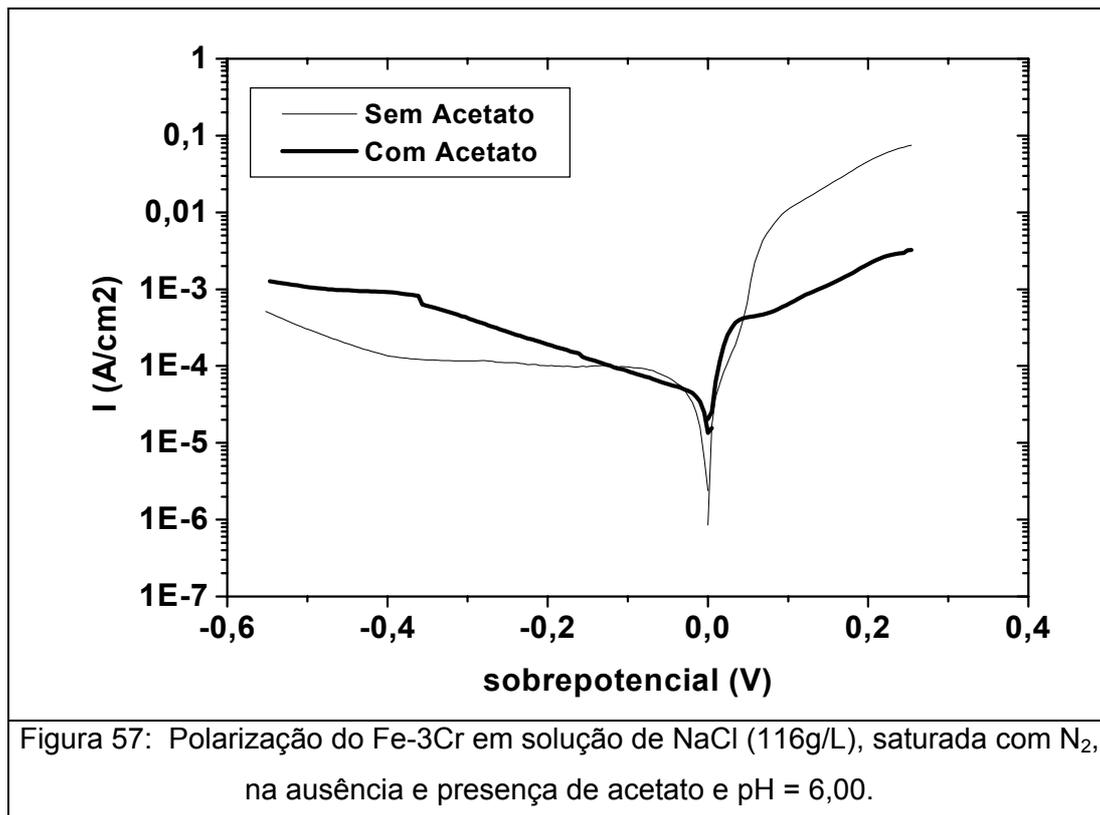


➤ pH = 6,00

As figuras 54, 55, 56 e 60 representam os resultados obtidos no ensaio de polarização com acetato em meio de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> onde verificamos que a curva anódica é pouco afeta pelo acetato, enquanto que a catódica é influenciada principalmente em altas sobretensões.







### 5.3. ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

#### 5.3.1. SOLUÇÕES COM AUSÊNCIA DE ACETATO

##### 5.3.1.1. EFEITO DO MATERIAL

###### ➤ pH = 4,24:

Os diagramas de impedância a 400 rpm obtidos para o ferro e suas ligas em meio de NaCl 116 g/L, saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 4,24 são mostrados nas figuras 58, 59, 60 e 61 para vários tempos de imersão. Todos os diagramas são caracterizados pela presença de um arco capacitivo na primeira hora de imersão e, no caso das ligas Fe-Cr, observa-se um pequeno arco indutivo. No caso do ferro este não foi observado, provavelmente devido à alta dispersão apresentada. Para tempos de imersão maiores esta característica se manteve. Apenas na liga Fe-1Cr este arco indutivo, em baixa frequência, começa a se transformar num pequeno arco capacitivo. Outro aspecto observado em todos os materiais testados foi o aumento do valor da resistência à polarização ( $R_p$ ) nas primeiras horas de imersão, o qual diminui para tempos mais longos. Este comportamento deve ocorrer provavelmente devido à formação de algum produto de corrosão na superfície do eletrodo, o qual não deve ser

muito aderente nas condições do ensaio, logo deve se desprender levando a diminuição do  $R_p$  (obtidos conforme o anexo I), que passa a apresentar um valor típico do material em meio de  $CO_2$ . Além disso, para tempos maiores, o  $R_p$  e o  $R_t$ , de acordo com as figuras 62 e 63, tornam-se constantes, o que confirma os resultados obtidos com o ensaio de perda de massa. Com efeito, como foi visto um comportamento linear na figura 8, conseqüentemente, temos um valor constante da velocidade de perda de massa, que é coerente com um valor único de  $R_p$  ou  $R_t$  em função do tempo. Comparando-se os valores do  $R_p$  ou  $R_t$  dos diferentes materiais para tempos maiores de imersão, notamos que conforme o teor de Cr na liga aumenta, o  $R_p$  e o  $R_t$  também aumentam, o que evidencia a caráter protetor do cromo. Para estes materiais e meio, seria possível prever a velocidade de corrosão via uma expressão tipo  $1/R_p$  ou  $1/R_t = B I_{corr}$ . Os valores de B (coeficiente angular) seriam calculados a partir dos dados da figura 8 para cada teor de cromo no ferro. Seria assim, possível calcular a velocidade de corrosão para qualquer tempo, e mesmo testar eventuais inibidores para o sistema, se for o caso.

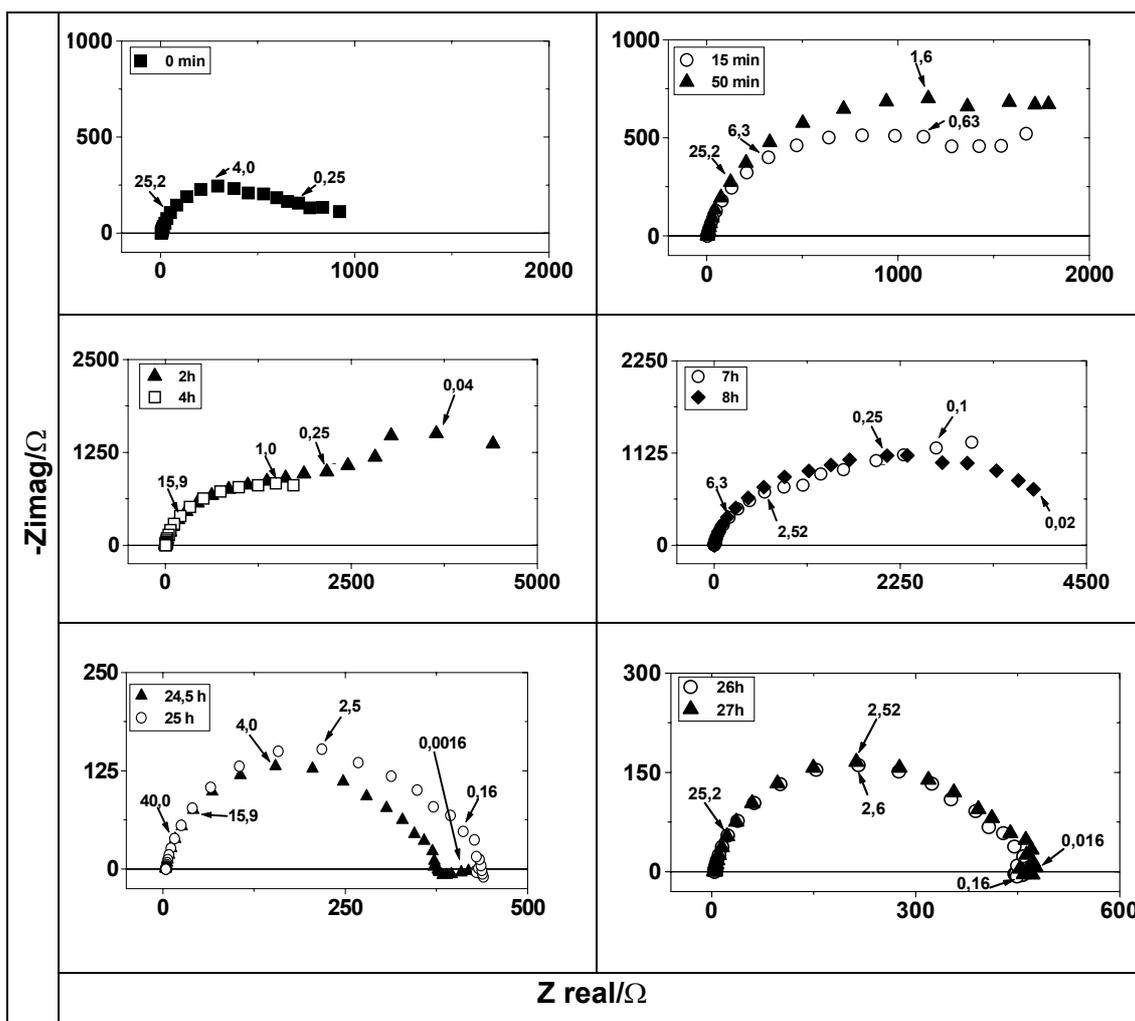


Figura 58: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L), saturada em  $CO_2$  e  $pH=4,24$ . Freqüências em Hz.

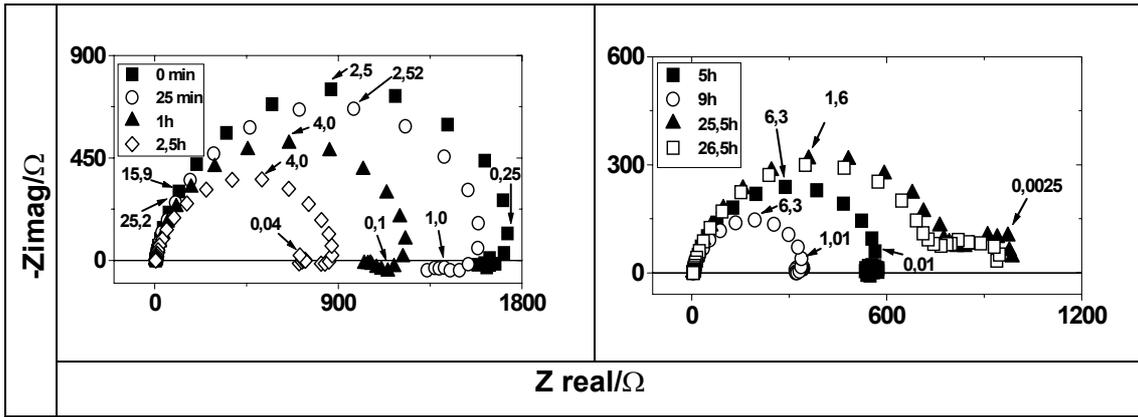


Figura 59: Diagramas de impedância com o tempo para a liga Fe-1Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=4,24. Freqüências em Hz.

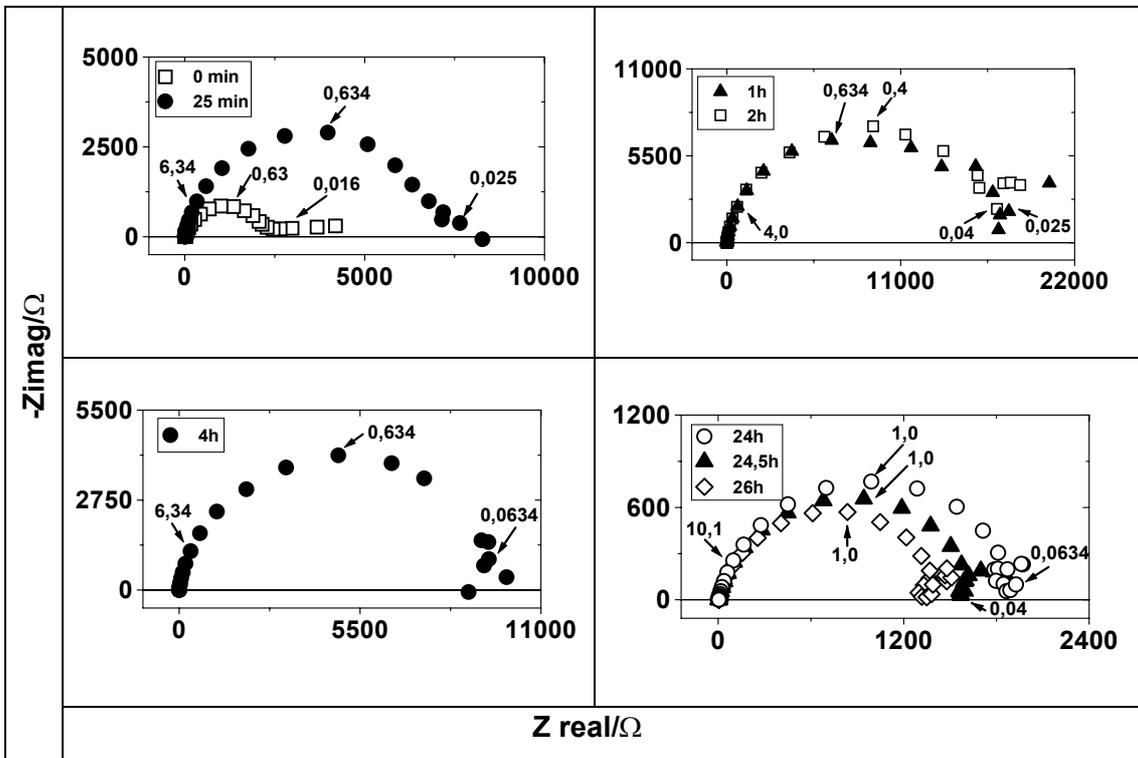


Figura 60: Diagramas de impedância com o tempo para a liga Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=4,24. Freqüências em Hz.

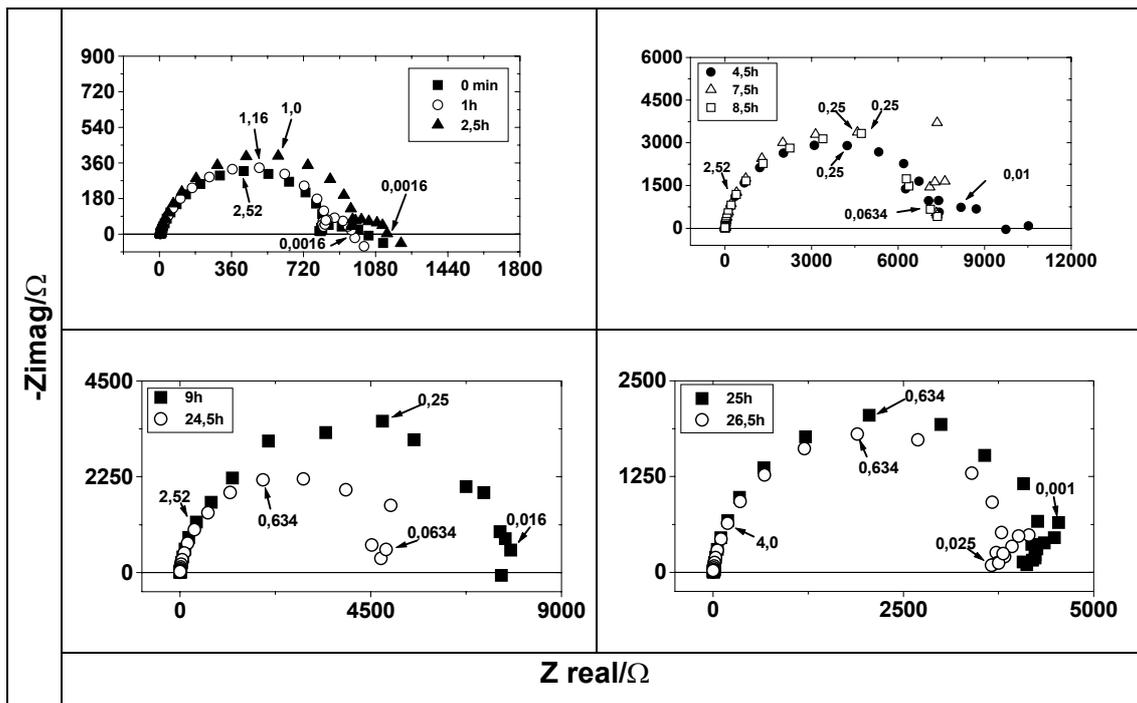


Figura 61: Diagramas de impedância com o tempo para a liga Fe-5Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=4,24. Freqüências em Hz.

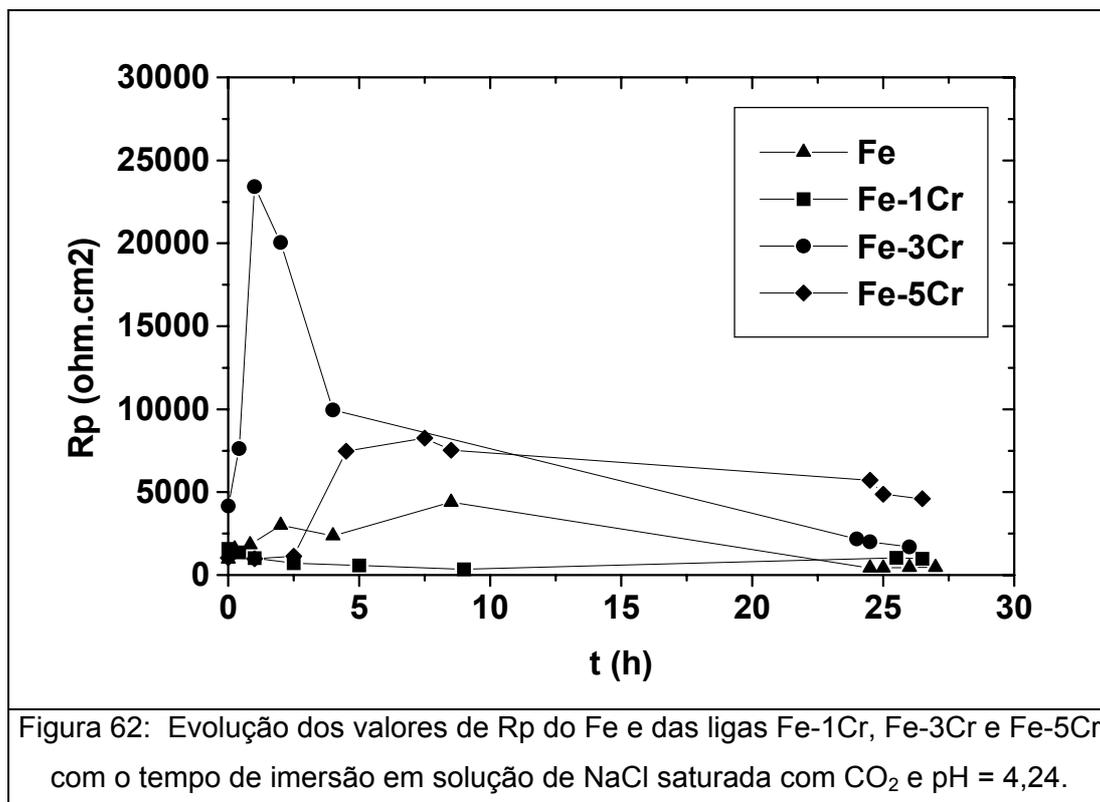
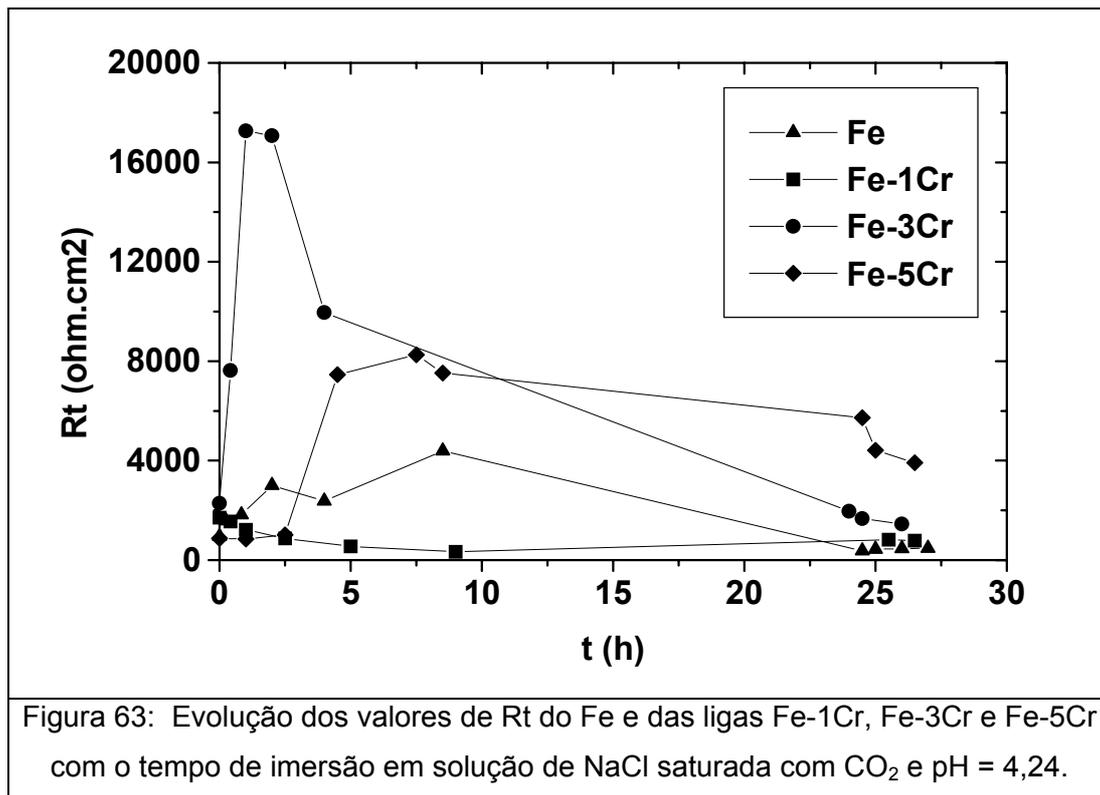


Figura 62: Evolução dos valores de Rp do Fe e das ligas Fe-1Cr, Fe-3Cr e Fe-5Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl saturada com CO<sub>2</sub> e pH = 4,24.



➤ **pH = 5,00:**

As figuras 64 e 65 apresentam a evolução com o tempo de imersão dos diagramas de impedância em pH 5,00.

Qualitativamente, o mesmo comportamento observado em pH 4,24 pode ser notado para ambos os materiais neste pH. Contudo, para o Fe, em um tempo maior de imersão, verifica-se que o diagrama apresentou melhor definição, marcada pela presença de um pequeno arco indutivo que logo desaparece e começa a se transformar num arco capacitivo.

Com relação ao Rp ou Rt podemos observar (figuras 66 e 67) que este sofre uma diminuição acentuada, seguida de um aumento inicial, mas logo começa a aumentar e então atinge um valor constante, o que ratifica os resultados obtidos no ensaio de perda de massa, que no Fe só é observado em tempos maiores. Vemos que comparando o valor do Rp ou Rt do ferro em pH = 5 com aquele em pH = 4,24 notamos que os respectivos valores aumentam com o aumento do pH o que é coerente com a menor perda de massa apresentada pelo material. Entretanto, para a liga Fe-3Cr, este mesmo valor resistivo diminui em pH = 5 comparado com pH = 4,24. O valor de Rt ou Rp em pH = 5 é menor para o Fe-3Cr em comparação com o próprio

ferro. Isto levaria a conclusão, se mantivéssemos a idéia de validar a expressão  $1/R_t$  ou  $1/R_p$  como proporcional à velocidade de corrosão, de que o valor de B que iguala estes dois parâmetros varia enormemente para o ferro-cromo e de forma não monótona com o pH.

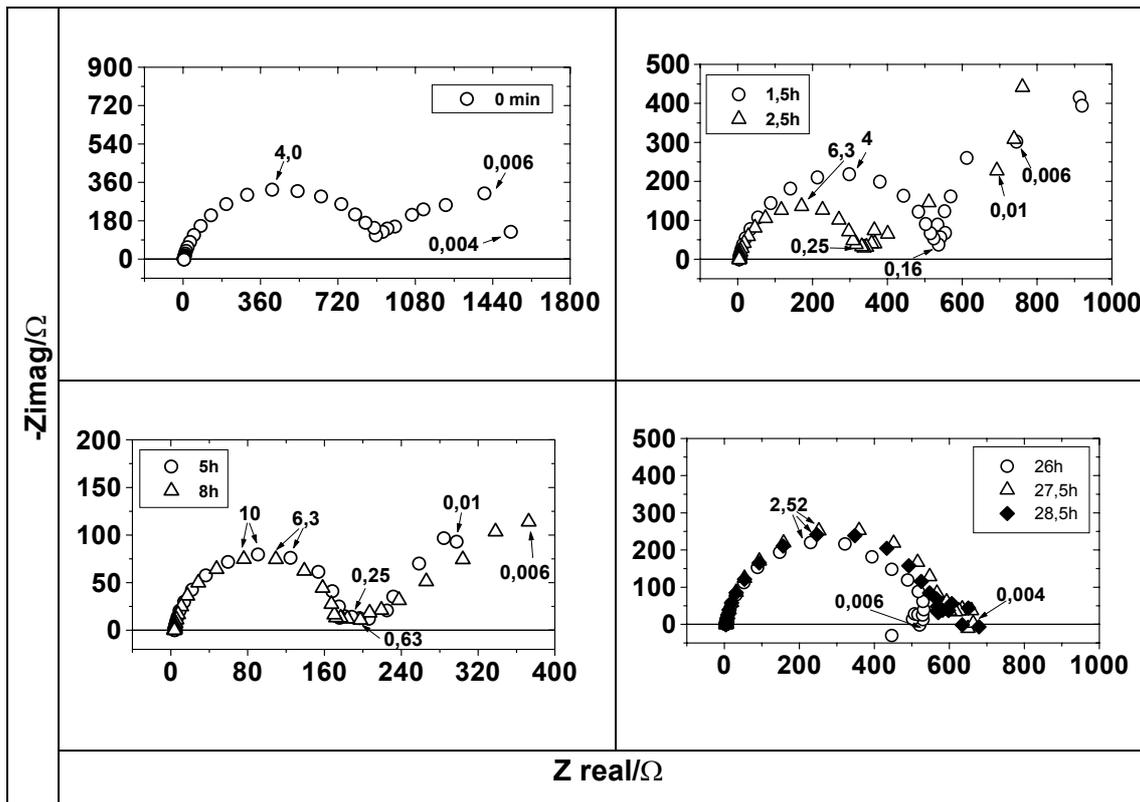


Figura 64: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=5,00. Freqüências em Hz.

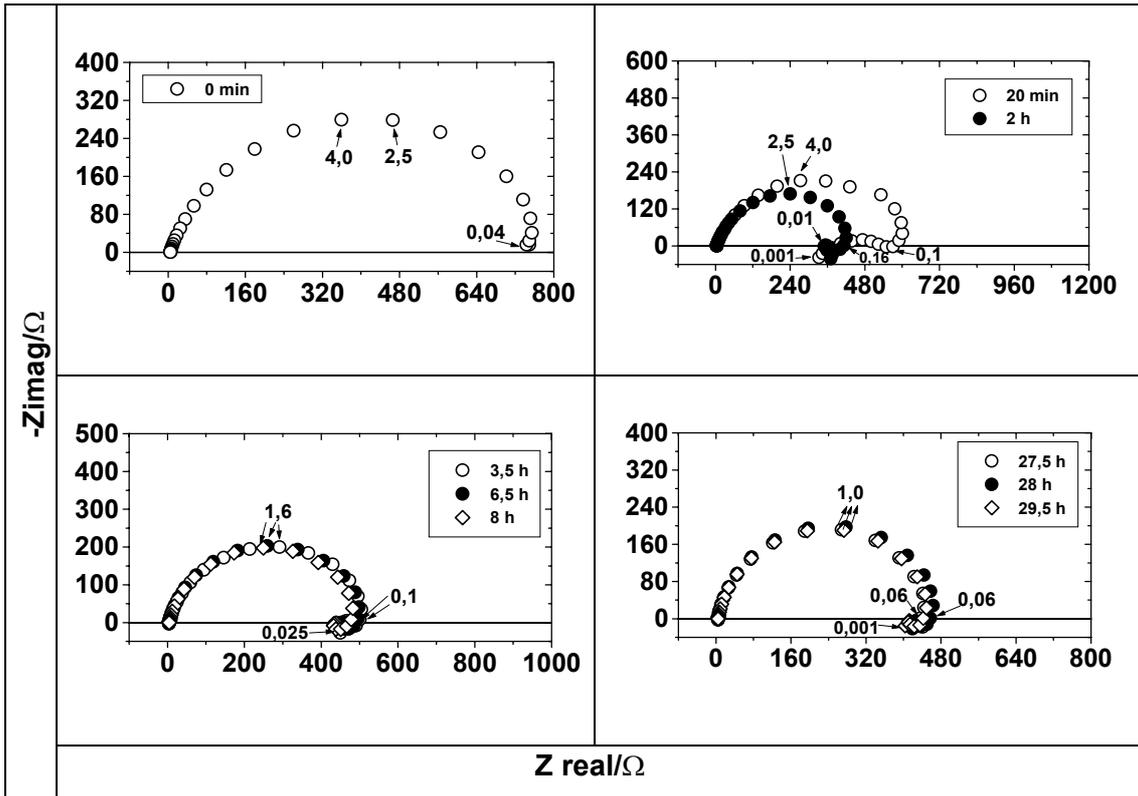


Figura 65: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=5,00. Freqüências em Hz.

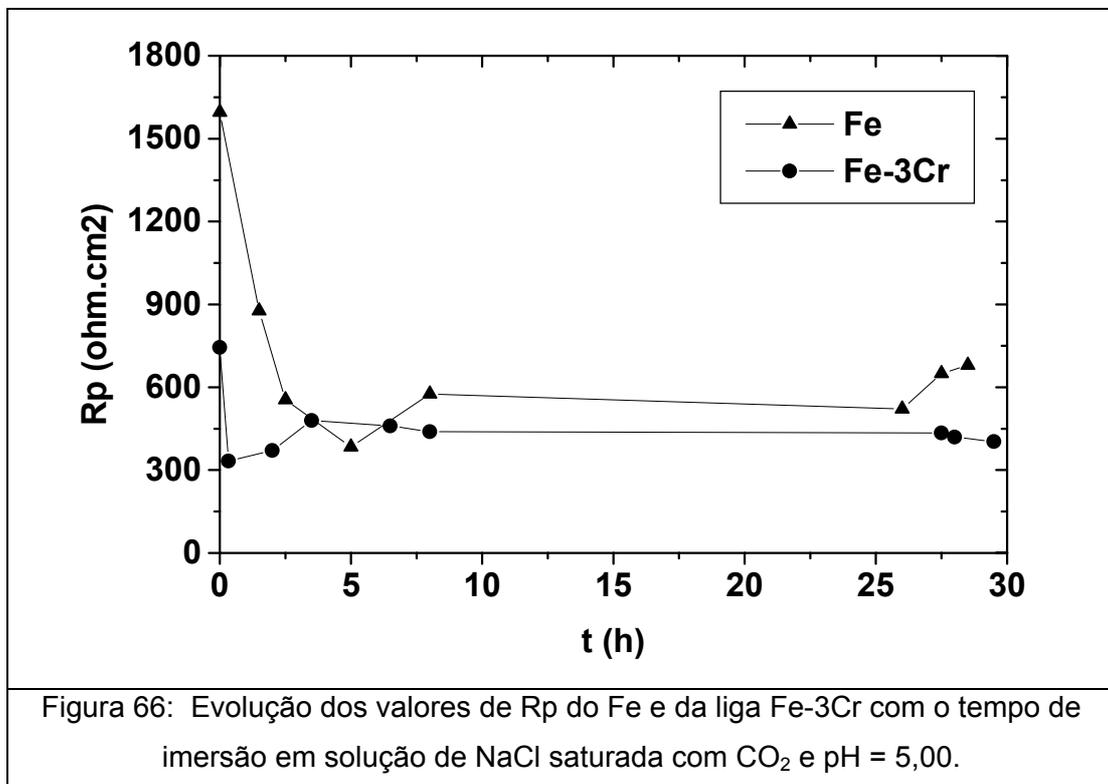
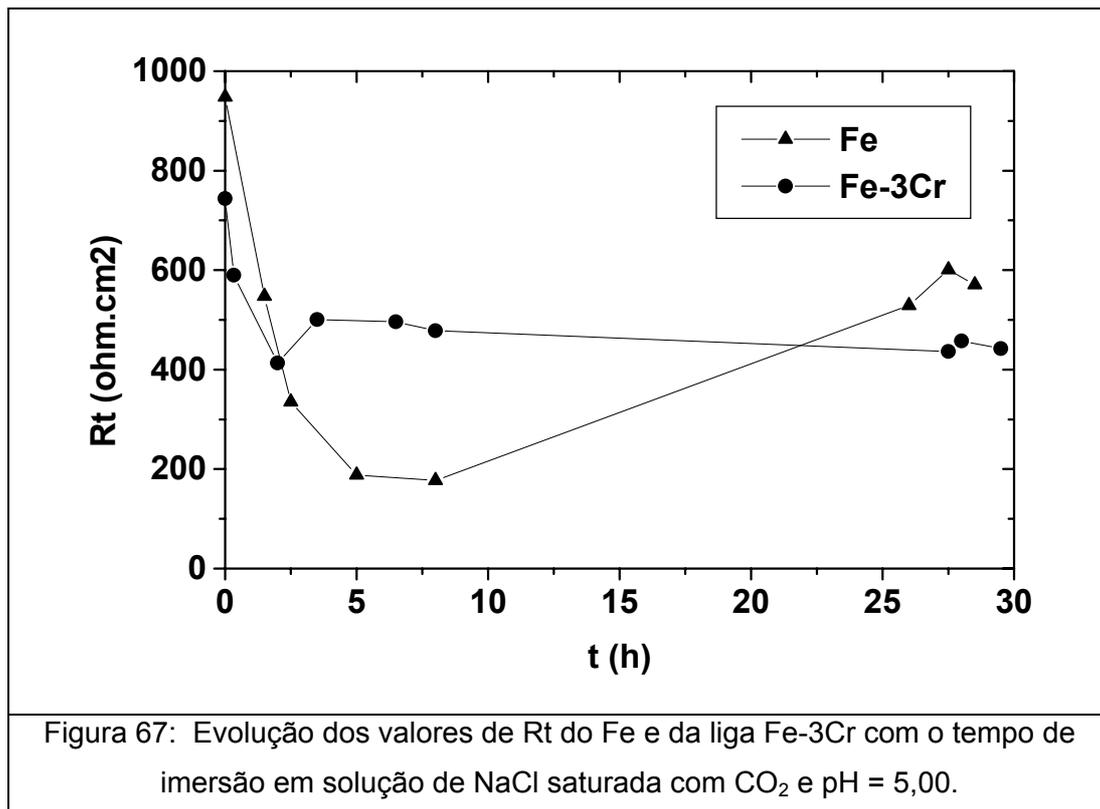


Figura 66: Evolução dos valores de Rp do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl saturada com CO<sub>2</sub> e pH = 5,00.



➤ **pH = 6,0:**

Nos diagramas de impedância em função do tempo de imersão em pH 6,00, de ambos os materiais dados nas figuras 68 e 69, pode ser observado a presença de um arco capacitivo distorcido em altas frequências, indicando que estes devem conter mais de uma constante de tempo. Para o Fe observamos a formação de um discreto arco indutivo. Contudo, nos diagramas da liga Fe-3Cr este não foi observado. Todavia, para ambos, podemos notar nas figuras 70 e 71 que para tempos maiores  $R_p$  e  $R_t$  assumem valores característicos, concordando com os resultados de perda de massa.

O interessante neste pH é que os resultados voltam a mostrar coerência, ficando tanto o ferro como a liga Fe-3Cr em valores de  $R_p$  e  $R_t$  maiores que no pH mais ácido. Aquela discrepância entre o valor para a liga Fe-Cr relativamente ao ferro desaparece neste pH. Isto é, de forma coerente o valor de  $R_p$  ou  $R_t$  correspondente ao Fe-3Cr é maior do que o do Ferro. O resultado em pH = 5, uma vez mais, fica difícil de ser entendido.

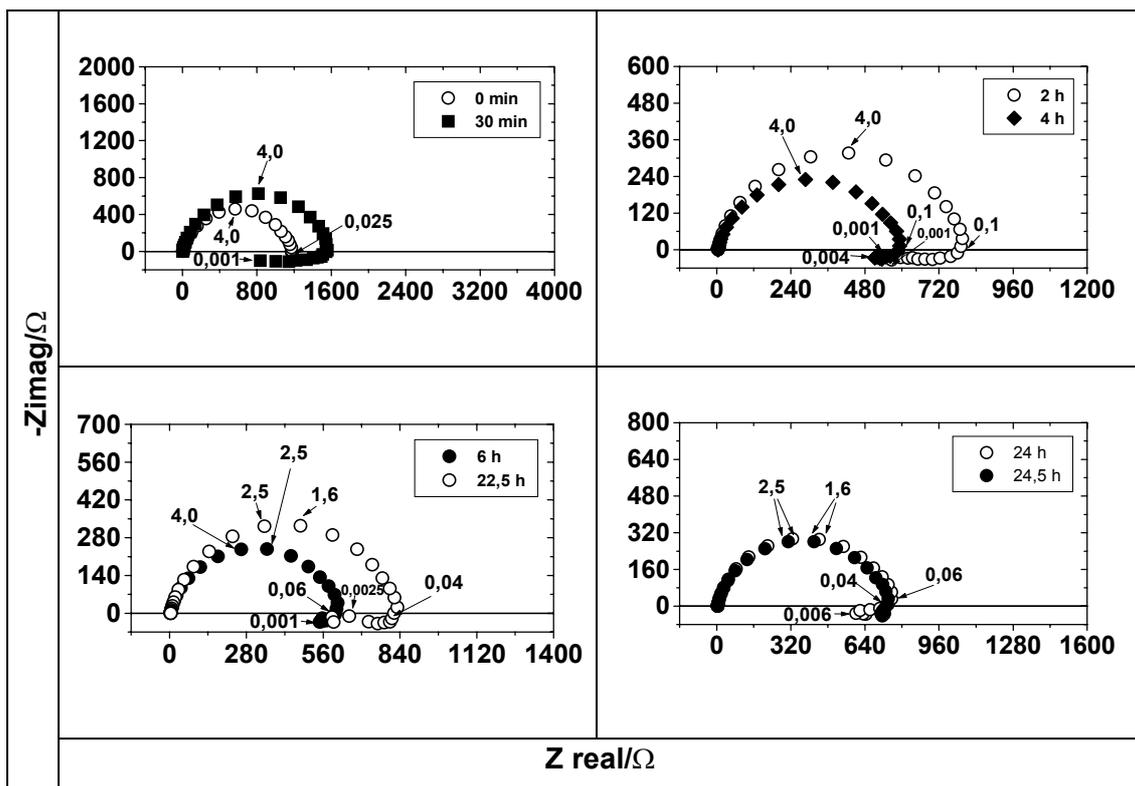


Figura 68: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=6,00. Freqüências em Hz.

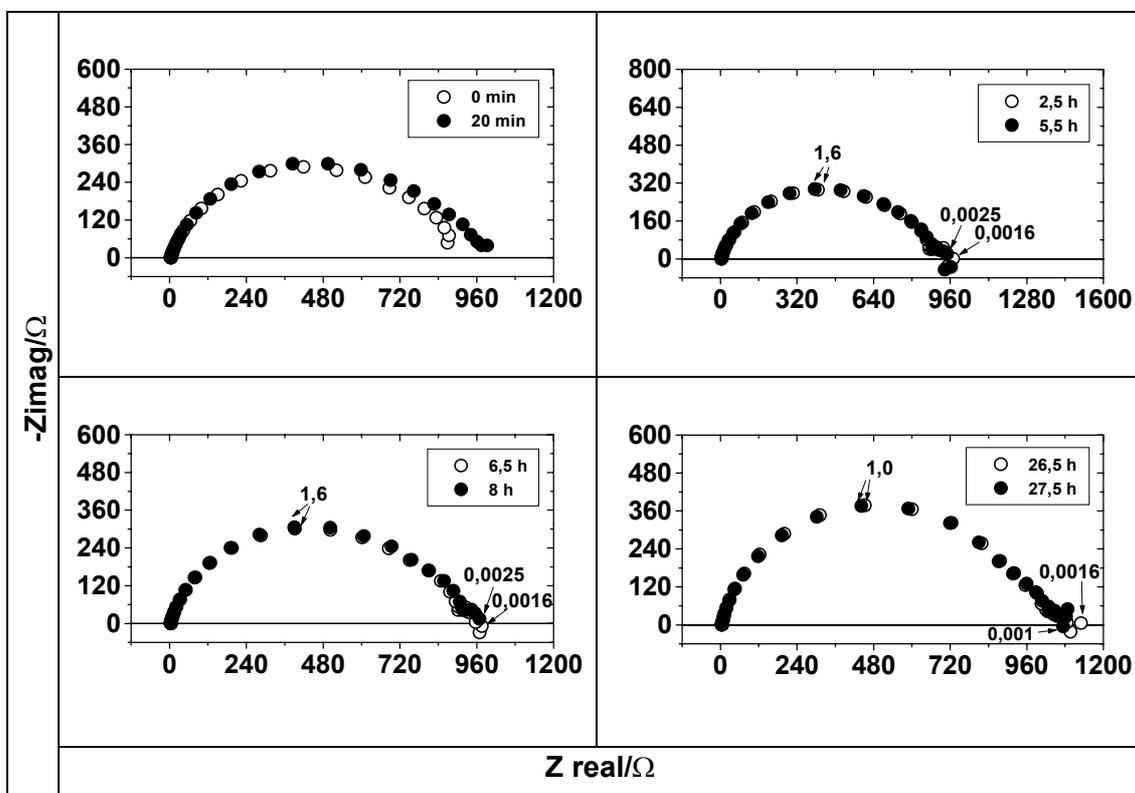
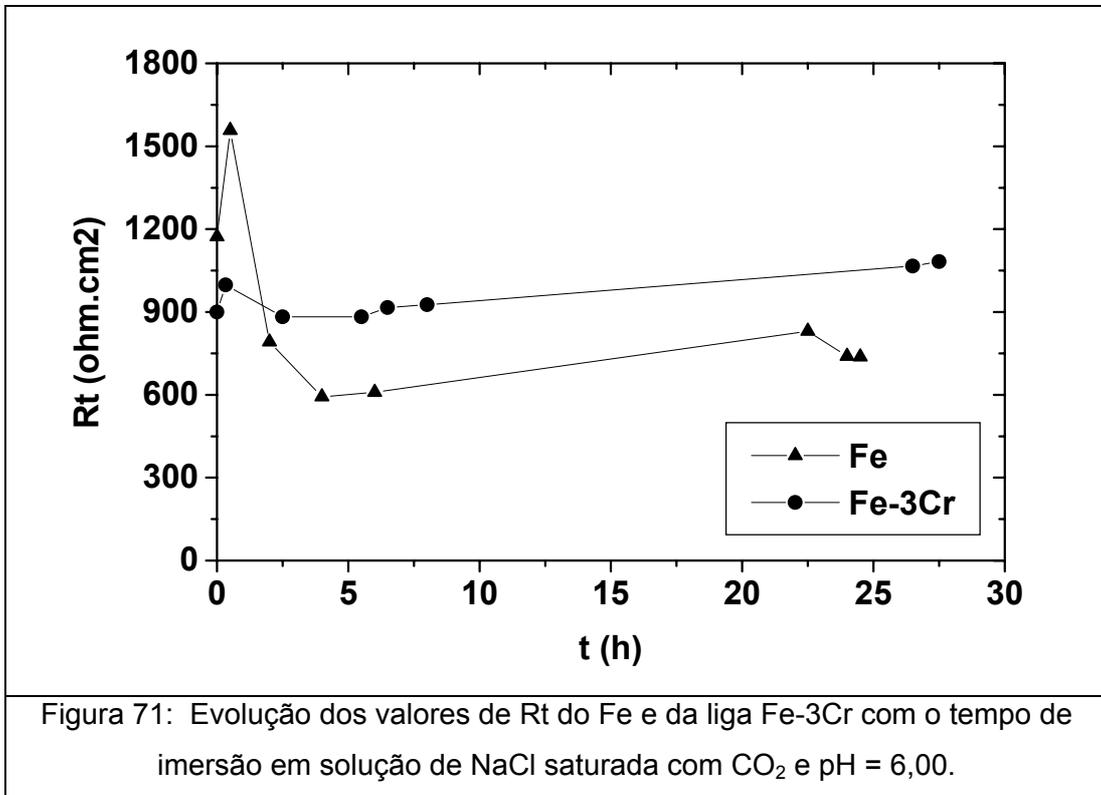
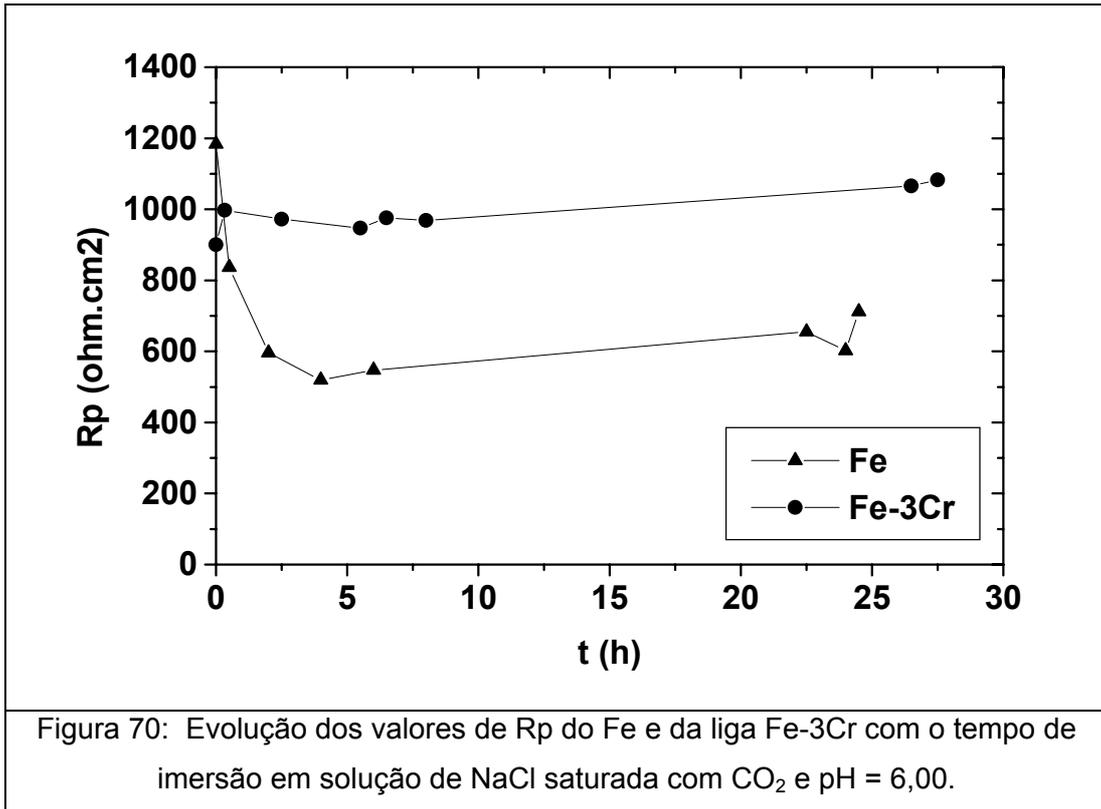


Figura 69: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=6,00. Freqüências em Hz.



## **5.3.2. SOLUÇÕES COM ACETATO**

### **5.3.2.1. EFEITO DO MATERIAL**

#### **➤ pH = 4,24:**

Os diagramas de impedância a 400 rpm do Fe e da liga Fe-3Cr em solução de NaCl (116 g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e na presença de acetato para pH 4,24 são mostrados nas figuras 72 e 73. Todos os diagramas apresentaram um arco capacitivo em altas frequências.

No caso do Fe, os diagramas são caracterizados inicialmente pela presença de um pequeno arco capacitivo para baixas frequências, que desaparece para tempos maiores de imersão. Todavia, para a liga Fe-3Cr os diagramas são caracterizados, em baixa frequência, pela presença de um pequeníssimo arco indutivo seguido de um capacitivo que se mantém para todos os tempos de imersão.

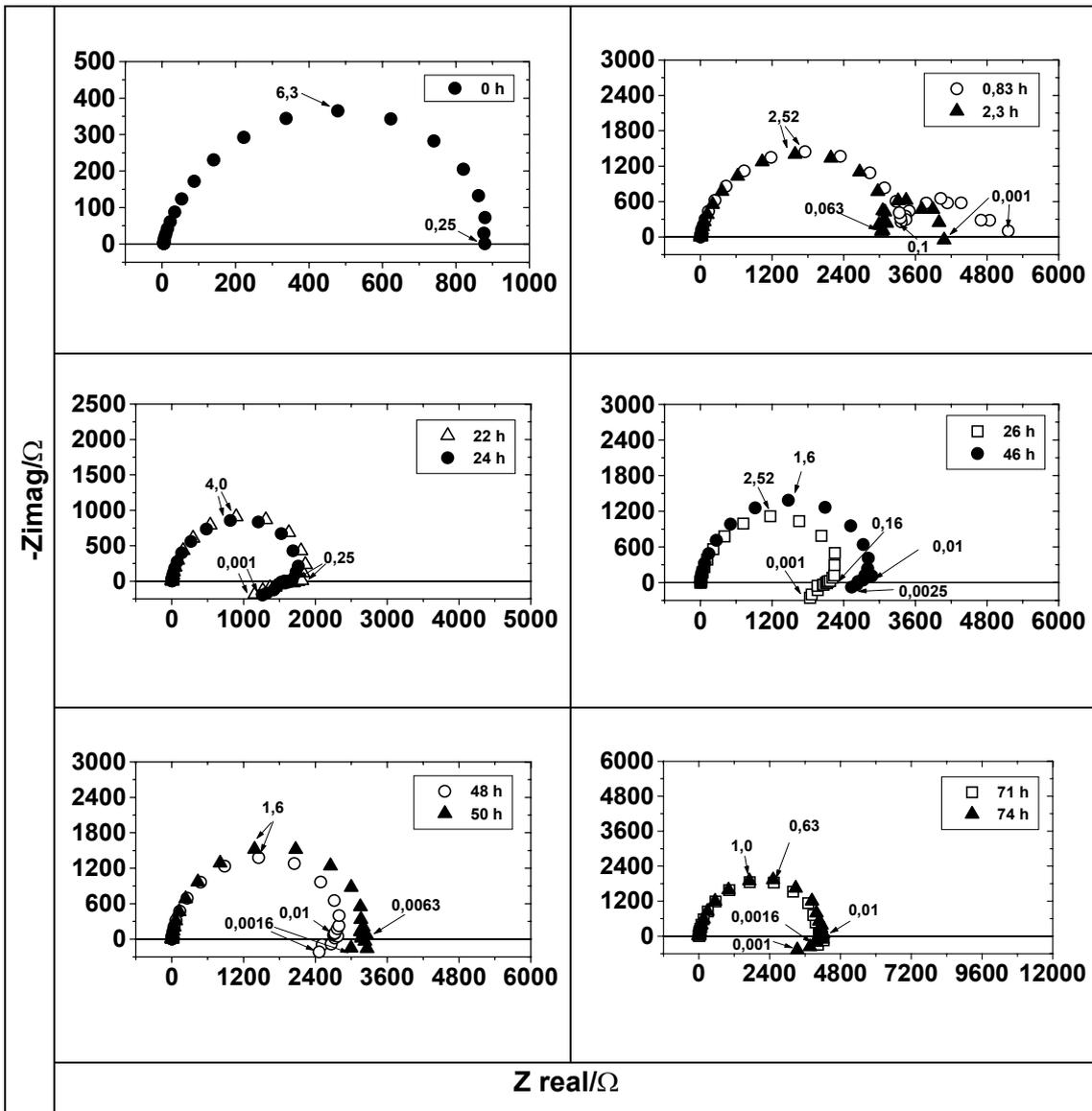


Figura 72: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=4,24 com acetato. Freqüências em Hz.

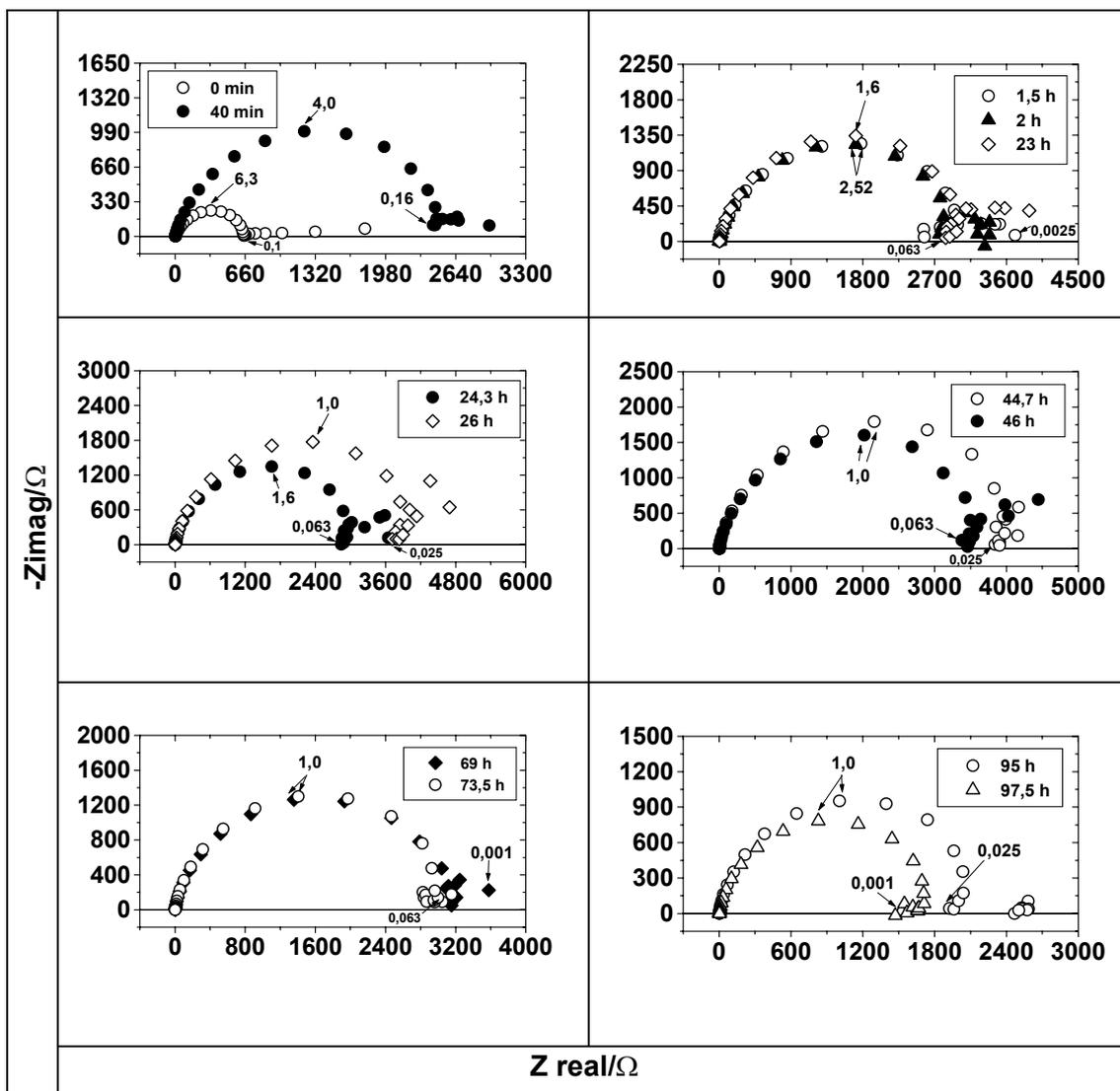


Figura 73: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L), saturada em CO<sub>2</sub> e pH=4,24 com acetato. Freqüências em Hz.

As figuras 74, 75, 76 e 77 mostram a evolução dos valores da resistência de polarização (Rp) e da resistência de transferência (Rt), do Fe e da liga Fe-3Cr, com o tempo de imersão. Em ambos os materiais Rp diminui, inicialmente, com o tempo de imersão, aumenta em tempos intermediários e volta a cair para tempos maiores. Estes resultados confirmam aqueles de perda de massa onde não foi possível achar uma lei linear para os materiais estudados. Ratifica assim a completa falta de sentido em expressar a perda de massa em mm/ano visto que a mesma varia com o tempo. Poder-se-á exprimir um valor médio, entretanto, neste caso seria necessário um grande número de ensaios ao longo de maiores tempos de imersão. Outro aspecto a ser destacado com os resultados de impedância é a temeridade de se estudar este material via curvas de polarização em um determinado tempo de imersão, em geral após alguns minutos. Com efeito, vemos que o comportamento do material varia

enormemente ao longo do tempo e, como visto, aquilo que pode ser verdadeiro em determinado instante pode não ser válido no instante seguinte.

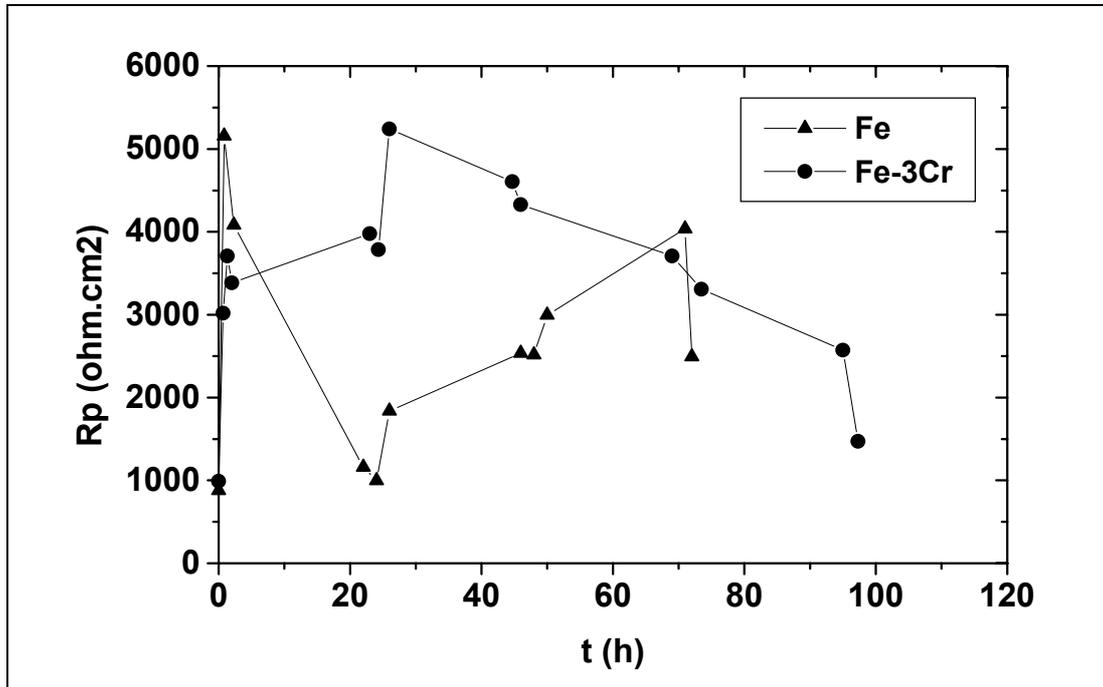


Figura 74: Evolução dos valores de Rp do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 4,24.

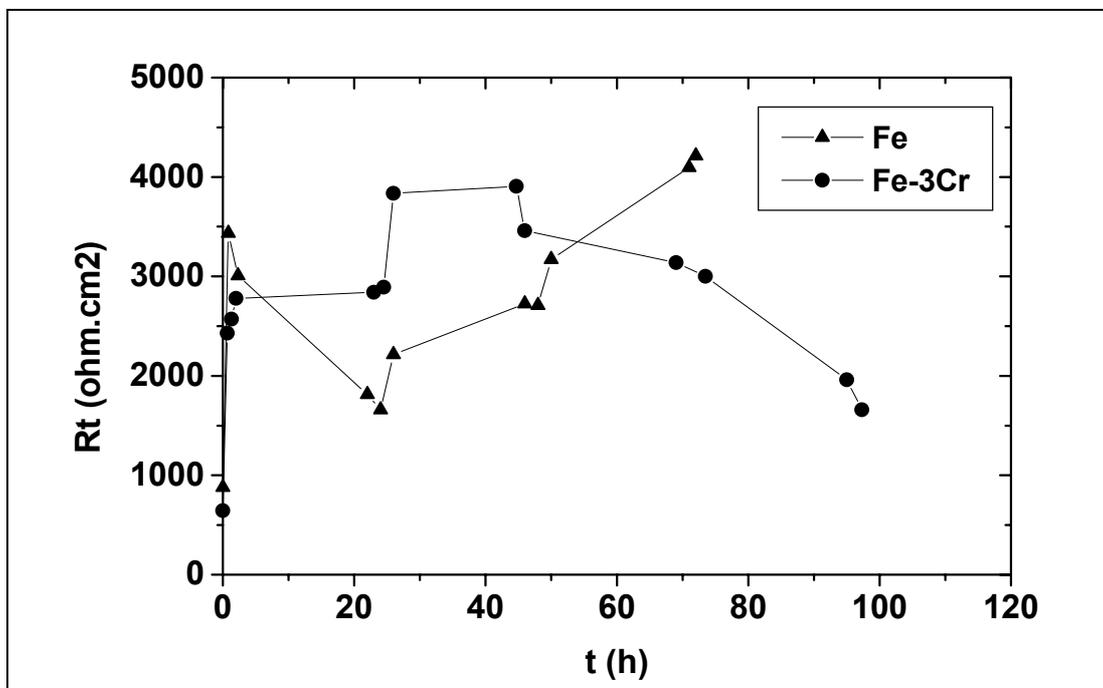
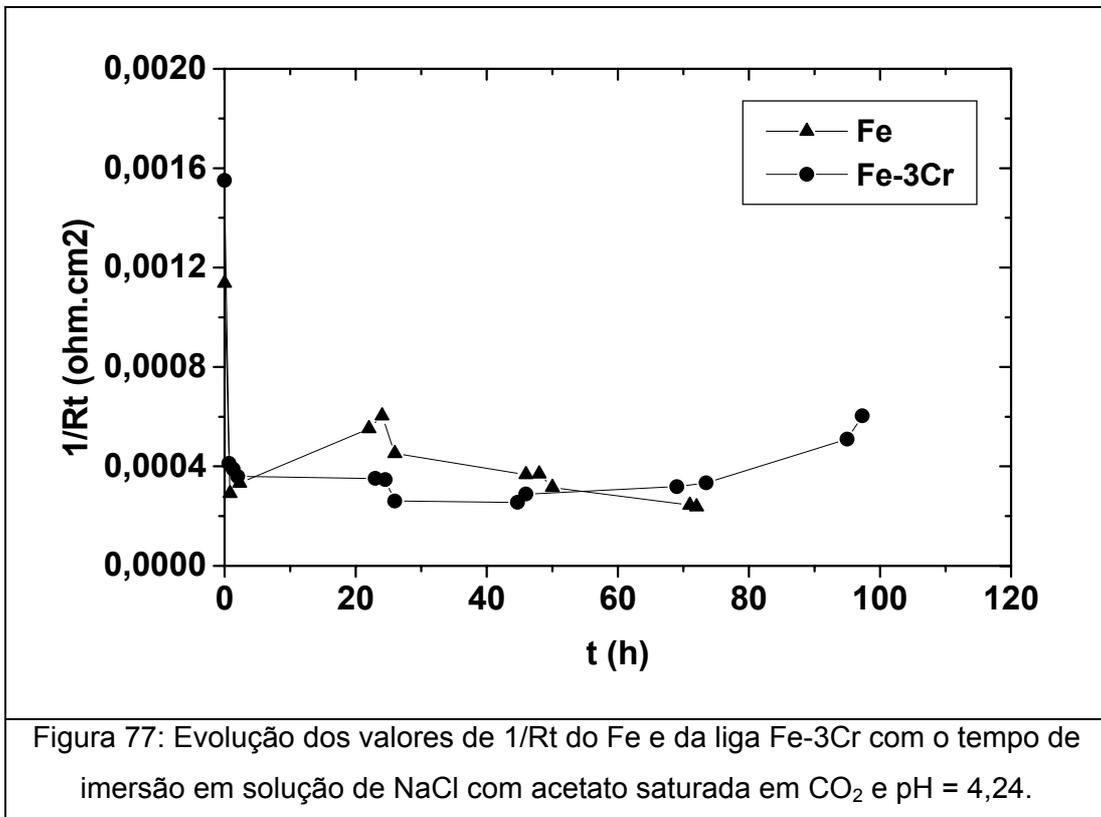
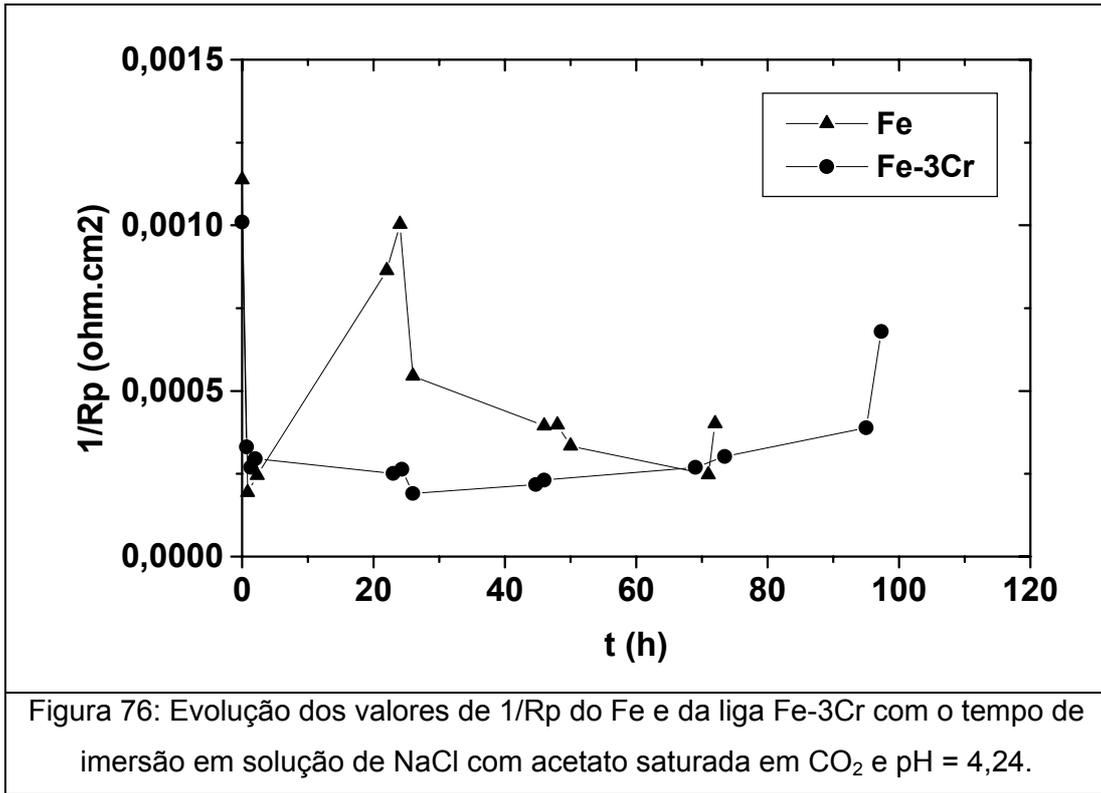


Figura 75: Evolução dos valores de Rt do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 4,24.



➤ pH = 5,00:

As figuras 78 e 79 mostram a evolução dos diagramas de impedância do Fe e da liga Fe-3Cr para pH 5,00 em função do tempo de imersão. Ambos os materiais apresentam, qualitativamente, o mesmo comportamento. Pode ser observada a presença de um arco capacitivo a altas freqüências e um outro bem pequeno a baixas freqüências. Com o aumento do tempo de imersão nota-se a presença do arco capacitivo seguido de um pequeníssimo arco indutivo e posteriormente um capacitivo. Contudo, para o Fe este arco indutivo desaparece para tempos maiores.

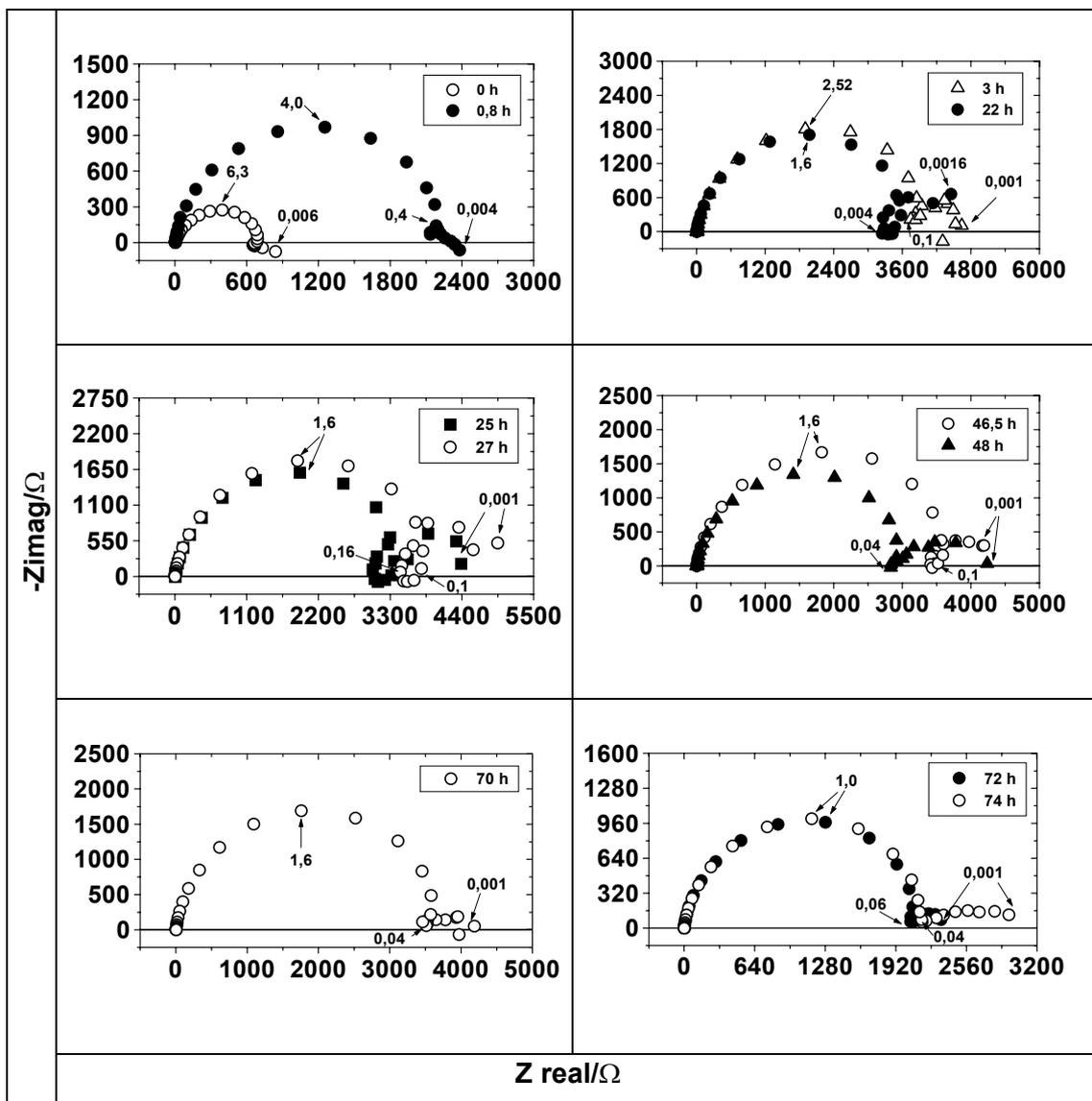


Figura 78: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada em CO<sub>2</sub> e pH=5. Freqüências em Hz.

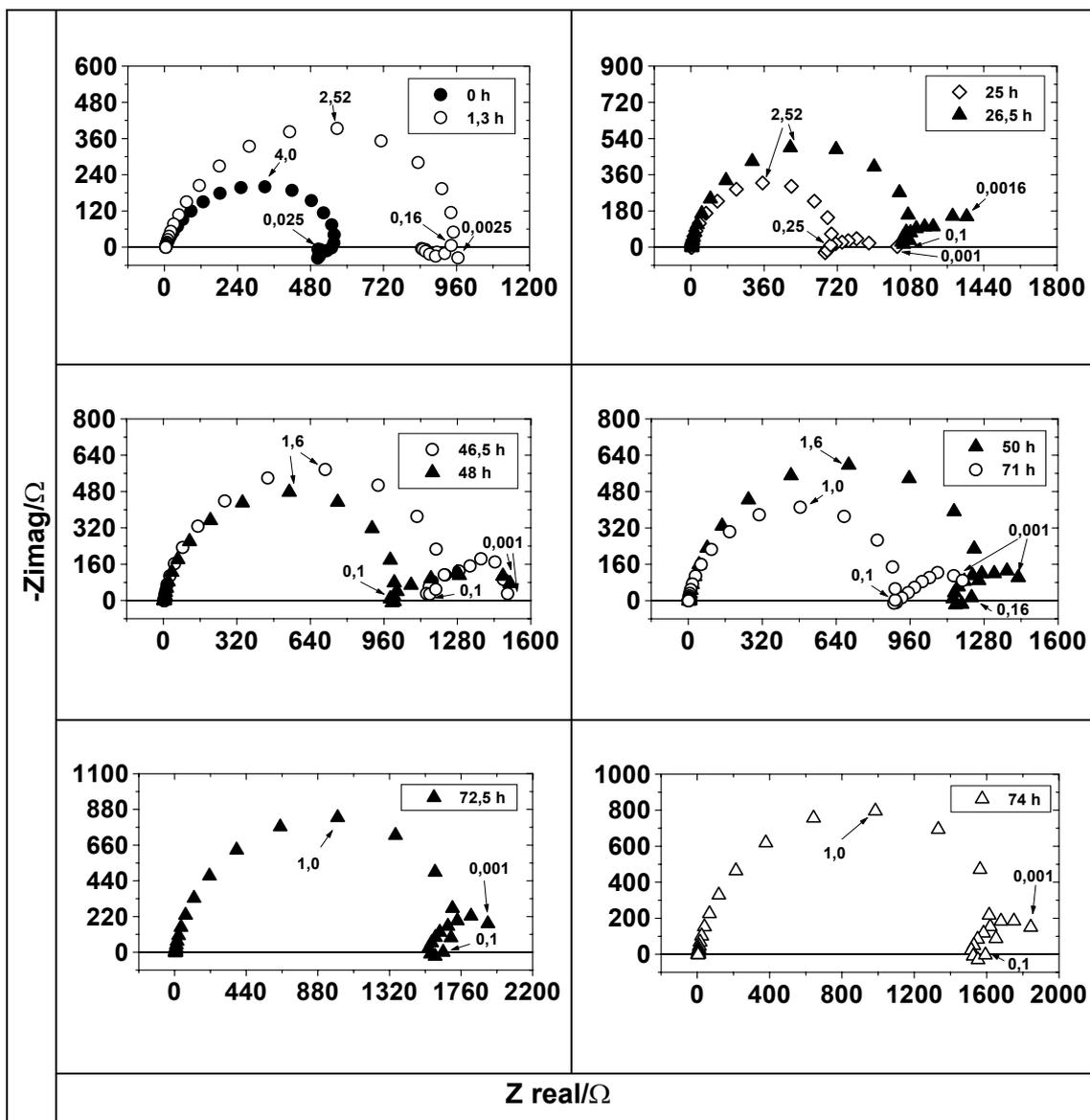


Figura 79: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada em CO<sub>2</sub> e pH=5. Frequências em Hz.

Os valores de  $R_p$  e  $R_t$  obtidos neste pH podem ser vistos nas figuras 80, 81, 82 e 83. Estes sugerem que  $R_p$  e  $R_t$  são praticamente constantes em todo o intervalo de tempo estudado, exceto no início e no final, onde podem ser observadas algumas variações. Além disso, cabe ressaltar que o  $R_p$  e  $R_t$  do Fe são maiores do que o da liga, o que indica uma menor taxa de corrosão.

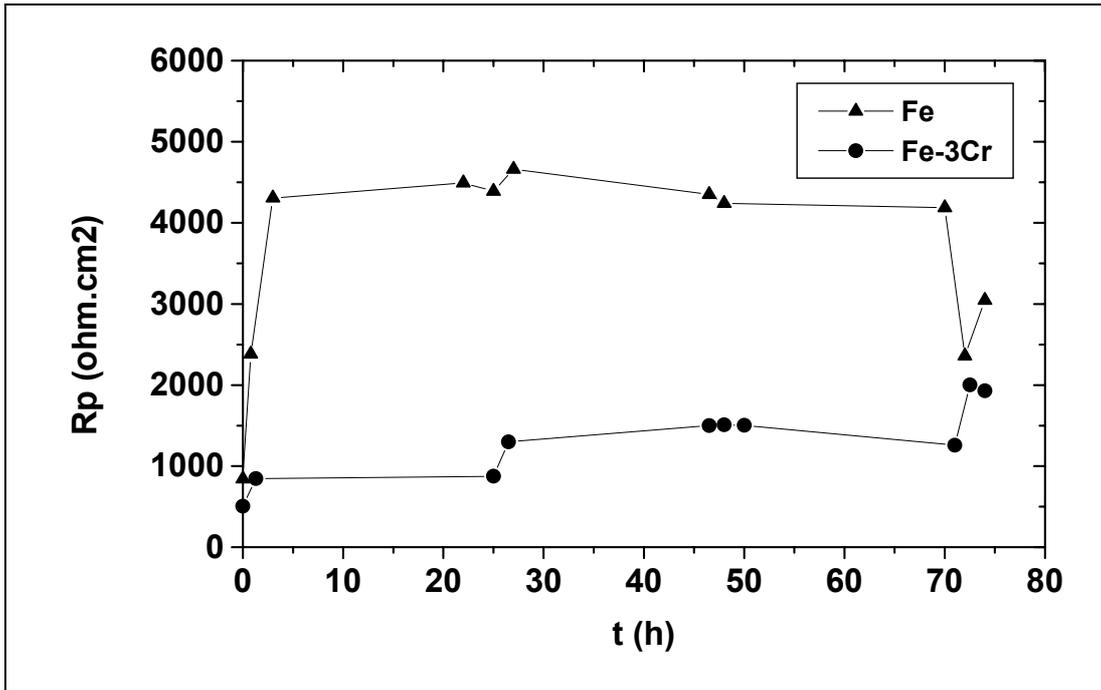


Figura 80: Evolução dos valores de Rp do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 5,00.

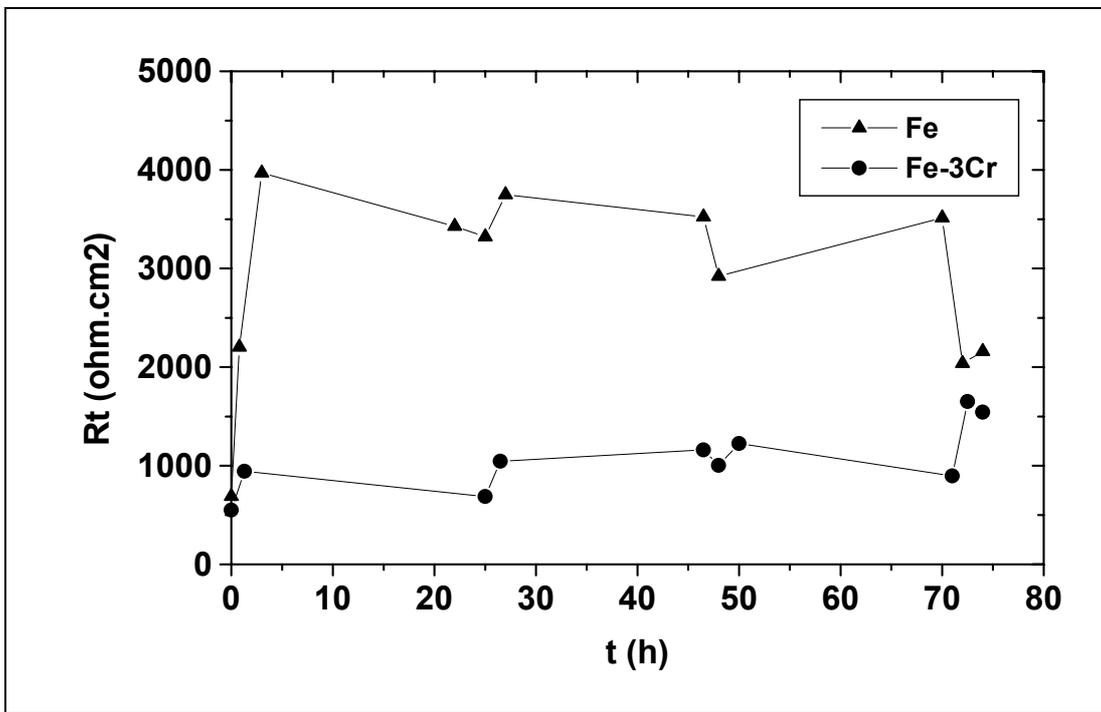


Figura 81: Evolução dos valores de Rt do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 5,00.

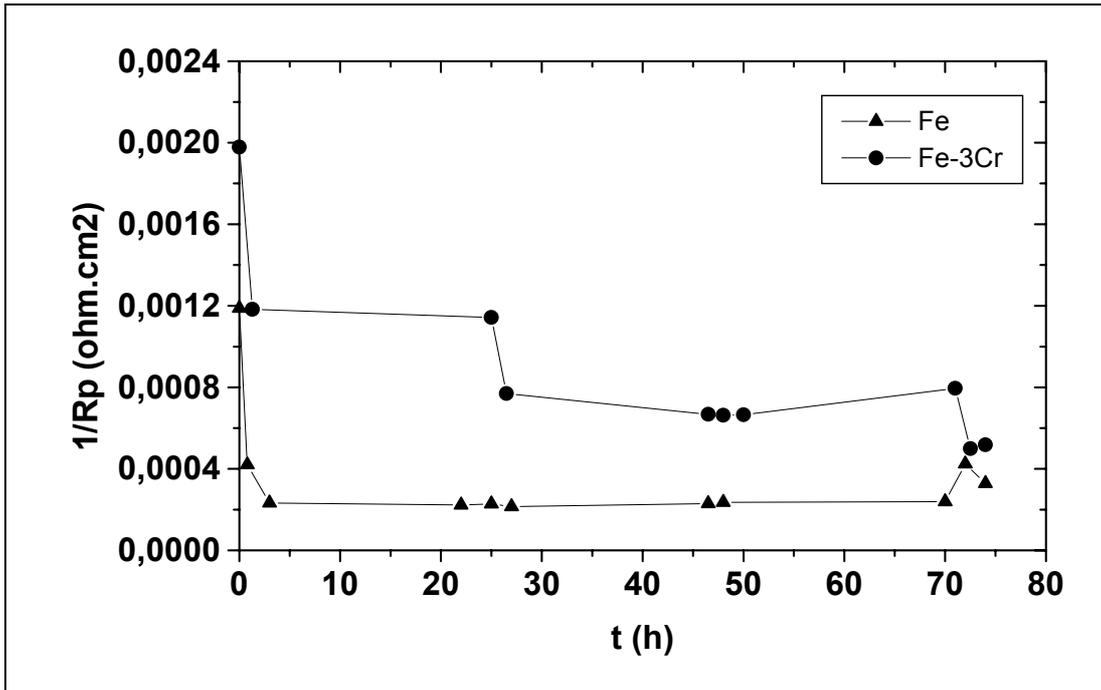


Figura 82: Evolução dos valores de 1/Rp do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 5,00.

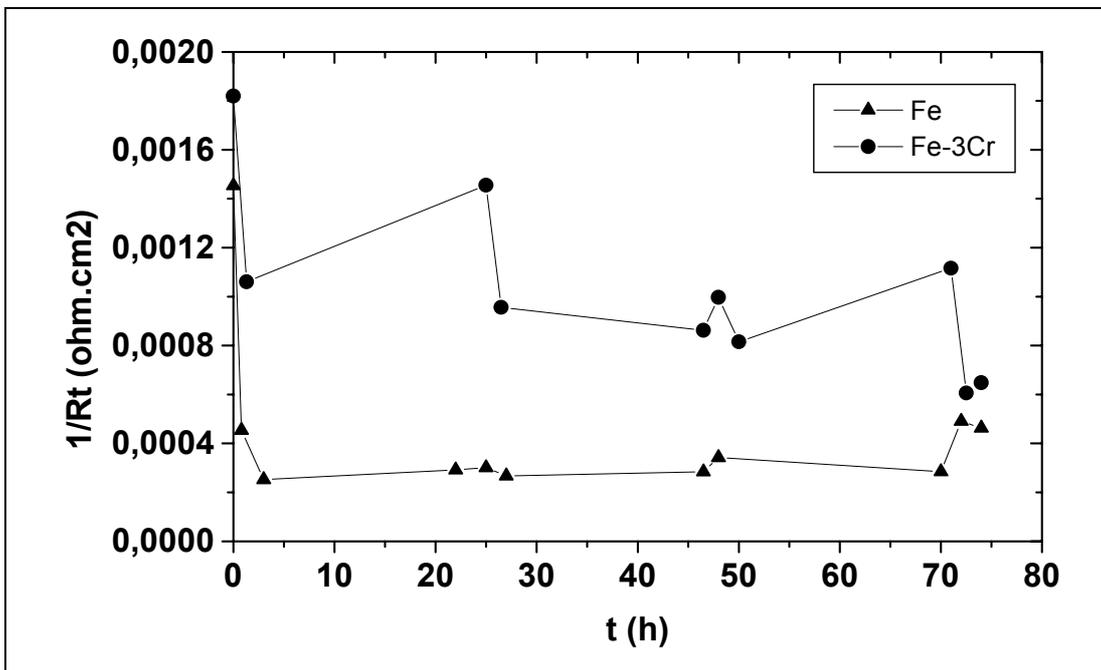


Figura 83: Evolução dos valores de 1/Rt do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 5,00.

➤ pH = 6,00:

O comportamento do Fe e da liga Fe-3Cr em pH 6 foi analisado através da evolução da impedância com o tempo. De acordo com as figuras 84 e 85, observamos que as características dos diagramas são semelhantes para ambos os materiais. De fato, pode ser notada a presença de um arco capacitivo seguido de um indutivo em todos os casos.

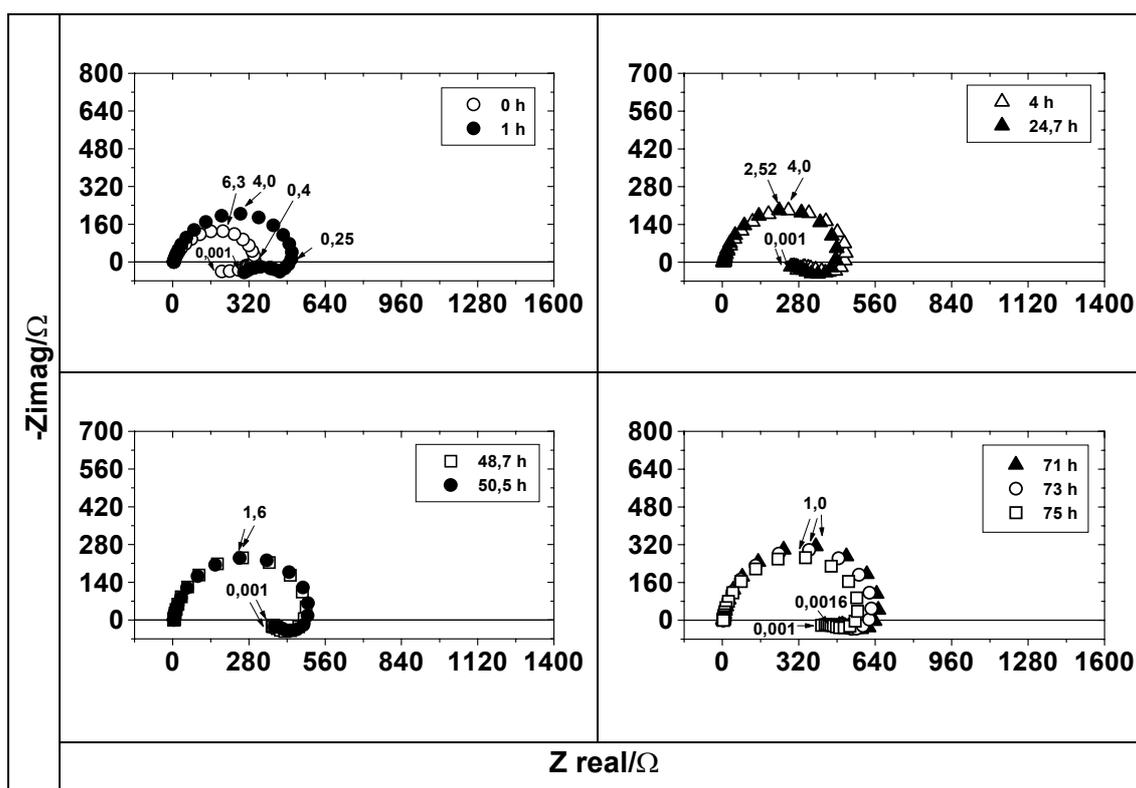


Figura 84: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada em CO<sub>2</sub> e pH=6. Freqüências em Hz.

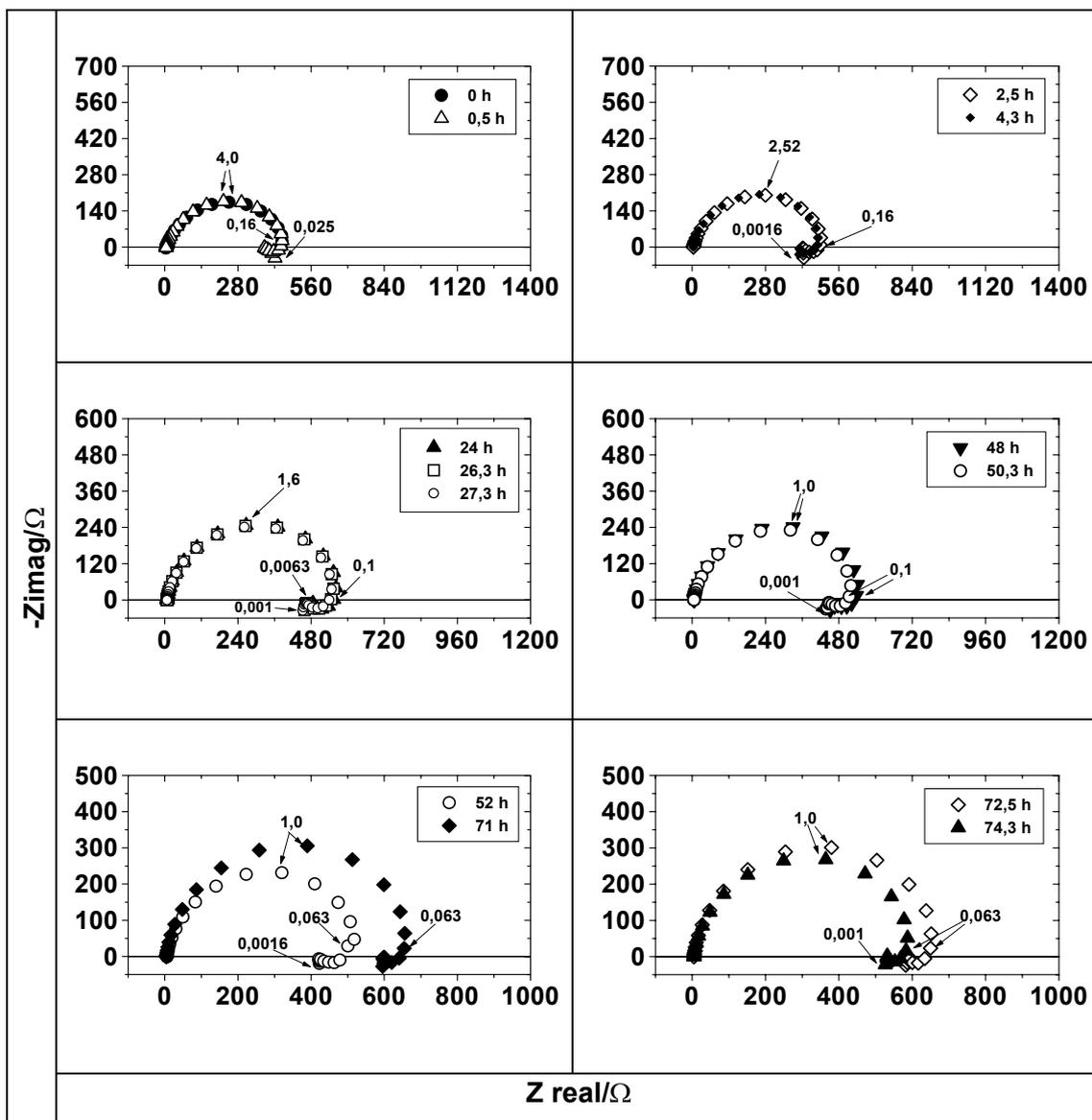


Figura 85: Diagramas de impedância com o tempo para o Fe-3Cr em solução de NaCl (116g/L) com acetato, saturada em CO<sub>2</sub> e pH=6. Freqüências em Hz.

As figuras 86, 87, 88 e 89 mostram a evolução do Rp e Rt com o tempo de imersão, onde podemos constatar, inicialmente, um ligeiro aumento do Rp e Rt que se torna constante e depois volta a aumentar para a liga Fe-3Cr, enquanto o Fe apresenta uma pequena diminuição, mas logo este aumenta significativamente. Além disso, verificamos que o Rp e Rt da liga são maior do que o do Fe, o que sugere uma menor taxa de corrosão. Esses resultados concordam com aqueles obtidos nos ensaios de perda de massa.

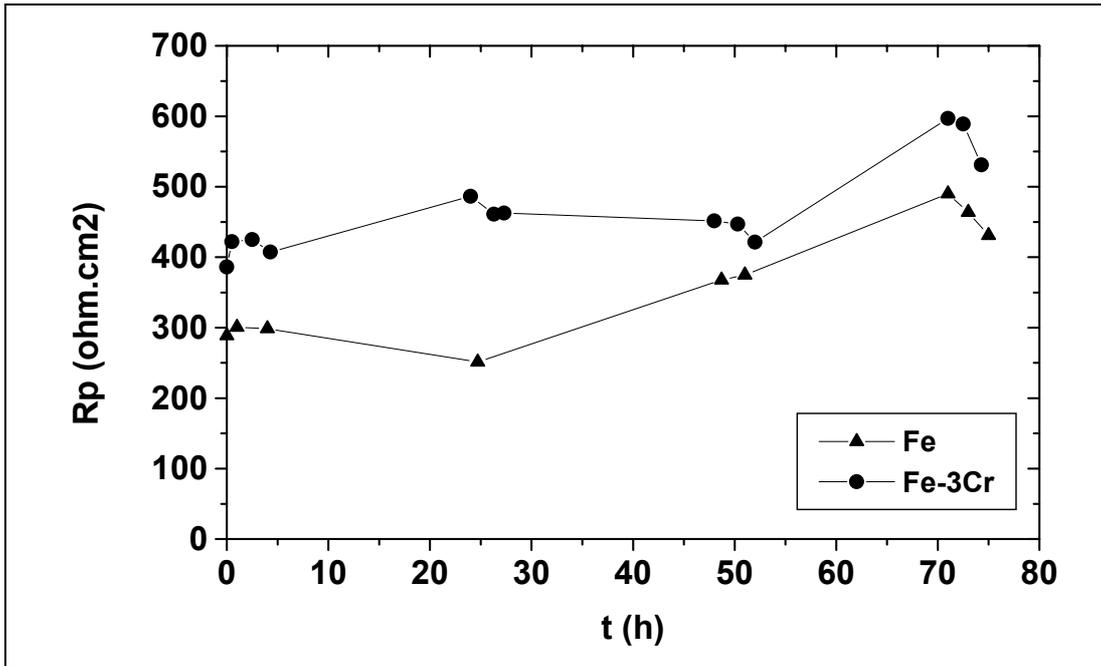


Figura 86: Evolução dos valores de Rp do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 6,00.

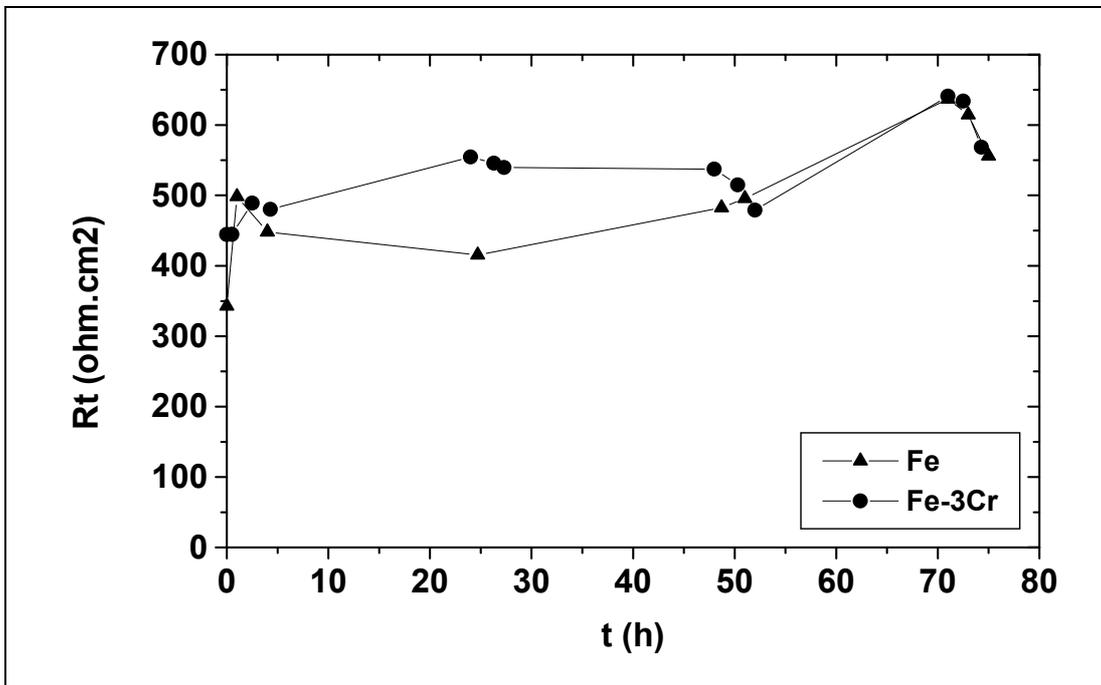
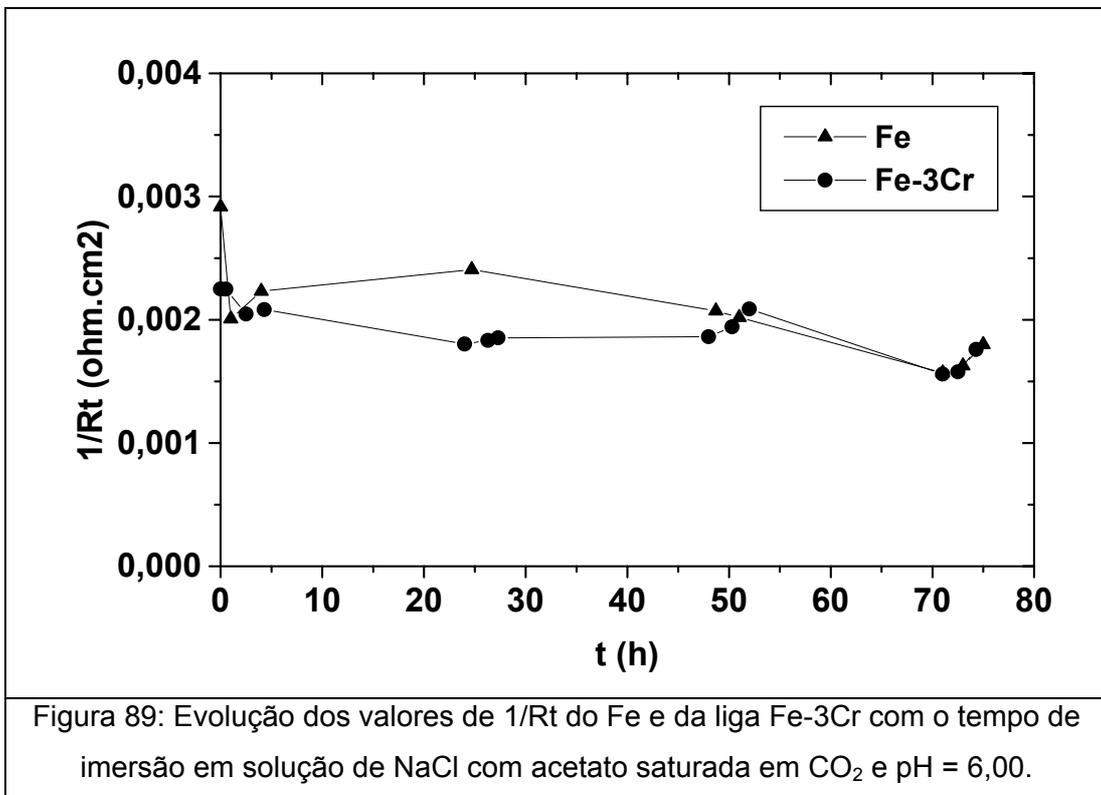
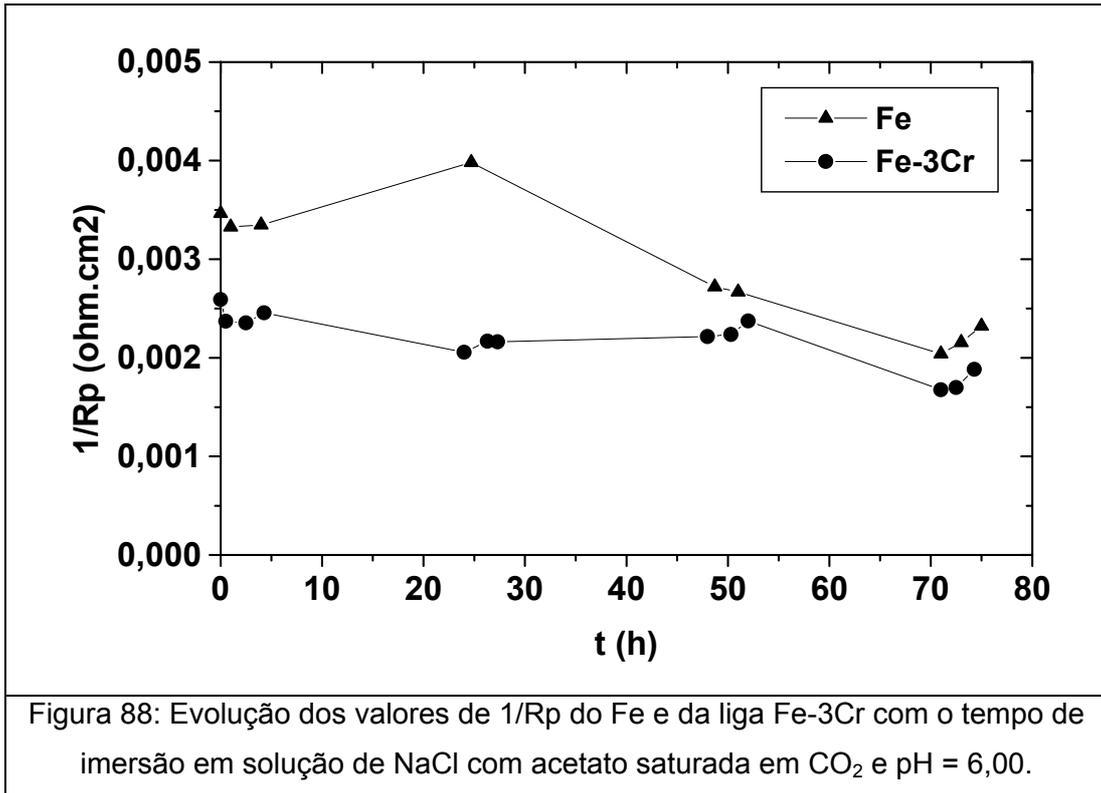


Figura 87: Evolução dos valores de Rt do Fe e da liga Fe-3Cr com o tempo de imersão em solução de NaCl com acetato saturada em CO<sub>2</sub> e pH = 6,00.



## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES**

Os resultados deste trabalho indicam que a metodologia utilizada nos ensaios de perda de massa apresentou-se muito eficiente e coerente com o observado nas medidas de impedância eletroquímica. Além disso, esta foi sensível em identificar as mudanças em função do tempo, bem como verificar a eficiência de proteção proporcionada pelo aumento no teor de cromo, através da determinação da resistência de polarização ou de transferência de carga a partir de medidas de EIS. Entretanto, a curva de polarização neste meio deve ser utilizada com cautela, visto que o sistema pode variar muito ao longo do tempo.

Foi visto que em meios somente com CO<sub>2</sub> o sistema apresenta velocidade de corrosão constante ao longo do tempo. Entretanto na presença de acetato, isto não mais ocorre. A técnica de impedância mostrou ser uma ferramenta importante para caracterizar e monitorar o sistema.

Finalmente, o papel benéfico de baixos teores de cromo nos aços, percebido pelas menores taxas de corrosão das ligas Fe-Cr do que do Fe puro, deve ser visto com atenção. Ele existe claramente para meios com CO<sub>2</sub>, diminui com o aumento do pH, e é praticamente inexistente na presença de acetato.

## CAPÍTULO 7

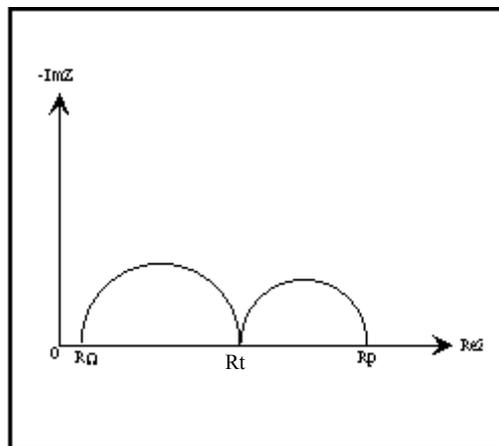
### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TAKABE, H., UEDA, M. "The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steels in CO<sub>2</sub> Environments", *Corrosion2001*, paper n. 01066, 2001.
- [2] LÓPEZ, D. A., PÉREZ, T., SIMISON, S. N. "The Influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steels in CO<sub>2</sub> Corrosion. A State-of-the-Art Appraisal", *Materials and Design*, v. 24, pp. 561-575, 2003.
- [3] HEUER, J. K., STUBBINS, J. F. "An XPS Characterization of FeCO<sub>3</sub> Films from CO<sub>2</sub> corrosion", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 1231-1243, 1999.
- [4] WU, S. L., CUI, Z. D., HE, F., et al "Characterization of the Surface Film Formed from carbon dioxide corrosion on N80 Steel", *Materials Letters*, Article in Press, 2003.
- [5] IKEDA, A., UEDA, M., and MUKAI, S. "CO<sub>2</sub> Behavior of Carbon and Cr Steels", *Advances in CO<sub>2</sub> corrosion*, v.1, pp. 39, 1984.
- [6] LÓPEZ, D. A., SCHREINER, W. H., SÁNCHEZ, S. R., et al. " The Influence of Carbon Steel Microstructure on Corrosion Layers An XPS and SEM Characterization", *Applied Surfac Science*, v. 207, pp. 69-85, 2003.
- [7] DUGSTAD, A., Corrosion 92-NACE, paper n. 14, 1992.
- [8] HAUSLER, R. H., STEGMANN, D. W., Corrosion 88-NACE, paper n. 863, 1988.
- [9] LINTER, B. R., BURSTEIN, G. T. "Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 117-139, 1999.
- [10] MORAES, F. D. *et al.* "Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Scales Related to Environmental Conditions", *Corrosion 2000*, paper n. 30, 2000.
- [11] TEBBAL, S., HACKERMAN, N. "Liquid Film Thickness and Weak Acids in the CO<sub>2</sub> Pitting of Steel", *Corrosion Science*, v. 34, n. 11, pp.1787-1792, 1993.
- [12] GRAY, L. G. S., ANDERSON, B. G., DANYSH, M. J., et al. "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide", *Corrosion 90*, paper N. 40, 1990.
- [13] HEDGES, B. and MCVEIGH, L. "The Role of Acetate in CO<sub>2</sub> Corrosion: the Double Whammy", *Corrosion 99*, paper n. 21, 1999.
- [14] UEDA, M. and TAKABE, H., "Effect of Oorganic Acid on CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon and Cr Bearing Steels", *Corrosion/98*, paper No. 35, 1998.
- [15] NYBORG, R., DUGSTAD, A. "Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0,5% Chromium Steel", *Corrosion 98*, paper n. 29, 1998.

- [16] SCHMITT, G., BOSCH, C., PANKOKE, U., et al, "Evaluation of Critical Flow Intensities for Filc in Sour Gas Production, *Corrosion* 98, paper n. 46,1998.
- [17] CROLET, J. L., BONIS, M. R. "How to Pressurize Autoclaves for Corrosion Testing Under CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Pressure", *Corrosion* 98, paper n. 102, 1998.
- [18] VIDEM, K. " The Influence of the State of the Surface on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in Aqueous CO<sub>2</sub> Solutions", *Surface Science*, v. 335, pp. 235-240, 1995.
- [19] CROLET, J. L., BONIS, M.R. "Basics of the Prediction of the Risks of CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Wells", *Corrosion* 89, paper n. 466, 1989.
- [20] DE WAARD, C., LOTZ, U., MILLIAMS, D. E. "Corrosion", *NACE*, 47, pp. 976, 1991.
- [21] DE WAARD, C., MILLIAMS, D. E. "Carbonic acid corrosion of steel", *Corrosion* 75, v. 31, n. 5, 1975.
- [22] CROLET, J. L., NESIC, S., THEVENOT, N., et al. "Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO<sub>2</sub> - basics revisited", *Corrosion* 96, paper n. 3, 1996.
- [23] INABA, H., KIMURA, M., YOKOKAWA, H. " Analysis of the Corrosion Resistance of Low Chromium-Steel in a Wet CO<sub>2</sub> Environment by the Use of Electrochemical Potential Diagram", *Corrosion Science*, v. 38 (9), pp. 1449-1461, 1996.
- [24] DENPO, K., OGAWA, H. "Effects of Nickel and Chromium on Corrosion Rate of Linepipe Steel", *Corrosion Science*, v. 35, n. 1-4, pp. 285-288, 1993.
- [25] ISHIKAWA, H., TERADA, Y., TAMEHIRO, H., et al "Chromium-Bearing Uoe Line Pipe for Service in Wet Carbon Dioxide Environment", *Pipeline Technology*, v. V, PP. 125-135, 1995.
- [26] IKEDA, A., UEDA, M., MUKAI, S. H., TX: NACE International, pp. 39-51, 1985.
- [27] UEDA, M., IKEDA, A., "Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO<sub>2</sub> Corrosion", *Corrosion* 96, paper n. 13, 1996.
- [28] KIMURA, M., SAITO, Y., NAKANO, Y. "Effects of Alloying Elements on Corrosion Resistance of High Strength Linepipe Steel in Wet CO<sub>2</sub> Environment", *Corrosion* 94, NACE, paper n. 18, 1988.
- [29] IKEDA, A., UEDA, M., MUKAI, S., "CO<sub>2</sub> B and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel", *Corrosion* 83, paper n. 45, 1983.
- [30] DUGSTAD, A. "Mechanism of Protective Film Formation During CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel", *Corrosion* 98, paper n. 31, 1998.
- [31] KERMANI, M. B., GONZALES, J. C. "Development of Low Carbon Cr-Mo Steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oilfield Applications", *Corrosion* 2001, NACE, paper n. 01065, 2001.

- [32] OLSEN, S., et al. "An Electrochemical Model for Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion", *Corrosion* 95, paper n. 131, 1995.
- [33] CROLET, J. L., BONIS, M. R. "The Role of Acetate Ions in CO<sub>2</sub> Corrosion", *Corrosion* 83, paper n. 160, 1983.
- [34] CROLET, J. L., THEVENOT, N., NESIC, S. "Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers", *Corrosion* 96, NACE, paper n. 4, 1996.
- [35] GARSANY, Y., PLETCHER, D., HEDGES, B. "Speciation and Electrochemistry of Brines Containing Acetate Ion and Carbon Dioxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, , 538-539, pp. 285-297, 2002.
- [36] CROLET, J. L., THEVENOT, N., DUGSTAD, A. "Role of Free Acetic Acid on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Steels", *Corrosion* 99, paper n. 24, 1999.
- [37] TEBBAL, S., HACKERMAN, N. "Effect of Buffer Capacity on the CO<sub>2</sub> Pitting of Steel", *Corrosion* 99, paper n. 23, 1999.
- [38] BOCKRIS, J. O. M., DRAZIC, D., DESPIC, A. R. "The Electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of Iron", *Electrochimica Acta*, v. 4, pp. 325, 1961.
- [39] LOTZ, V., BODEGON, L. V., OUWEHAND, C. "The Effect of Type of Oil or Gas Condensate on Carbonic Acid corrosion", *Corrosion* 91, 47 (8), pp. 634-645, 1991.
- [40] MATTOS, O. R., EPELBOIN, I., KEDDAM, M., TAKENONTI, H. "Dissolution and Passivation of Fe and Fe-Cr Alloys in Acidified Sulphate Medium: Influence of pH and Chromium Content", *Corrosion Science*, v. 19, 1105-1110, 1979.

## ANEXO I



Esquema de um diagrama de impedância mostrando a localização da resistência do eletrólito ( $R_{\Omega}$ ), a resistência de transferência ( $R_t$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ).