

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

VIVIANE BETTANIN

**TANINO DA ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO API5L X65 EM  
MEIO ÁCIDO**

Porto Alegre  
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TANINO DA ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO API5L  
X65 EM MEIO ÁCIDO**

VIVIANE BETTANIN

BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, Julho de 2018**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TANINO DA ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO API5L  
X65 EM MEIO ÁCIDO**

VIVIANE BETTANIN

BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eleani Maria Costa

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Cassel

Dissertação de Mestrado realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre**

**Julho, 2018**

## Ficha Catalográfica

B565t Bettanin, Viviane

Tanino da Acácia Negra como Inibidor de Corrosão do aço API5L X65 em Meio Ácido / Viviane Bettanin . – 2018.

114.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria Costa.

Co-orientadora: Profa. Dra. Eduardo Cassel.

1. aço API5L X65. 2. inibidor natural. 3. Acacia mearnsii. 4. corrosão por CO<sub>2</sub>. I. Costa, Eleani Maria. II. Cassel, Eduardo. III. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## TANINO DA ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DA CORROSÃO DE AÇO API5L X65 EM MEIO ÁCIDO

**CANDIDATA: VIVIANE BETTANIN**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

\_\_\_\_\_  
**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA**

\_\_\_\_\_  
**DR. EDUARDO CASSEL - CO-ORIENTADOR**

**BANCA EXAMINADORA**

\_\_\_\_\_  
**DRA. MARTA KERBER SCHÜTZ - ESCOLA DE CIÊNCIAS - PUCRS**

\_\_\_\_\_  
**DR. FELIPE DALLA VECCHIA - PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 96201-900  
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/politecnica

*Quando abro a porta de uma  
nova descoberta já encontro  
Deus lá dentro.*

*(Albert Einstein)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amores. Escrevo, não em ordem de importância, pois todos são únicos, mas diferentes.

Primeiramente, tenho guardado comigo sempre, com muito carinho, todo o amor e os ensinamentos que recebi dos meus pais, Valério e Maude. Todo o incentivo ao conhecimento, ao aprendizado, de que tudo deve ser feito com disciplina, dedicação, esforços e, acima de tudo, com amor. Minha mãe sempre foi uma inspiração para mim, pessoa íntegra, com princípios intocáveis, de um coração generoso. Saudades. Meu pai, inspiração de coragem, determinação. Faz falta.

Aos meus irmãos, Valéria e Giovani pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu marido, Arlei, pela dedicação, apoio e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por colocar em meu caminho este desafio e sempre estar comigo me ensinando a viver.

Aos professores Eleani Maria Costa e Eduardo Cassel pelos ensinamentos, paciência e disponibilidade.

A empresa TANAC S.A pelo fornecimento das amostras dos taninos vegetais da acácia negra.

As colegas Katryanne Bacca e Natália F. Lopez, pelo suporte e apoio na realização dos experimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, muito obrigada!



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....</b>	<b>17</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>18</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Corrosão na Indústria do Petróleo.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2. Tipos de Corrosão na Indústria de Petróleo e Principais Agentes.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.1 Corrosão ácida (corrosão por H<sub>2</sub>S).....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.2 Corrosão em presença de Oxigênio .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.3 Corrosão galvânica .....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.4 Corrosão em frestas.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.5 Corrosão por erosão .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.6 Corrosão microbiológica .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.7 Corrosão sob tensão.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.8 Corrosão por CO<sub>2</sub> (corrosão doce) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3 Inibidores de Corrosão .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3.1 Inibidores Tradicionais .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3.2 Inibidores Naturais .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.3 Taninos.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4 Aços API5L .....</b>	<b>57</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Aço API X65.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Tanino da Acácia Negra.....</b>	<b>64</b>

<b>4.3</b>	<b>Indução e Avaliação da Corrosão.....</b>	<b>65</b>
4.3.1.	Corrosão em Solução de HCl 0,1 M a Pressão Atmosférica .....	66
4.3.2.	Corrosão em Meio contendo CO <sub>2</sub> a Alta Pressão e Alta Temperatura .....	66
<b>4.4</b>	<b>Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão.....</b>	<b>68</b>
4.4.1	Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão: Meio de HCl 0,1 M .....	69
4.4.2	Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão: Meio água saturada com CO <sub>2</sub> a Alta Pressão .....	70
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1</b>	<b>Comportamento do Tanino de Acácia Negra como Inibidor de Corrosão em HCl a Pressão Atmosférica e Meio Naturalmente Aerado .....</b>	<b>75</b>
5.1.1	Tanino Comercial Macrospec.....	75
5.1.2	Tanino Comercial Weibull.....	79
5.1.3	Comparativo de Desempenho dos Taninos Macrospec e Weibull no meio de HCl 0,1 M.....	82
<b>5.2</b>	<b>Comportamento do Tanino da Acácia Negra como Inibidor de Corrosão em Água Saturada com CO<sub>2</sub> a Alta Pressão e Alta Temperatura .....</b>	<b>84</b>
5.2.1	Tanino Comercial Macrospec.....	84
5.2.2	Tanino Comercial Weibull.....	87
5.2.3	Comparativo de Desempenho dos Taninos Macrospec e Weibull no meio de Água Saturada com CO <sub>2</sub> a Alta pressão e Alta Temperatura.....	90
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Corrosão em tubo de aço (oleoduto e gasoduto) devido a presença de H <sub>2</sub> S. Fonte: Popoola et al. (2013).....	27
Figura 3.2. Corrosão em presença de oxigênio causada em tubulação. Fonte: Popoola et al. (2013). .....	28
Figura 3.3. Corrosão galvânica devido ao contato do bronze com o alumínio na parte de um equipamento utilizado na produção de óleo e gás. Fonte: Popoola et al. (2013). .....	28
Figura 3.4. Corrosão em fresta em suportes de tubulação. Fonte: Inspeção de Equipamentos (2018). .....	29
Figura 3.5. Corrosão microbiológica em duto. Fonte: Papoola et al. (2013). .....	30
Figura 3.6. Corrosão sob tensão em duto. Fonte: Popoola et al. (2013).....	31
Figura 3.7. Corrosão uniforme em aço por CO <sub>2</sub> . Fonte: Go-Tech (2015).....	31
Figura 3.8. Corrosão por <i>pitting</i> em tubo de aço em meio rico com CO <sub>2</sub> . Fonte: Popoola et al. (2013). .....	32
Figura 3.9. Corrosão por mesa. Fonte: Institute for Energy Technology (2018).....	33
Figura 3.10. Taxas de corrosão em diferentes temperaturas do aço API 110 quando exposto à solução salina e 4 MPa de pressão. Fonte: Yin et al <sup>a</sup> . (2009). .....	37
Figura 3.11. Imagens de MEV (vista do topo) (a) API X52, (b) API X56 à 90°C e (c) API X52 (d) API X56 à 120°C, à 2,1 MPa. Fonte: Das e Khanna (2004). .....	38
Figura 3.12. Imagens MEV (vista do topo) para o aço X70 exposto a 65°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazzari et al. (2010).....	38
Figura 3.13. Imagens MEV para o aço X70 exposto a 75°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazzari et al., 2010. ....	39
Figura 3.14. Imagens MEV (visto de topo) para o aço X70 exposto a 85°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazzari et al. (2010).....	39

- Figura 3.15. Taxas de corrosão em função do tempo de imersão para pressão parcial de CO<sub>2</sub> (1 MPa) e condições supercrítica (9,5 MPa) e temperatura de 80°C. Fonte: Zhang et al. (2012). .....42
- Figura 3.16. Imagens de superfícies das amostras expostas ao meio aquoso saturado com CO<sub>2</sub> em aquífero salino, a 60°C em pressão ambiente. Fonte: Adaptado de Pfening et al. (2011). .....45
- Figura 3.17. Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico. (a) com o inibidor (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (2003). .....48
- Figura 3.18. Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (1996). .....48
- Figura 3.19. Curvas de polarização para o aço UNS S31254 em meio de salmoura acidificada e com a presença de CO<sub>2</sub> para o inibidor de *Chromolaena odorata* a 40°C. Fonte: Aribo et al. (2017). .....52
- Figura 3.20. Curvas de polarização para o aço UNS S31254 em meio de salmoura acidificada e com a presença de CO<sub>2</sub> para o inibidor *Tridax procumbensa* a 40°C. Fonte: Aribo et al. (2017). .....52
- Figura 3.21. Estrutura básica das unidades flavonoides dos taninos condensáveis. Fonte: Belgacem e Gandini modificado (2008). .....54
- Figura 3.22. Unidades flavan-3,4-dióis: (a) (+) - leucofisetinidina e (b) (+) - leucorobinetidina. Fonte: Pizzi (1983). .....54
- Figura 3.23. Unidades flavan-3-óis: (a) (-) – fisetinidol, (b) (-) – robinetidinol, (c) (+) – catequina e (d) (+) – galocatequina. Fonte: Pizzi (1983). .....55
- Figura 3.24. Unidades dihidroflavonóis: (a) (+) – fustina e (b) (+) – dihidrorobinetina. Fonte: Pizzi (1983). .....55
- Figura 3.25. Unidades flavonóis: (a) fisetina e (b) robinetina. Fonte: Pizzi (1983). ...55
- Figura 3.26. Unidade flavanona denominada (+) – butina. Fonte: Pizzi (1983). .....56
- Figura 3.27. Unidades chalconas: (a) buteina e (b) robteina. Fonte: Pizzi (1983). ....56
- Figura 3.28. Imagem de MEV da superfície do aço SAE 1010 corroído no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de 12 g/L de tanino da acácia negra durante 2160 h a 70°C a 15 MPa. Fonte: Marcolino (2015). .....57

- Figura 4.1. Imagens de microscopia óptica (a) transversal e (b) longitudinal da microestrutura do aço API5L X65 em um aumento de 500X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular e perlita na microestrutura. Fonte: O autor. .... 63
- Figura 4.2. Imagem de MEV da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia eletrônica de varredura (SE) em um aumento de 1000X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular, perlita e carbonetos nos contornos de grão. Fonte: O autor. .... 64
- Figura 4.3. Organograma dos experimentos realizados. Fonte: O autor..... 65
- Figura 4.4 Reator de aço inoxidável AISI 316L utilizado para os ensaios de corrosão em meio aquoso com CO<sub>2</sub> a alta pressão e alta temperatura. .... 67
- Figura 4.5. Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova em água saturada com CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de Lopez, 2017. .... 68
- Figura 4.6. Fluxograma ilustrando as técnicas utilizadas para a avaliação da corrosão e análise dos produtos de corrosão formados na superfície do aço API X65 nos meios de HCl e água saturada com CO<sub>2</sub>. .... 68
- Figura 4.7. Gráfico de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida. Fonte: ASTM G1-03 (2010). .... 71
- Figura 5.1. Curvas de polarização para o aço API X65 em solução de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Macrospec. Fonte: O autor. .... 76
- Figura 5.2. Imagens de MEV da superfície e após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, sem a presença de tanino, (a) aumento de 100 µm e (b) aumento de 20 µm. Fonte: O autor. .... 77
- Figura 5.3. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 3g/L de tanino Macrospec. (d) , (f) e (h) com aumento de 100 µm e (e), (g) e (i) com aumento de 20 µm e (c) com aumento de 1mm. Fonte: O autor..... 77
- Figura 5.4. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 6 g/L de tanino Macrospec (k) , e (m) com aumento de 100 µm e (l) e (n) com aumento de 20 µm e (j) com aumento de 1mm. Fonte: O autor.. Fonte: O autor. .... 78
- Figura 5.5. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 12 g/L de tanino Macrospec (p) e

(r) com aumento de 100  $\mu\text{m}$  e (q) e (s) com aumento de 20  $\mu\text{m}$  e (o) com aumento de 300  $\mu\text{m}$ . Fonte: O autor. Fonte: O autor. .... 78

Figura 5.6 Curvas de polarização para o aço API X65 em solução de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Weibull. Fonte: O autor. .... 79

Figura 5.7. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API5L X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Weibull. (a) 3,0 g/L e 100  $\mu\text{m}$ , (b) 3,0 g/L e 20  $\mu\text{m}$ , (c) 6,0 g/L e 100  $\mu\text{m}$ , (d) 6 g/L e 20  $\mu\text{m}$ , (e) 12 g/L e 100  $\mu\text{m}$  e (f) 12 g/L e 20  $\mu\text{m}$ . Fonte: O autor. .... 81

Figura 5.8. Resistência de polarização para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de taninos Macrospec e Weibull. Fonte: O autor. .... 82

Figura 5.9. Eficiência de inibição para a corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica nas três diferentes concentrações de taninos Macrospec e Weibull. Fonte: O autor. .... 82

Figura 5.10. Comparativo de curvas de polarização do aço X65 em solução HCl 0,1 M, para concentração 12 g/L de taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor ..... 83

Figura 5.11 Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposto em solução de água saturada com  $\text{CO}_2$ , com adição de 12 g/L de tanino comercial Macrospec durante 168 horas, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor. .... 84

Figura 5.12. Imagens de MEV da superfície corroída do aço X65 em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a 15 MPa e 50°C e com a presença de 12 g/L de tanino comercial Macrospec. Fonte: O autor. .... 86

Figura 5.13. Difratoograma de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Macrospec. Fonte: O autor..... 87

Figura 5.14. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com  $\text{CO}_2$ , com adição de 12 g/L de tanino comercial Weibull durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor. .... 88

Figura 5.15. Imagens de MEV da superfície corroída do aço API5L X65 mostrando produtos de corrosão formados em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a 15 MPa, 50°C e 12 g/L de tanino comercial Weibull. (a) vista de topo; (b) e

(c) cristais, (d) e (e) superfície mais clara e homogênea, e (f) e (g) superfície com filme mais escuro. Fonte: O autor. ....89

Figura 5.16. Difratoograma de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull. Fonte: O autor. ....90

Figura 5.17. Taxa de corrosão média obtida por perda de massa para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, sem adição de tanino e com adição de 12 g/L de tanino comercial Macrospec e 12 g/L de tanino comercial Weibull durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor. ....91

Figura 5.18. Comparativo de curvas de polarização dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec e sem adição de tanino. Fonte: O autor. ....92

Figura 5.19. Comparativo de diferença de massa do aço X65 antes e após o experimento em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec. Fonte: O autor. ....93

Figura 5.20. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, com adição de 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor. ....94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resistência mecânica requerida para aços API. Fonte: API5L (2000)...	59
Tabela 3.2. Composição química (%) dos aços API5L. Fonte: API (2000). ....	59
Tabela 4.1. Composição química (%) do aço API5L X65 analisado por espectrometria de emissão óptica. ....	62
Tabela 4.2. Classificação da taxa de corrosão segundo a norma NACE RP-07-75..	72
Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos e eficiência de inibição para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica e temperatura ambiente com diferentes concentrações de tanino Macrospec. Fonte: O autor .....	75
Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos e eficiência de inibição para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica e temperatura ambiente com diferentes concentrações de tanino Weibull. Fonte: O autor .....	80
Tabela 5.3. Tabela dos parâmetros eletroquímicos do aço X65 em solução de HCl 0,1 M para concentração 12 g/L de taninos comerciais Weibull e Macrospec Fonte: O autor .....	84
Tabela 5.4. Tabela dos parâmetros eletroquímicos dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com CO <sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa para concentração 12 g/L dos taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor.....	93
Tabela 5.5. Tabela de massa das amostras do aço X65 antes e após experimento em meio de água saturada com CO <sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa para concentração 12 g/L dos taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor. ....	93



## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

EOR	Recuperação avançada de óleo	
API	<i>American Petroleum Institute</i>	
ARBL	Alta resistência e baixa liga	
DRX	Difração de raios X	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	
EDS	Espectroscopia de energia dispersa	
M	Molaridade	mol/L
TC	Taxa de corrosão	mm/a
A	Área	cm <sup>2</sup>
$\rho$	Densidade do aço	g/cm <sup>3</sup>
w	Perda de massa	g
k	Constante	
t	Tempo de exposição	h
ET	Eletrodo de trabalho	
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado	
CE	Contra eletrodo	
pH	Potencial hidrogeniônico	
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão	V
$i_{\text{corr}}$	Densidade de corrente de corrosão	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$R_p$	Resistência à polarização	$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$

## RESUMO

BETTANIN, Viviane. **Tanino da Acácia Negra como Inibidor de Processo de Corrosão do Aço API5L X65 em Meio Ácido**. Porto Alegre. 2018. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Visando diminuir os impactos ambientais causados por substâncias químicas nocivas ao meio ambiente e à saúde humana, a procura por substitutos naturais destes compostos em diversas aplicações vem sendo intensificada. Taninos compreendem uma classe de compostos polifenólicos naturais extraídos de plantas, podendo ser usados como inibidores de corrosão em meio aquoso. Neste estudo avaliou-se a utilização de dois taninos vegetais da acácia negra (*Acacia mearnsii*), Weibull (em pó) e Macrospec (líquido), como inibidores de corrosão em meios ácidos em ambiente atmosférico e em ambiente com a presença de CO<sub>2</sub> a alta pressão. Corpos de prova de aço API5L X65 foram expostos a meio acidificado com HCl 0,1 M com diferentes concentrações de taninos e o melhor resultado no que se refere à concentração do tanino para a inibição de corrosão foi replicado para um meio com água saturada com CO<sub>2</sub> a 15 MPa e 50°C. Para caracterização foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, e testes de perda de massa. Os resultados indicaram que ambos os taninos, em meio de HCl 0,1 M e pressão atmosférica, apresentaram desempenho similar no que diz respeito aos efeitos de inibição da corrosão e a maior dosagem utilizada (12 g/L) foi a que apresentou melhor eficiência de inibição. Porém, quando testados em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 15 MPa o comportamento dos taninos foi distinto, sendo que apenas o tanino Macrospec teve ação inibitória nas condições testadas.

Palavras-Chaves: aço API5L X65; inibidor natural, *Acacia mearnsii*, corrosão por CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

BETTANIN, Viviane. **Black Wattle Tannin as Corrosion Inhibitor for API5L X65 Steel in Acid Environment.** Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In order to reduce the environmental impacts caused by chemical harmful to the environmental and to human health, the development of natural substances that are able to substitute these dangerous components have been increased. Tannins are a group of natural polyphenolic components extracted from plants that could be used as corrosion inhibitors. This study investigates the utilization of two bark of black wattles (*Acacia mearnsii*) as corrosion inhibitors, Weibull and Macrospec, in acidic medium and in atmospheric environment and in aqueous CO<sub>2</sub> rich medium under high pressure. API 5L X65 steel samples were exposed to a corrosive medium (0.1 M HCl) with different tannin concentrations. The best results were duplicate to an environmental with CO<sub>2</sub> saturated water at 15 MPa and 50°C. In order to characterize the specimens scanning electron microscopy by gun field emission, energy dispersive spectroscopy, X ray diffraction, mass loss tests and potentiodynamic polarization tests were used. The results indicated that both tannins, at atmospheric pressure and 0.1 M HCl corrosive environment have similar performance as corrosion inhibitors, and the higher dosage tested (12 g/L) exhibited the best efficiency. However, when the tannins were tested in environment with presence of CO<sub>2</sub> under high pressure (15 MPa) and 50°C the results were different, and only Macrospec tannin had an inhibitory action under the conditions tested.

Key-words: CO<sub>2</sub> corrosion, API5L X65 steel, eco-friendly inhibitor, *Acacia mearnsii*, bark of black wattle Tannin.

## 1. INTRODUÇÃO

Aços ao carbono são amplamente empregados para a fabricação de inúmeros componentes para aplicações nos mais diversos setores industriais, inclusive em sistemas para exploração e transporte de óleo e gás petrolífero, principalmente, por seu baixo custo em relação a outros tipos de aço. No entanto, aços ao carbono possuem baixa resistência à corrosão, sendo que a corrosão pode causar sérios danos em tubulações e em equipamentos da indústria do petróleo, acarretando em perda de produção e manutenção e/ou substituição dos mesmos (Ferreira et al., 2002). Conseqüentemente, estudos de processos corrosivos em aços carbono com o intuito de minimizá-los e controlá-los tornam-se fundamentais especialmente neste setor industrial, uma vez que os danos podem ter conseqüências críticas, tanto para os seres vivos quanto para o meio ambiente (Marcolino, 2015).

Na exploração de petróleo e gás os principais agentes agressivos são o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  e cloretos, sendo que o  $\text{CO}_2$  em meio aquoso forma ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), o qual proporciona um meio de baixo pH que associado com as altas pressões e temperaturas propiciam altos níveis de corrosividade (Yin<sup>a</sup> et al., 2009). A acidização também é um processo usado para melhorar a produção de petróleo, sendo que é realizada com o uso de soluções ácidas aquecidas. Ácido clorídrico quente a 15–28% é usado frequentemente para estimulação do poço de petróleo. Neste caso, pode ocorrer corrosão na tubulação de produção e as taxas de corrosão em aços carbono são elevadas (Aribo et al., 2017). Na exploração e produção de óleo e gás natural, há também a retirada de água que cresce inversamente à produção de óleo. A fase aquosa por possuir muitas vezes alta salinidade, aumenta a condutividade, formando um eletrólito que propicia processos corrosivos nas estruturas em aço aumentando o risco de falhas por corrosão (Kermani e Morshed, 2003, López<sup>a</sup> et al., 2003).

Estima-se que a corrosão por CO<sub>2</sub> seja responsável por 60% das falhas relatadas em campos de óleo e gás, um importante impacto econômico para a indústria do petróleo (López<sup>a</sup>, 2003). Também segundo López<sup>a</sup> (2003), este problema está relacionado ao pouco conhecimento das condições de campo, a insuficiente manutenção preditiva e a baixa resistência à corrosão dos aços carbono. No Brasil, com a descoberta de bacias *offshore* de Campos e de Santos (pré-sal), as quais se encontram em profundidades que variam entre 2 a 7 km abaixo da superfície do oceano, há grande preocupação com a corrosão por CO<sub>2</sub>, pois as concentrações de CO<sub>2</sub> nestas profundidades são muito maiores que nos demais campos de exploração (Ketzer et al., 2007).

O processo de corrosão na presença de CO<sub>2</sub> dissolvido em H<sub>2</sub>O é considerado um processo eletroquímico que acidifica a solução, devido à formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que se dissocia em íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) e íons de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Os íons de bicarbonato se dissociam e dão origem a outros íons de hidrogênio e íons de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Quando os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> interagem com os íons de Fe<sup>2+</sup> formam um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>, siderita), que pode conferir ou não características protetoras ao aço (Choi et al., 2011; Campbell et al., 2017; Li et al., 2008; López<sup>a</sup> et al., 2003; Paolinelli et al., 2008; Yin<sup>b</sup> et al., 2009; Zhang<sup>a</sup> et al., 2012). Este processo corrosivo depende de diversos fatores como pH, velocidade do fluido, o conteúdo de CO<sub>2</sub>, temperatura, pressão, entre outros (Hassan et al., 2017; Lopez<sup>a</sup> et al., 2003).

Quando o filme de FeCO<sub>3</sub> é exposto a ambientes com a presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) podem ocorrer alterações químicas que modificam suas características protetoras por decomposição em óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), por exemplo. Por isso, segundo Heuer et al. (1999), é importante compreender o comportamento de oxidação do FeCO<sub>3</sub>, pois sua instabilidade em presença de O<sub>2</sub> pode ser determinante na formação de filmes protetores e na eficácia do uso de inibidores, uma vez que inibidores de corrosão interagem na formação dos filmes de produtos de corrosão.

Uma das alternativas para controlar e/ou diminuir os processos corrosivos é fazer uso de inibidores de corrosão. Inibidores de corrosão são substâncias adicionadas, em

determinadas concentrações, em um ambiente corrosivo que reduzem as taxas de corrosão do metal exposto. Para a escolha dos inibidores de corrosão adequados e para que estes desempenhem sua função é preciso avaliar e analisar as causas da corrosão, o custo, as propriedades e os mecanismos de ação e quais são as condições mais adequadas de adição e de controle dos inibidores (Gentil, 2003; Rahim, 2005; Rani et al., 2012; Raja et al., 2008). Muitos inibidores são caros e/ou nocivos ao meio ambiente e aos operadores, o que justifica o interesse na pesquisa e no desenvolvimento de novos inibidores de corrosão que sejam eficazes, menos danosos e com custos mais acessíveis (Marcolino, 2015).

Nos últimos anos, com a conscientização ambiental, a busca de informações sobre o comportamento, composição e função de inibidores de corrosão ecológicos é de fundamental importância. Investigações sobre o uso de produtos naturais como inibidores de corrosão têm sido realizadas, principalmente, por suas características não tóxicas e não poluentes (Assunção et al., 2008; Aribo et al., 2017, Verma et al., 2018).

Alguns trabalhos avaliaram a corrosão utilizando como inibidor extratos de malte, de alho, de casca de manga, do abacate, de folhas de repolho, tanino vegetal derivado do mangue, do pinheiro, da acácia negra, entre outros que são classificados como verdes, ecologicamente corretos ou amigos do ambiente, *eco-friendly* (Aribo et al., 2017; Assunção et al., 2008; Gomes, 1999; Marcolino, 2015; Peres, 2009; Peres et al., 2012, Silva, 2007; Verma et al., 2018). A inibição do processo corrosivo com o uso de inibidores naturais se deve, provavelmente, às propriedades antioxidantes dos extratos naturais como o tanino vegetal (Marcolino, 2015).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tanino vegetal da casca da acácia negra (*Acacia mearnsii*) como inibidor de corrosão em meio ácido no processo corrosivo do aço API5L X65, para diferentes concentrações de tanino. O aço API5L X65, objeto de estudo neste trabalho, é utilizado em dutos para transporte de petróleo e gás natural e permite o aumento das pressões de bombeamento dos fluidos transportados a médias e altas pressões, apresentando ganhos de eficiência no bombeamento, economia de energia e otimização desse sistema de transporte.

Este tipo de aço pertence à família de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), também conhecidos como aços microligados (Guimarães,1997).

A escolha da *Acacia mearnsii* como possível inibidor deve-se a alguns estudos indicando seu potencial como inibidor de corrosão (Rahim, 2005; Peres et al., 2012; Marcolino, 2015), além da grande disponibilidade de matéria-prima já que, no Brasil, o estado que mais cultiva esta leguminosa arbórea é o Rio Grande do Sul.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade de utilização de dois tipos de taninos vegetais, um sólido e um líquido, extraídos da casca da acácia negra como inibidor de corrosão em aço carbono API5L X65, em meio ácido a temperatura e pressão ambiente. Posteriormente, após definição dos melhores resultados obtidos na primeira etapa, avaliar o desempenho destes mesmos taninos como inibidores de corrosão em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em condições de alta temperatura e de alta pressão.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Testar dois diferentes tipos comerciais de tanino vegetal da casca da acácia negra em meio ácido naturalmente aerado (solução 0,1 M de HCl) para avaliar a eficiência inibitória na corrosão do aço API5L X65;
- Avaliar o processo corrosivo do aço API5L X65, para distintas concentrações de tanino vegetal, por medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e por microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o processo corrosivo do aço API5L X65, para os dois inibidores, em condição de alta pressão e alta temperatura (ambiente similar ao encontrado em campos de petróleo que contém CO<sub>2</sub>), utilizando a dosagem de melhor eficiência encontrada em meio de HCl 0,1 M.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Corrosão na Indústria do Petróleo

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, usualmente material metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (Gentil, 2003).

A corrosão na indústria de óleo e gás é frequente e ocorre sob condições bastante complexas na produção e processamento de petróleo e gás, bem como em sistemas de oleodutos (*pipelines*) (Roberge, 2000; Kermani e Smith, 1997). Os principais agentes corrosivos são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em presença de água e cloretos (Kermani e Smith, 1997). Além disso, o petróleo bruto e o gás natural podem transportar várias impurezas que são corrosivas.

A degradação do material devido ao processo corrosivo pode levar à perda de propriedades mecânicas como resistência, ductilidade e resistência ao impacto, entre outras. A perda nas propriedades mecânicas compromete o desempenho em uso podendo levar à falhas severas, como a ruptura total do componente. Assim, a corrosão constitui um perigo natural em potencial associado às instalações de produção e transporte de petróleo e gás. Catástrofes industriais como resultado da corrosão têm feito com que muitas indústrias percam vários bilhões de dólares. Algumas empresas petrolíferas tiveram casos de oleodutos rompidos devido à corrosão, levando o vazamento de óleo que gerou poluição ambiental grave. Como consequência, além dos danos ecológicos, recursos tem que ser dispendidos também para a recuperação ambiental. Enfim, a corrosão custa à indústria de petróleo e gás dezenas de bilhões de dólares a cada ano. Já em 2008, Simons apontava um custo anual total da corrosão na indústria de produção de petróleo e gás é estimada em US\$ 1,372 bilhão, sendo que US\$ 589 milhões são em custos de tubulações de superfície e instalações, US\$ 463 milhões anuais em despesas de tubos de fundo de poço, e outros US\$ 320 milhões em gastos de capital relacionado à corrosão. Já em 2017, é estimado que o gasto anual das operadoras de óleo e gás se encontra na casa de

US\$ 10 bilhões de dólares em escala mundial com assuntos relacionados a corrosão (Affonso e Andrade, 2017).

### **3.2. Tipos de Corrosão na Indústria de Petróleo e Principais Agentes**

Existem muitos tipos e causas de corrosão e é um grande desafio classificar os tipos de corrosão na indústria de petróleo. Pode-se classificar a corrosão com base na aparência do dano da corrosão, no mecanismo de ataque, no setor industrial e nos métodos preventivos. Por exemplo, o mecanismo de corrosão presente em uma determinada tubulação varia de acordo com a composição do fluido transportado no seu interior, localização, geometria, temperatura e assim por diante.

Na indústria de produção de óleo e gás as principais formas de corrosão incluem corrosão por CO<sub>2</sub> (também conhecida por corrosão doce), corrosão ácida, corrosão por oxigênio, corrosão galvânica, corrosão por fresta, corrosão por erosão, corrosão microbiológica e corrosão sob tensão. A corrosão por CO<sub>2</sub> é abordada em maior profundidade uma vez que é objeto de estudo deste trabalho, sendo que os demais tipos de corrosão são abordados de forma breve a seguir.

#### **3.2.1 Corrosão ácida (corrosão por H<sub>2</sub>S)**

A deterioração do metal devido ao contato com sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e umidade é chamada de corrosão ácida, que é muito prejudicial às tubulações e aos equipamentos. O H<sub>2</sub>S é solúvel em água, formando as espécies químicas HS<sup>-</sup> (sulfeto ácido) e S<sup>2-</sup> (sulfeto). Os produtos de corrosão são sulfetos de ferro (FeS<sub>x</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). As formas de corrosão por H<sub>2</sub>S são corrosão uniforme, corrosão por *pitting* e por formação de trincas (Popoola et al., 2013; Wei et al, 2016). A Figura 3.1 ilustra uma tubulação que sofreu corrosão por H<sub>2</sub>S.

A equação (Eq. 3.1) geral da corrosão por H<sub>2</sub>S pode ser expressa como segue (Oxford et al., 1958):

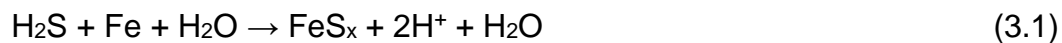


Figura 3.1. Corrosão em tubo de aço (oleoduto e gasoduto) devido a presença de H<sub>2</sub>S. Fonte: Popoola et al. (2013).

### 3.2.2 Corrosão em presença de Oxigênio

O oxigênio é um oxidante forte e reage com o metal muito rapidamente. O oxigênio dissolvido em fluidos de perfuração é uma das principais causas da corrosão do tubo de revestimento de poços. Como despolarizador e aceitador de elétrons em reações catódicas, o oxigênio acelera a destruição anódica do metal mesmo em concentrações tão baixas quanto 5 ppb. A presença de oxigênio aumenta os efeitos corrosivos dos gases ácidos (H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) (Sun et al, 2016). As formas de corrosão associadas ao oxigênio são principalmente corrosão uniforme e corrosão por *pitting* (Popoola et al., 2013). A Figura 3.2 mostra a corrosão em presença de oxigênio de uma tubulação.



Figura 3.2. Corrosão em presença de oxigênio causada em tubulação. Fonte: Popoola et al. (2013).

### 3.2.3 Corrosão galvânica

Este tipo de corrosão ocorre quando dois materiais metálicos com diferentes potenciais eletroquímicos estão em contato elétrico e na presença de um eletrólito. Nesta situação, o metal com potencial mais eletronegativo torna-se o ânodo, sofrendo corrosão. Os problemas são mais críticos quando a proporção de área do cátodo para ânodo é grande. A Figura 3.3 ilustra a corrosão galvânica.



Figura 3.3. Corrosão galvânica devido ao contato do bronze com o alumínio na parte de um equipamento utilizado na produção de óleo e gás. Fonte: Popoola et al. (2013).

### 3.2.4 Corrosão em frestas

A corrosão em frestas é normalmente uma corrosão localizada nas folgas estreitas ou frestas entre duas superfícies metálicas ou entre superfícies metálicas e não metálicas, ficando o fluido estagnado neste local. A Figura 3.4 mostra uma tubulação de óleo/gás que sofreu corrosão em fresta.



Figura 3.4. Corrosão em fresta em suportes de tubulação. Fonte: Inspeção de Equipamentos (2018).

### 3.2.5 Corrosão por erosão

A erosão é conhecida como um dos principais problemas dos sistemas de produção de óleo e gás. Os mecanismos potenciais que podem levar a danos significativos por erosão são: erosão por partículas, erosão por gotas de líquido, erosão-corrosão e erosão por cavitação. A erosão por partículas é a fonte mais comum de problemas de erosão em sistemas de produção, especialmente a erosão causada por partículas de areia e ocorre mais intensamente em estrangulamentos ou em desvios de fluxos, como cotovelos, curvas e derivações (Popoola et al., 2013).

### 3.2.6 Corrosão microbiológica

A corrosão microbiológica pode ser desencadeada ou acelerada pelo resultado da atividade metabólica dos microrganismos. Este tipo de corrosão pode causar várias formas de corrosão localizada, com altas taxas e pode ocorrer em locais onde não seria previsível. As bactérias podem produzir  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e ácidos orgânicos que corroem os tubos, aumentando a toxicidade do fluido. As bactérias não atacam o aço diretamente, mas criam alterações no eletrólito, o que aumenta a atividade de corrosão. Elas não só convertem sulfatos em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que ataca o tubo, mas também consomem o hidrogênio, o que destrói o filme de polarização em proteção catódica e aumenta a corrente exigida para uma proteção catódica eficiente. A Figura 3.5 mostra um duto que sofreu corrosão microbiológica (Popoola et al., 2013).



Figura 3.5. Corrosão microbiológica em duto. Fonte: Papoola et al. (2013).

### 3.2.7 Corrosão sob tensão

Corrosão sob tensão (*stress corrosion cracking-SCC*) é uma forma de corrosão que produz trincas nos metais por ação combinada de tensão mecânica (residuais ou aplicada) e corrosão (Popoola et al., 2013). O resultado desse processo corrosivo consiste na formação de trincas transgranulares ou intergranulares. A corrosão sob tensão envolve três estágios. No primeiro estágio ocorre um ataque corrosivo lento que gera a concentração de tensões. No segundo estágio ocorre a formação e crescimento lento da trinca, a partir dos danos causados pela corrosão no primeiro estágio. Nesse estágio, a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da corrosão, com conseqüente aumento na intensidade de tensão na extremidade

da trinca. No terceiro estágio há continuidade da propagação da trinca unicamente pela ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente (Senatore et al., 2007). A Figura 3.6 mostra um duto que sofreu corrosão sob tensão.



Figura 3.6. Corrosão sob tensão em duto. Fonte: Popoola et al. (2013).

### 3.2.8 Corrosão por CO<sub>2</sub> (corrosão doce)

As formas mais comuns de processo corrosivo por CO<sub>2</sub> na indústria de óleo e gás são corrosão uniforme, corrosão localizada (*pitting*) e corrosão por mesa. A corrosão por *pitting* é mais crítica e pode causar problemas operacionais muito maiores quando comparado à corrosão uniforme (Zhang e Cheng, 2011; Javidi e Bekhrad, 2018).

A corrosão uniforme ou generalizada acontece em metais e ligas relativamente homogêneas, expostas a ambientes também homogêneos e ocorre em toda a extensão da superfície, apresentando perda uniforme de espessura (Figura 3.7) (Gentil, 2003).



Figura 3.7. Corrosão uniforme em aço por CO<sub>2</sub>. Fonte: Go-Tech (2015).

A corrosão puntiforme ou por *pitting* se caracteriza por um ataque localizado que está geralmente associado à ruptura local de uma película passiva ou de passivação incompleta e que acontece muitas vezes na presença de cloretos. A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo *pitting*, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro, conforme ilustrado na Figura 3.8. A quantidade de metal perdido por esta forma de ataque é muito pequena, mas pode levar à perfuração rápida das peças afetadas. A corrosão por *pitting* é um fenômeno bastante frequente que afeta os aços ao carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre (Pannoni, 2004).

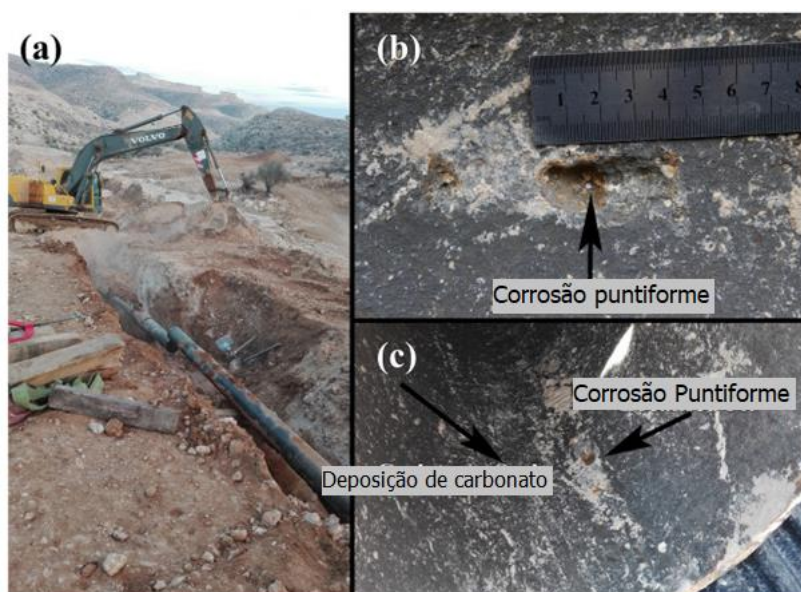


Figura 3.8. Corrosão por *pitting* em tubo de aço em meio rico com  $\text{CO}_2$ . Fonte: Popoola et al. (2013).

O ataque tipo mesa, conforme ilustrado na Figura 3.9, é um tipo de corrosão localizada e ocorre em condições de tubulações submetidas à velocidade de fluxo de fluido de baixa a média onde o filme de carbonato de ferro protetor é formado, mas é instável ao regime de operação. Ele se manifesta como degraus de fundo liso e bordas afiadas. A iniciação do mecanismo está fortemente relacionada com a formação de um filme de  $\text{FeCO}_3$  pouco protetor ou com a destruição localizada do filme protetor. Quando o ataque tipo mesa é iniciado, uma célula galvânica é provavelmente estabelecida, onde



a superfície recoberta com o filme é a região catódica e as áreas atacadas são anódicas. Cromo quando adicionado em baixas concentrações no aço carbono, reduz o ataque tipo mesa (Kermani e Morshed, 2003).

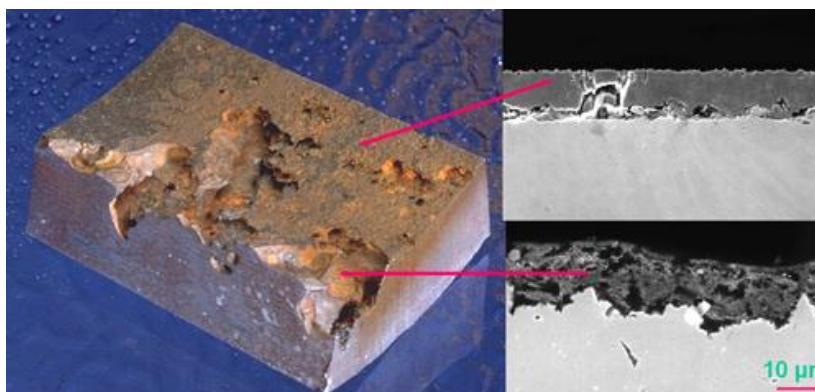
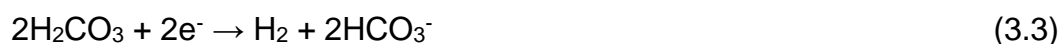


Figura 3.9. Corrosão por mesa. Fonte: Institute for Energy Technology (2018).

Em presença de  $\text{CO}_2$  o processo corrosivo se dá pela dissociação do  $\text{CO}_2$  em água, que acidifica o meio devido à formação do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), conforme Equação 3.2 (Kermani e Morshed, 2003).



Também podem ocorrer reações químicas, como a dissociação do ácido carbônico em duas possíveis reações: dissociação em íons bicarbonatos (Equação 3.3) e em íons carbonatos (Equação 3.4).



Muitas vezes, quando os processos químicos são mais lentos, as reações eletroquímicas e/ou difusão são mais rápidas para que haja o equilíbrio da solução, ocasionando a alteração das taxas de corrosão.

A corrosão do aço da família dos aços API5L em solução aquosa com a presença de CO<sub>2</sub> é um processo que envolve a dissolução anódica do ferro, conforme Equação 3.5 (Něsic e Lunde, 1994; Zhang et al., 2006).



A presença de CO<sub>2</sub> eleva a taxa de corrosão do aço com carbono em soluções aquosas, porque aumenta a taxa da reação de evolução do hidrogênio, conforme Equação 3.6 (Nordsveen et al., 2003; Něsic, 2007).



Estas reações eletroquímicas são geralmente acompanhadas da formação de filmes de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>-Siderita) (Eq. 3.7), os quais podem ser protetores ou não protetores, dependendo das condições sob os quais eles são formados (Něsic et al., 2007). Com o aumento da concentração de espécies Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em um determinado momento, atinge-se o limite de solubilidade em solução. Então, o carbonato de ferro precipita na superfície do aço, conforme Equação 3.7 (Něsic, 2003).



Em algumas condições, quando o filme de produto de corrosão atua como uma barreira à difusão das espécies envolvidas na reação de corrosão, o mesmo pode ser protetor e diminuir a taxa de corrosão (Gomes, 2005; Paolinelli, 2008). Quanto maior for a taxa de precipitação de carbonato de ferro, maior será a densidade e a espessura do filme formado (Johnson et al., 1991).

Na situação em que a taxa de precipitação de FeCO<sub>3</sub> for igual ou maior que a taxa de corrosão, o filme tende a ser compacto, aderente e protetor sobre a superfície do aço,

muitas vezes de espessuras muito finas ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Caso contrário, o filme formado tende a ser poroso, e não oferece proteção à superfície do aço, o qual pode ser muito espesso ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) e mesmo assim não ser protetor (Něsic et al., 2003; Něsic, 2007). Desta forma, verifica-se que a cinética de precipitação do filme de  $\text{FeCO}_3$  está relacionada com as concentrações do ferro e de carbonato e, conseqüentemente, com a formação e crescimento do filme (Gomes, 2005). Estudos tem mostrado que não é a espessura do filme que propicia baixas taxas de corrosão e elevado grau de proteção, mas sim a sua estrutura e morfologia (Moraes, 2000; Kermani e Morshed, 2003).

Alguns estudos relatam a formação de outros filmes ou filmes mistos de produtos de corrosão. Por exemplo, filmes mistos de carbonato de ferro com carbeto de ferro ( $\text{FeCO}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) ou filmes de carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) (Kermani e Morshed, 2003). Os filmes de carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ -Cementita) que se acumulam na superfície do aço são resultados da dissolução anódica da ferrita, que deixa para trás a cementita. Contudo, o  $\text{Fe}_3\text{C}$  pode formar par galvânico, acelerando a dissolução do ferro pelo aumento da reação catódica e também, acidificando o local das reações catódicas que ocorrem, preferencialmente, nas regiões de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Isto leva a mudanças na composição da fase aquosa nas regiões catódicas, tornando-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas, podendo causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal. Em outros estudos foi observado que o  $\text{Fe}_3\text{C}$  pode atuar como uma estrutura que ancora o filme de  $\text{FeCO}_3$ , com isto há uma melhora na resistência mecânica dos filmes de produto de corrosão. Entretanto, a formação de filmes não protetores pode também ocorrer quando há formação de uma camada de cementita diretamente em contato com a superfície do aço, mesmo que ainda acima deste filme se forme um filme misto de carbonato de ferro e cementita (Gomes, 2005 *apud* Kermani e Morshed, 2003).

As condições ambientais de formação dos produtos de corrosão como temperatura, pH, pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e velocidade de fluxo de líquidos são critérios importantes para as características protetoras dos filmes de produtos de corrosão formados (Něsic, 2007; Sui, 2018). As características do material como composição química,

microestrutura e tratamento térmico também influenciam na resistência à corrosão dos aços e como consequência se há a necessidade de utilização ou não de inibidores de corrosão (López<sup>b</sup>, 2003; Nésic, 2007). Muitos estudos relatam que quando adicionados inibidores de corrosão o filme de produtos de corrosão formado também pode diminuir a taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> dos aços. No entanto, a maioria dos estudos é realizado em ambientes com baixas pressões de CO<sub>2</sub>, geralmente, abaixo de 1 MPa, que não representam as condições reais dos dutos na exploração de óleo e gás natural.

A temperatura afeta as características e a morfologia do filme de produto de corrosão. Zhang<sup>b</sup> e Cheng (2011) observaram em amostra de aço API5L X65, em solução simulada de água de formação, pH 5,1, temperaturas de 30°C, 60°C e 90°C, que para temperaturas acima de 60°C, a concentração de Fe<sup>2+</sup> aumenta, devido à corrosão do aço, e a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> diminui. A supersaturação do FeCO<sub>3</sub> desencadeia a formação de um filme aderente. Em temperaturas inferiores a 60°C, o filme de produto de corrosão se apresenta poroso, levando a um aumento da taxa de corrosão. Yin et al<sup>a</sup>. (2009), em condições estáticas e solução salina, pressão de 4 MPa, temperatura variando entre 50°C e 180°C para tempo de exposição de 120 h em aço P110, observaram que os filmes de produto de corrosão foram se tornando mais espessos e aderentes à medida que a temperatura aumentava. Observa-se na Figura 3.10 que as taxas de corrosão diminuem significativamente para temperaturas maiores que 70°C.

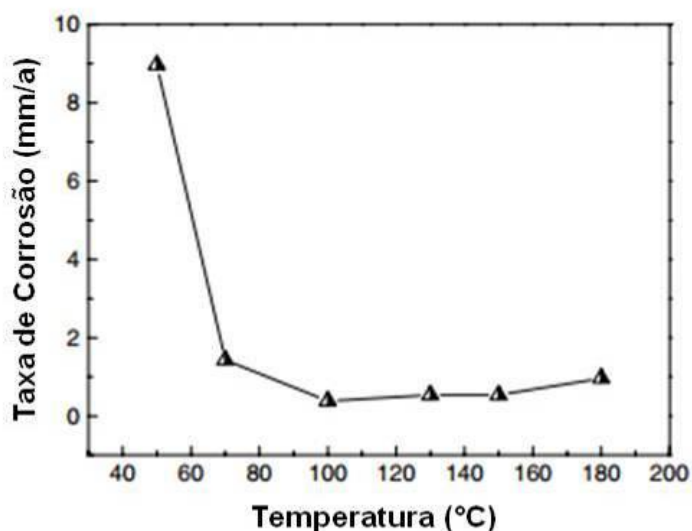


Figura 3.10. Taxas de corrosão em diferentes temperaturas do aço API 110 quando exposto à solução salina e 4 MPa de pressão. Fonte: Yin et al<sup>a</sup>. (2009).

Sabe-se que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água decresce com o aumento da temperatura, resultando na diminuição da taxa de corrosão e à medida que a temperatura aumenta, forma-se um filme com características mais protetoras. Verifica-se que há variação na morfologia e propriedades dos produtos de corrosão formados em diferentes temperaturas, conforme descrito por Bellarby (2009). Em altas temperaturas e sem a presença de  $\text{O}_2$ , o aço com carbono apresenta a formação de um filme de carbonato de ferro estável que promove a proteção do material. Porém, em baixas temperaturas, há a formação de uma camada pouco aderente que é facilmente removida, gerando corrosão uniforme na superfície do metal (Bellarby, 2009).

De acordo com estudos de Das e Khanna (2004), também reafirma-se que as características como a formação, a morfologia e a estabilidade do filme de produto de corrosão dependem da temperatura (Figura 3.11). Foram realizados experimentos durante 48 h em diferentes temperaturas (30, 60, 90 e 120°C) com aços API X52, X56, X60 e L80 a pressões entre 0,34 MPa e 2,1 MPa. Os autores concluíram também que em temperaturas baixas os filmes de carbonato de ferro são mais porosos e menos aderentes à superfície do metal, não sendo, desta forma, protetores, pois, devido ao aumento da dissolução dos íons  $\text{Fe}^{+2}$  na solução há um aumento das taxas de corrosão. Entretanto, acima de 90°C o filme se torna mais denso e as taxas de corrosão diminuem consideravelmente.

Nazari et al. (2010) estudaram a influência da temperatura de 55°C a 85°C para pH de 5,5 a 6,5, em meio salino e pressão atmosférica por 72 h, na composição e na morfologia das camadas dos produtos de corrosão no aço API X70. Verificaram que a temperatura mínima para a formação do carbonato de ferro foi de 65°C. Em 65°C, o carbonato de ferro precipitou formando uma camada porosa (Figura 3.12). Em temperaturas de 75°C a 85°C, a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  é menor e a alta supersaturação leva à precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto. Desta forma, após a formação de uma camada protetora o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão (Figura 3.13 e Figura 3.14).

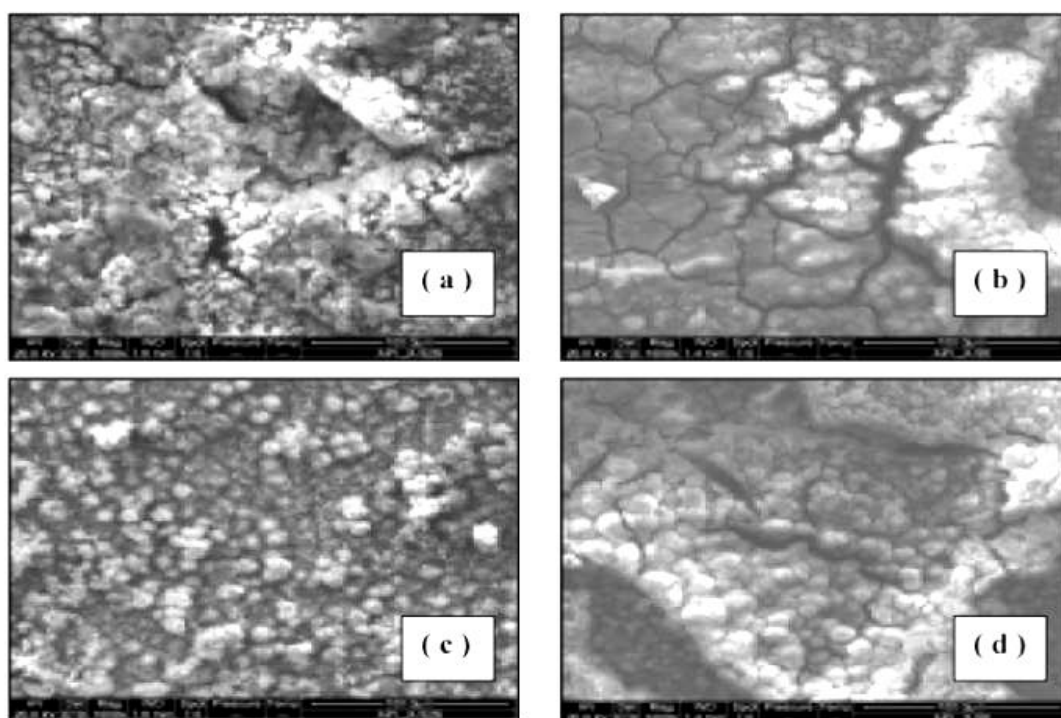


Figura 3.11. Imagens de MEV (vista do topo) (a) API X52, (b) API X56 à 90°C e (c) API X52 (d) API X56 à 120°C, à 2,1 MPa. Fonte: Das e Khanna (2004).

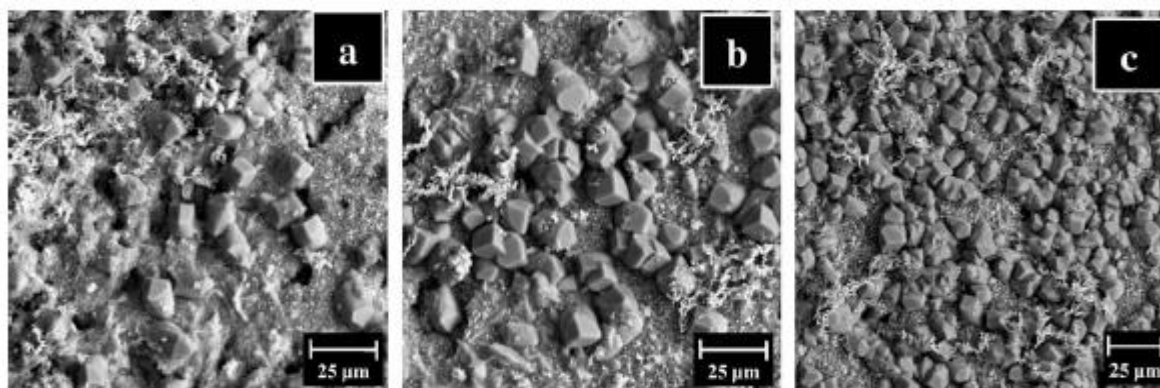


Figura 3.12. Imagens MEV (vista do topo) para o aço X70 exposto a 65°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazari et al. (2010).

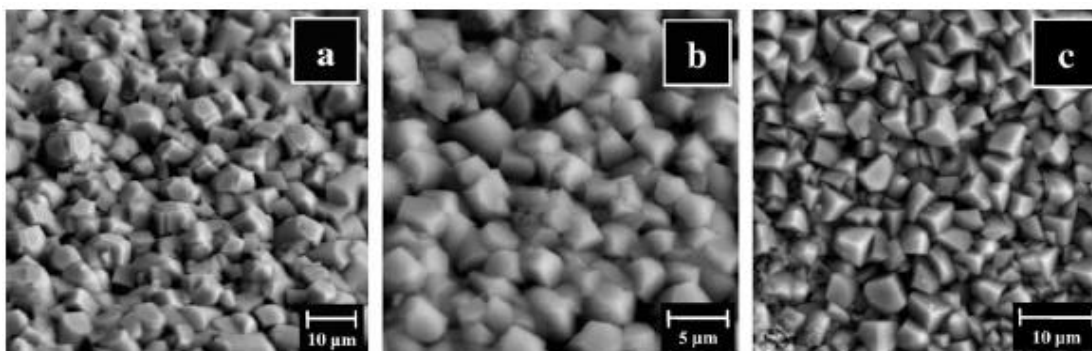


Figura 3.13. Imagens MEV para o aço X70 exposto a 75°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazzari et al., 2010.

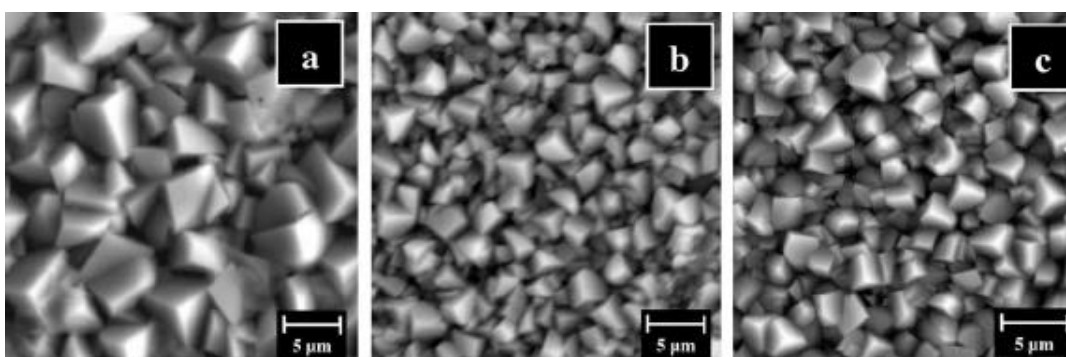


Figura 3.14. Imagens MEV (visto de topo) para o aço X70 exposto a 85°C em pH (a) 5,5, (b) 6,0 e (c) 6,5 por 72 h. Fonte: Nazzari et al. (2010).

Em outro estudo, Dugstad (1992) indicou também que o aumento da temperatura acelera a cinética da precipitação, diminuindo a solubilidade do carbonato de ferro, formando filmes protetores. O que geralmente se observa é um valor máximo de taxas de corrosão para temperaturas inferiores a 60°C e que depende das condições do meio. Conforme citado anteriormente, entre temperaturas de 60°C e 80°C há a formação de filmes de produtos de corrosão protetores que reduzem a taxa de corrosão (Yin et al., 2009).

Por exemplo, Něsic et al. (2003) relatam que os filmes protetores se formam muito rapidamente a 80°C, porém, entre 55°C e 65°C a cinética de formação do filme é muito lenta. A 50°C a formação é tão lenta que somente há formação de um filme de carbonato de ferro muito poroso, o qual não oferece boa proteção. A espessura do filme formado não varia muito com a temperatura, entretanto filmes formados a 65°C e a 80°C são protetores e muito densos (Paolinelli, 2008).

As taxas de corrosão aumentam com pressões parciais de  $\text{CO}_2$  mais altas, pois há uma diminuição no pH da solução e um aumento na taxa de redução do ácido carbônico (López<sup>a</sup>, 2003; Yin<sup>b</sup> et al., 2009). A influência do pH na corrosão por  $\text{CO}_2$  ainda é uma questão em discussão, por isso há inúmeros estudos nesta área. Segundo Moiseeva e Rashevskaya (2002), em meios aquosos salinos em presença de  $\text{CO}_2$ , a taxa de corrosão pode ser determinada pela concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido em águas de formação, conhecendo-se o pH do meio, já que a dissolução, depende da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ .

Valores de pH menores ou igual a 4 influenciam diretamente na diminuição da concentração de íons  $\text{H}^+$ . Contudo, o efeito mais importante exercido pelo pH está indiretamente ligado às taxas de corrosão, uma vez que há relatos que o pH muda as condições de formação dos filmes de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) que pode minimizar a corrosão, criando uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão e cobrindo uma parcela da superfície do aço (Něsic, 2007). Soluções com pH altos diminuem a solubilidade dos carbonatos de ferro e com isso há um aumento das taxas de precipitação e uma camada protetora é formada, refletindo em uma diminuição das taxas de corrosão com o tempo (Něsic, 2007).

Também foi relatado por Yin<sup>b</sup> et al. (2009) que valores altos e constantes de pH e um aumento da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  resultam em um aumento na concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  e uma maior supersaturação, acelerando a precipitação e a formação do filme de produtos de corrosão. Para Paolinelli et al. (2008), em soluções com pH maiores que 4, a concentração de  $\text{H}^+$  é pequena, logo a presença de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  permite uma maior taxa de redução e, portanto, um aumento na taxa de corrosão. Para  $\text{pH} > 5$  a redução direta dos íons de bicarbonato aumenta significativamente com o pH.

No estudo realizado por Moiseeva e Rashevskaya (2002) a variação da pressão foi de 0,7 MPa a 1,0 MPa e os resultados mostraram que a pressão afetou muito o processo de corrosão, bem como o tempo de duração dos testes e o pH da solução aquosa de NaCl. Em pressões parciais baixas (0,7 MPa) observou-se que o pH medido foi um pouco maior, no entanto, com o aumento da pressão parcial, o pH da solução diminuiu, apenas durante a fase inicial de testes. Os autores concluíram



também que, quando o metal era mantido em solução por um longo tempo, o pH da solução passou a ser determinado pelos processos eletroquímicos e pelas reações químicas na superfície do metal e na camada próxima à superfície. Observou-se também que a mudança de temperatura e do tempo dos testes em um meio corrosivo afeta mais fortemente a variação do pH e a taxa de corrosão do aço, do que quando é alterada a pressão parcial de  $\text{CO}_2$ .

Como mencionado anteriormente, é de se esperar que um aumento da pressão de  $\text{CO}_2$  acarrete em um aumento na taxa de corrosão, uma vez que a concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aumenta e acelera as reações catódicas. No entanto, sob certas condições em que há o favorecimento da formação da camada de carbonato de ferro, o aumento da pressão de  $\text{CO}_2$  pode propiciar um efeito benéfico. Por exemplo, em soluções de alto pH e alta pressão de  $\text{CO}_2$  há um aumento da concentração de íons  $\text{Fe}^{+2}$  e esta supersaturação de íons  $\text{Fe}^{+2}$  promoverá um aumento na taxa de precipitação, favorecendo a formação de um filme protetor (Něsic, 2007).

Zhang<sup>a</sup> et al. (2012) avaliaram o comportamento da corrosão para diferentes temperaturas e distintos tempos de imersão para as pressões de 1,0 MPa e 9,5 MPa para o aço API X65 com o objetivo de conhecer o mecanismo de corrosão por  $\text{CO}_2$  para baixas pressões (pressões abaixo do ponto crítico do  $\text{CO}_2$ ) e condições supercríticas (o  $\text{CO}_2$  encontra-se em condições supercríticas acima de 7,38 MPa e 31,1°C). Para temperatura de 80°C foi observado que após o tempo de 2 horas até o tempo de 7 horas houve formação de produtos de corrosão somente para o experimento realizado em pressões acima da pressão crítica. Para condições de baixa pressão, o filme foi formado somente após 23 h de imersão. A Figura 3.15 mostra as taxas de corrosão do aço X65 obtidas por testes de perda de massa, onde se observa que as taxas de corrosão diminuem com o aumento do tempo de imersão para ambas as pressões. Zhang<sup>c</sup> et al. (2012) concluíram que a diferença está apenas na taxa de formação destes filmes. A possível explicação para isto é que, com aumento da pressão, há aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que acelera as reações catódicas e geram íons  $\text{CO}_3^{2-}$  na solução. Para se manter o balanço de cargas, há um aumento da reação anódica, logo há mais  $\text{Fe}^{2+}$  na solução. Com o aumento das concentrações

de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , ocorre a supersaturação de carbonato de ferro e a formação do filme sobre a superfície do aço.

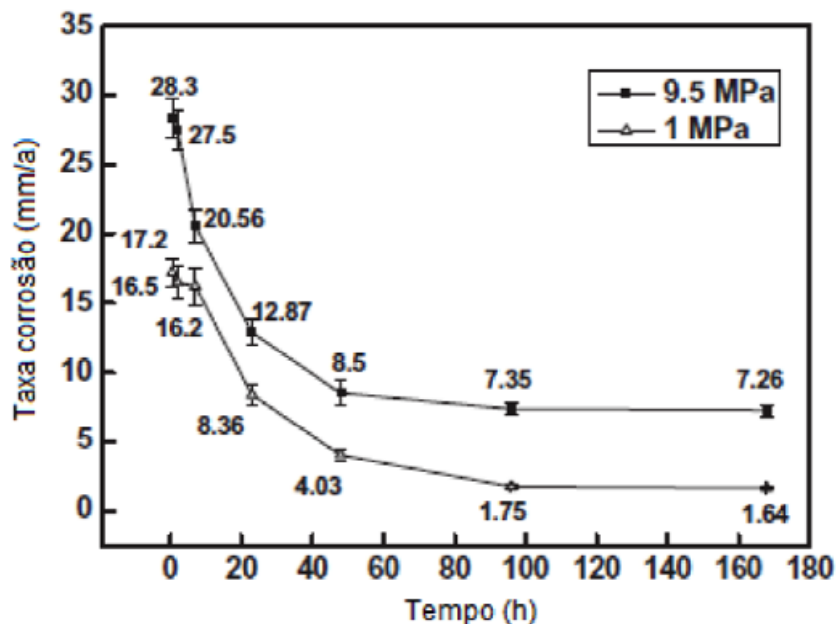


Figura 3.15. Taxas de corrosão em função do tempo de imersão para pressão parcial de  $\text{CO}_2$  (1 MPa) e condições super-crítica (9,5 MPa) e temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Fonte: Zhang et al. (2012).

Segundo Nêsic (2007), as condições de fluxo do fluido podem influenciar no processo corrosivo em duas condições:

- No caso de haver corrosão sem a formação de um filme de produtos de corrosão protetor, a existência de fluxos turbulentos (maiores velocidades) pode aumentar as taxas de corrosão, pois haverá transporte das espécies para direções distantes da superfície metálica, impedindo a formação de filmes protetores.

- No caso de haver processo corrosivo, mas com formação de filmes de produtos de corrosão protetores de carbonato de ferro e/ou filmes inibidores na superfície do aço, o efeito das condições de fluxo não será tão significativo como no caso anterior, pois haverá uma barreira protetora na superfície do aço que será a principal responsável pela resistência à corrosão.

Yin<sup>b</sup> et al. (2009) também observaram que as condições de fluxo do fluido desempenham um importante papel no processo de corrosão, pois controlam

completamente ou parcialmente a transferência de massa. Em velocidades maiores de fluxo, a redução de  $H^+$  é controlada pela transferência de massa (difusão) e a redução de  $H_2CO_3$  é controlada pela interação entre a transferência de massa e a reação química. Para fluxo turbulento, observaram que o filme de produtos de corrosão é removido fisicamente pelo movimento rápido do líquido corrosivo, pois pela tensão de cisalhamento os cristais de  $FeCO_3$  são arrancados da superfície, resultando em taxas de corrosão elevadas na superfície exposta.

Portanto, é consenso que as taxas de corrosão aumentam com a velocidade do fluxo do fluido devido a possibilidade de formação inadequada do filme de  $FeCO_3$ , do retardo do crescimento do filme ou também da remoção dos filmes já existentes. Para López<sup>a</sup> (2003), estes efeitos são problemas graves, especialmente em poços contendo  $CO_2$ , pois o uso de métodos de mitigação da corrosão e de inspeção não podem ser facilmente realizados na superfície interna do tubo de revestimento do poço.

A microestrutura e a composição química dos aços ao carbono utilizados na exploração e transporte de óleo e gás influenciam não só as propriedades mecânicas, mas também a resistência à corrosão (Paolinelli et al., 2008). A composição química está ligada a quantidade de elementos de liga presentes no aço, já as diversas microestruturas são função da quantidade dos elementos de liga presentes e dos processos de fabricação envolvidos (processos termo-mecânicos). A importância da composição química e da microestrutura dos aços é amplamente reconhecida, pois estas estão relacionadas com o comportamento do aço frente à corrosão, mas alguns aspectos ainda são contraditórios na literatura. Isto ocorre devido à dificuldade em descrever os mecanismos que estão envolvidos. A composição química e a microestrutura não são variáveis independentes, pois a mesma microestrutura pode ser obtida em diferentes composições químicas (López<sup>b</sup> et al., 2003).

Os aços mais utilizados pela indústria do petróleo possuem microestruturas ferríticas/perlíticas (FP) e martensíticas (M). Alguns estudos relatam que os aços normalizados com microestrutura ferrítica – perlítica (FP) possuem maior resistência

à corrosão do que os aços ligados temperados e revenidos com microestrutura martensítica (M) (López<sup>a</sup> et al., 2003).

Por razões econômicas, a indústria do petróleo utiliza aços ao carbono e aços microligados, tanto para tubos de revestimento quanto para transporte, porém a sua resistência à corrosão é limitada, principalmente, em ambientes ricos em CO<sub>2</sub>.

O tipo de microestrutura do aço tem influência na aderência dos filmes de produto de corrosão (FeCO<sub>3</sub>) à superfície do aço. A aderência do filme de corrosão e, conseqüentemente, a sua proteção, tem sido muitas vezes relacionada com a presença de Fe<sub>3</sub>C e sua morfologia (lamelar, globular). Acredita-se que a fase de cementita possa reforçar o filme e ancorá-lo na superfície do aço, então, a espessura das lamelas e a distribuição da cementita se tornam importantes. No entanto, o acúmulo de cementita com morfologia lamelar no produto de corrosão está relacionado com o aumento da taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição para aços ferríticos/perlíticos (FP) (Dugast et al., 2000; López<sup>a</sup> et al., 2003).

Pfening et al. (2011) estudaram a influência de diferentes microestruturas investigando a corrosão do aço 42CrMo4 e do aço inoxidável martensítico X46Cr13 na corrosão. Os experimentos foram realizados em condições de fluxo controlado de CO<sub>2</sub> (3 L/h) a temperatura de 60°C e pressão de 0,1 MPa para pH 5,2 e 5,6. Estes autores citam que a corrosão por pites em aço com alto teor de cromo (13% Cr) é o principal problema encontrado quando o aço é exposto a águas de formação. A taxa de corrosão encontrada para o aço 42CrMo4 foi de 0,8 mm/a enquanto que para o aço X46Cr13 foi de 0,35 mm/a. A Figura 3.16 ilustra as amostras após dois anos (17.520 h) de exposição em meio aquoso saturado com CO<sub>2</sub>. Um aumento nas dimensões das amostras foi observado devido à formação de produtos de corrosão. Também se verificou que a adição de elementos de liga, como o molibdênio, proporcionou um aumento na resistência à corrosão.



Figura 3.16. Imagens de superfícies das amostras expostas ao meio aquoso saturado com CO<sub>2</sub> em aquífero salino, a 60°C em pressão ambiente. Fonte: Adaptado de Pfening et al. (2011).

Os desafios da corrosão em campos petrolíferos não envolvem fenômenos estáticos, pois as características dos fluidos mudam com o tempo. O controle e prevenção da corrosão na indústria de óleo e gás incluem seleção adequada de material, proteção catódica e anódica, adição de inibidores e aplicação de revestimentos internos e externos.

Conforme descrito anteriormente, os estudos mostram que dióxido de carbono dissolvido em água ou em soluções aquosas pode causar danos à produção (exploração) e para o transporte de óleo ou gás natural devido à corrosão. Para minimizar estes danos, a indústria do petróleo faz uso de inibidores de corrosão. Estes inibidores de corrosão são utilizados desde a extração do petróleo até o refino do mesmo (Oliveira, 2002).

Além do meio ser naturalmente ácido, um processo de estimulação de poço de petróleo muito utilizado é o de acidificação para EOR, em que é utilizada uma solução quente de ácido para aumentar a produção de petróleo (Yadav et al., 2013). O uso de ácido clorídrico (HCl) quente a 15-28% é comum e pode causar corrosão severa na tubulação de produção (Yadav et al., 2013; Quraishi e Jamal, 2000a, b; Ansari et al., 2017). Outras misturas de ácidos também podem ser empregadas para tal operação, tais como sulfâmico, sulfúrico, metanossulfônico fosfórico, nítrico, cítrico e cloroacético (Quraishi e Jamal, 2000a, b; Quraishi et al., 2002; Migahed e Nasar, 2008). Como resultado da utilização de tais ácidos a taxa de corrosão dos aços carbono neste ambiente pode chegar a 100 mm/ano (Finsgar e Jackson, 2014). Neste processo, o uso de inibidores de corrosão para o controle do processo corrosivo é de fundamental importância para garantir a integridade dos componentes metálicos.

### 3.3 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas em concentrações adequadas em meios corrosivos, reduzem ou previnem a corrosão do metal exposto (Breston, 1952; Yin<sup>b</sup>, et al., 2009; Rahim, 2008). Contudo, é difícil atribuir um mecanismo geral de ação dos inibidores no processo de corrosão, pois há na literatura uma multiplicidade de abordagens em relação às interações de inibidores com a superfície metálica e formação do filme protetor (Marcolino, 2015).

Segundo Gentil (2003), Něsic (2007) e Rahim (2005), a interação do inibidor com a superfície do aço e o mecanismo de ação pode mudar de acordo com as condições experimentais. Alguns fatores que interferem na formação de um filme protetor em soluções acidificadas são: a concentração, o pH, a natureza do ânion proveniente do ácido, presença de outras espécies na solução, extensão da reação para formar inibidores secundários e a natureza do metal (Rahim, 2005). Portanto, para que os inibidores de corrosão desempenhem sua função é preciso avaliar e analisar os seguintes aspectos: causas da corrosão, custo da utilização dos inibidores, propriedades e mecanismos de ação dos inibidores e condições adequadas de adição e controle (Gentil, 2003).

Outros aspectos também devem ser analisados quando se trabalha com inibidores de corrosão: toxicidade, disponibilidade, impacto ambiental, meio de exposição (temperatura, pressão, etc.) e custo/benefício, além das condições da superfície do aço ao carbono utilizado e sua microestrutura (Rani et al., 2012).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados em dois grupos: inibidores tradicionais e os inibidores *eco-friendly* ou naturais. Os inibidores tradicionais são, por exemplo, cromatos inorgânicos, nitratos inorgânicos, molibdatos e nitratos orgânicos, carbonatos, silicatos, fosfatos e moléculas orgânicas, que possuem heteroátomos, como nitrogênio, enxofre, fósforo e oxigênio (Rahim, 2008). Estes são utilizados em maior escala e, em sua maioria, possuem efeitos tóxicos e poluentes. Já os inibidores naturais são não tóxicos e biodegradáveis (Marcolino, 2015). Portanto, é importante desenvolver inibidores não tóxicos, amigos do ambiente e eficazes para ambientes

ácidos em sistemas de campo petrolífero. Neste aspecto, os extratos de plantas naturais têm se destacado.

### 3.3.1 Inibidores Tradicionais

Segundo Rahim (2008), inibidores de corrosão podem ser divididos em duas grandes categorias: aqueles que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão através de um efeito oxidante, modificando o potencial de corrosão; e aqueles que inibem o processo de corrosão por adsorção seletiva sobre a superfície do metal, criando uma barreira que impede o acesso do agente corrosivo. São considerados inibidores que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão substâncias como cromatos inorgânicos, nitratos inorgânicos, molibdatos e nitratos orgânicos. Já os carbonatos, silicatos, fosfatos e moléculas orgânicas, que possuem heteroátomos, como nitrogênio, enxofre, fósforo e oxigênio, são considerados inibidores de adsorção (Breston, 1952; Rahim, 2008).

Os inibidores que modificam o potencial de corrosão na ordem de dezenas de volts para a direção menos negativa também são conhecidos como passivadores (Revie e Uhlig, 2008). Geralmente são substâncias inorgânicas oxidadas tais como cromatos e nitritos, que passivam o metal. Estes agem formando um filme protetor de óxido sobre o metal que cria uma barreira, evitando o contato do agente corrosivo com o metal (Rahim, 2008).

Encontram-se diferentes classificações para os inibidores tradicionais que estão embasadas no seu comportamento ou composição. Como proposto por Gentil (2003) são estes: anódicos, catódicos e de adsorção. Os inibidores anódicos, na maioria dos casos, reagem com o produto de corrosão inicial, formando um filme aderente e insolúvel (Gentil, 1996). Estes inibidores têm o comportamento típico apresentado no diagrama de polarização da Figura 3.17. Como exemplos de inibidores anódicos se podem citar os silicatos, fosfatos terciários de metais alcalinos, carbonatos e boratos que reagem com os íons metálicos formados no ânodo, originando produtos insolúveis que têm ação inibidora (Gentil, 2003).

Na aplicação do inibidor anódico deve-se ter cuidado com a concentração mínima requerida para que ele seja eficiente. Se esta concentração for baixa, o produto protetor insolúvel não se formará em toda extensão da superfície do metal, ocasionando corrosão localizada nas áreas não protegidas (Gentil, 2003).

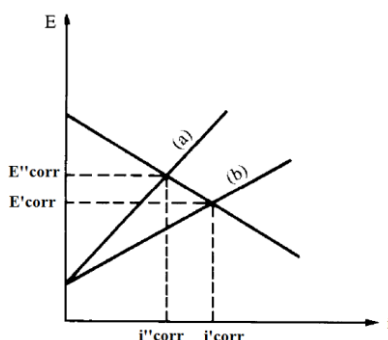


Figura 3.17. Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico. (a) com o inibidor (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (2003).

Os inibidores catódicos diminuem a corrente (reação) catódica através da formação de compostos insolúveis que precipitam sobre a área catódica impedindo a condução de elétrons e a difusão de oxigênio. Estes inibidores têm o comportamento representado no diagrama de polarização apresentado na Figura 3.18. Como exemplo desses inibidores citam-se o sulfato de magnésio, zinco e níquel. Os metais destes sulfatos formam hidróxidos insolúveis na área catódica, diminuindo ou cessando o processo corrosivo (Gentil, 2003).

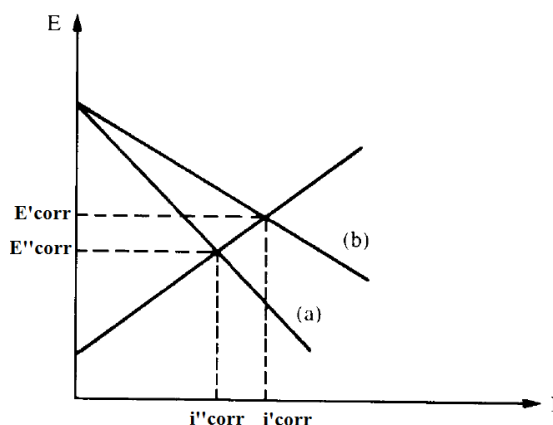


Figura 3.18. Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (1996).



Os inibidores de adsorção reduzem a extensão das reações anódicas e catódicas, mesmo não recobrando a superfície metálica, pois ocupam sítios que estão eletroquimicamente ativos. Portanto, haverá uma redução nas taxas de corrosão e esta será proporcional à superfície recoberta. Estes inibidores também podem oferecer uma barreira física para a difusão de íons ou moléculas e aumentar a resistência elétrica da superfície metálica (Gentil, 2003; Rahim, 2005; Raja, 2008).

Inibidores de adsorção são compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura, geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis, como os coloides, sabões de metais pesados, aldeídos, aminas, entre outros (Cardoso, 2005; Rahim, 2005). A inibição do processo de corrosão em meios ácidos geralmente ocorre por efeito de adsorção, uma vez que a superfície metálica, livre de óxido, permite que o inibidor retarde as reações catódicas e/ou anódicas (Gentil, 2003; Rahim, 2008). Os dois principais tipos de adsorção de um inibidor sobre a superfície de um metal são a física e a química (Rahim e Rocca, 2007). A adsorção física ocorre devido à atração eletrostática entre os íons ou dipolos dos inibidores e a superfície eletricamente carregada do metal. As forças envolvidas neste tipo de adsorção são geralmente fracas, podendo ocorrer facilmente a dessorção. Este processo tem baixa energia de ativação, é relativamente independente da temperatura e os íons não estão diretamente em contato com a superfície metálica, pois há uma camada de água que separa os íons do metal (Rahim e Rocca, 2007). Na adsorção química as espécies adsorvidas estão em contato com a superfície do metal. É um processo lento, dependente da temperatura, possui alta energia de ativação e não é um processo completamente reversível. A tendência de formar uma ligação forte e coordenada aumenta com o decréscimo da eletronegatividade das moléculas (Mansfield, 1987).

A formação dos filmes de produtos de corrosão dependerá da velocidade do fluido, do volume, da concentração de inibidor adicionado, da temperatura do sistema, da pressão, entre outros fatores. Já a eficácia do inibidor, dependerá da composição química, da estrutura molecular e das afinidades com a superfície metálica, bem como da quantidade de inibidor adsorvido sobre a superfície do metal (Gentil, 2003; Rahim, 2008; Rahim, 2005).

### 3.3.2 Inibidores Naturais

Nos últimos anos, com a conscientização ambiental, a busca por informações composicionais e funcionais de inibidores de corrosão ecológicos se tornou uma atividade necessária. Logo, pesquisas sobre o uso de produtos naturais como inibidores de corrosão têm sido realizadas, devido ao fato destes produtos não serem tóxicos e nem poluentes (Marcolino, 2015).

Assunção et al. (2008) pesquisaram a eficiência do extrato de alho na inibição da corrosão do aço carbono em meio aquoso contendo ácido clorídrico (1 mol/L), a partir de técnicas eletroquímicas. O estudo mostrou que o extrato de alho obtido por infusão e extração em *soxhlet* apresentou boas propriedades de inibição e que a inibição do processo corrosivo provavelmente se deve à presença de espécies fenólicas, sulfuradas, ligninas e taninos.

Já Maciel et al. (2007) avaliaram a eficácia de extratos de espécies de diferentes vegetais, (*Croton cajucara Benth* (CC), *Phyllanthus amarus Schum & Thorn.* (PA) e *Anacardium occidentale* L. (AO)) solubilizados em sistema auto-microemulsificante, como inibidores de corrosão em aço ao carbono e verificaram que estes inibidores são eficientes na redução da taxa de corrosão.

Bammou et al. (2014) estudaram a corrosão de aço carbono em ácido sulfúrico 0,5 M na presença de extrato de *Chenopodium Ambrosioides* (popularmente conhecida como erva-de-santa-maria ou ainda mastruz) e encontraram eficiências de inibição de até 94%. Ostovari et al. (2009) usaram extrato de *henna* (*Lawsonia inermis*) e identificaram que o extrato é eficaz na prevenção da corrosão do aço baixo carbono em meio de HCl 1 M. Satapathy et al. (2009) testaram o extrato da planta *Justicia Gendarussa* em meio de HCl 1 M em diferentes temperaturas (25-70°C) e também encontraram boas eficiências de inibição, atingindo valores de até 94%.

Outro extrato de planta que também tem potencial de aplicação como inibidor de corrosão é *Chromolaena odorata* (Obot et al., 2012; Obot e Obi-Egbedi, 2010). *Chromolaena odorata* é uma das espécies do arbusto florido da família de girassóis - *Asteraceae*. Extratos das flores de *Chromolaena odorata* tiveram um bom desempenho como inibidor de corrosão, atingindo eficiências de inibição de até 95%, por causa da presença de ingredientes ativos, como óleos essenciais, esteróides e triterpenos. Os compostos ativos presentes na *Chromolaena odorata* incluem flavanonas, persicogenina, chalcones, flavonas e luteolina. Estes compostos são compostos orgânicos heterogêneos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre e/ou anel aromático nas suas estruturas moleculares. Assim, a inibição da corrosão tem sido atribuída à adsorção destes compostos na superfície do metal.

*Tridax procumbens*, por outro lado, é uma erva comumente encontrada nos trópicos que cresce principalmente durante a estação de chuvas. O extrato de *Tridax procumbens* também foi considerado um potencial inibidor verde para proteção de aço baixo carbono em ambiente ácido (Kumar et al., 2014).

Aribo et al. (2017) utilizaram extrato de *Tridax procumbens* e *Chromolaena odorata* para inibir a corrosão do aço inoxidável super austenítico (UNS S31254) em um ambiente similar ao de campo de petróleo acidificado e saturado com CO<sub>2</sub>, a pressão atmosférica. O ambiente ácido do campo petrolífero foi simulado por adição de HCl 4M e uma solução de NaCl a 3,5% saturada com CO<sub>2</sub> na proporção 1:1 (para imitar o ambiente ácido) e o CO<sub>2</sub> gasoso foi borbulhado neste sistema. Os extratos foram adicionados à solução ácida em concentrações de 100, 200, 300, 400 ppm e todas os experimentos foram realizados na temperatura de 40°C. Os resultados mostraram que ambos os inibidores são eficazes, protegendo a liga no ambiente ácido (Figuras 3.19 e 3.20). O resultado da isoterma de adsorção mostrou que a adsorção dos extratos na superfície do aço consistiu de uma monocamada que obedece a isoterma de Langmuir. Mais de 90% de eficiência de inibição foi alcançada para uma dosagem de 100 ppm. A taxa de corrosão foi de 18,205 mm/ano para a amostra do aço UNS S31254 sem inibidor, enquanto que com adição de extrato de *Tridax procumbens* e *Chromolaena Odorata* a uma concentração de 400 ppm promoveu uma redução nas taxas de corrosão para 0,009 mm/ano e 0,022 mm/ano, respectivamente.

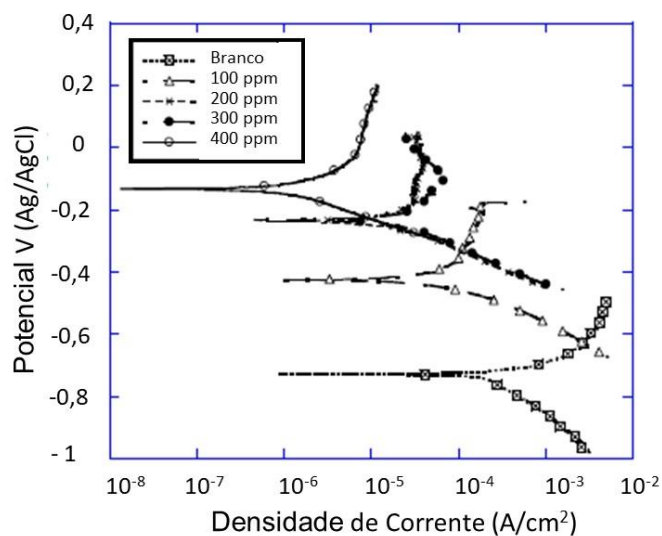


Figura 3.19. Curvas de polarização para o aço UNS S31254 em meio de salmoura acidificada e com a presença de  $\text{CO}_2$  para o inibidor de *Chromolaena odorata* a  $40^\circ\text{C}$ . Fonte: Aribo et al. (2017).

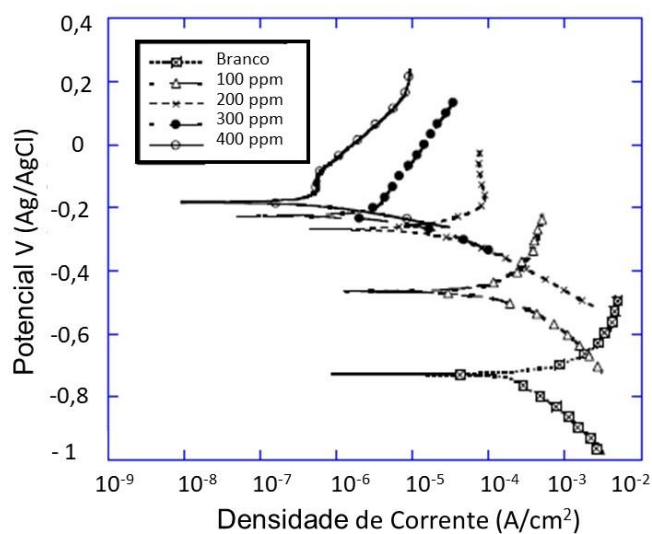


Figura 3.20. Curvas de polarização para o aço UNS S31254 em meio de salmoura acidificada e com a presença de  $\text{CO}_2$  para o inibidor *Tridax procumbens* a  $40^\circ\text{C}$ . Fonte: Aribo et al. (2017).

Outros exemplos de extratos de plantas que foram estudados como inibidores de corrosão em meio ácido são: *Jatropha curcas*, *Moringa oleifera*, *Nicotiana tabacum*, *Aloe Vera*, casca de arroz, *Hunteria umbellate*, *Artemisia Mesatlantica*, *Sida cordifolia*, *Aquilaria subintergra*, tabaco, goma arábica (Azzaoui et al., 2017; Boumhara et al,

2015; Olusegun et al., 2013; Olasehinde et al., 2013; Mehdipour et al., 2015; Alaneme et al., 2015,2016; Saxena et al., 2018, Singh et al., 2012, Wang et al, 2016).

Taninos extraídos de plantas e vegetais diversos (casca, raízes, sementes, etc.) vêm sendo estudados como potenciais inibidores do processo corrosivo por sua habilidade em formar complexos tanantes estáveis com os produtos da corrosão na superfície metálica (Slobodyan et al., 2009). No item a seguir, serão abordados alguns aspectos mais detalhados no que se refere aos taninos.

### 3.3.3 Taninos

O termo tanino é originário do francês *tanin* que é utilizado para uma ampla faixa de compostos polifenólicos naturais. Desde a antiguidade, os taninos foram conhecidos pela sua capacidade de curtir a pele de animais, transformando-a em couro utilizado na fabricação de selas, sapatos e outros (Rahim e Kassim, 2008). Os taninos estão associados aos mecanismos de defesa dos vegetais (Benth, 2008) e são encontrados em grandes quantidades na casca, madeira, raízes e sementes de diversas famílias de plantas superiores como pinheiro, acácia, mimosa e carvalho (Rahim e Kassim, 2008). São conhecidos principalmente pelo seu elevado poder antioxidante (Jorge et al., 2001).

Os taninos vegetais são compostos polifenólicos naturais classificados em dois grupos principais: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis são ésteres formados por unidades de ácido gálico ou ácido elágico unidos a uma molécula de açúcar (Peres, 2012). Os condensados e/ou catequímicos são polímeros cuja estrutura é formada pela ligação de monômeros de unidades flavan-3-ol, como a catequina ou do flavan-3,4-diola, da leucocianidina (Angelo e Jorge, 2007).

Os taninos condensados são encontrados na madeira e casca de várias espécies de árvores, entre elas acácia negra (*Acacia mearnsii*). A maior parte destes taninos é constituída de protoantocianidinas e seu peso molecular varia entre 500 até valores superiores a 20.000 (Brown e Ko, 1997). Eles são constituídos por unidades

flavonoides como as monoflavonoides, diflavonoides, triflavonoides e tetraflavonoides (Pizzi, 1983). Os flavonoides são moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos (Jorge et al., 2001). Sua estrutura básica é apresentada na Figura 3.21.

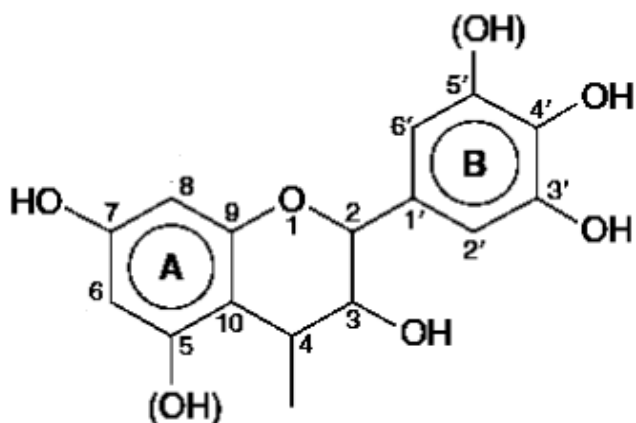


Figura 3.21. Estrutura básica das unidades flavonoides dos taninos condensáveis. Fonte: Adaptado de Belgacem e Gandini (2008).

As unidades monoflavonoides, conhecidas como “não-taninos”, representam o grupo mais estudado dos taninos devido a sua simplicidade. Elas compreendem as seguintes classes de flavonoides: flavan-3,4-dióis (leucoantocianidinas), flavan-3-óis (catequinas), dihidroflavonoides (flavonóis), flavonas e chalconas. Estas estruturas químicas estão representadas nas Figuras 3.22 a 3.27 (Pizzi, 1983).

Os taninos condensados apresentam estruturas muito complexas, que podem conter até mais de 50 unidades flavonoides polimerizadas. Dependendo do seu grau de polimerização, estes taninos podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos ou aquosos (Jorge et al., 2001)

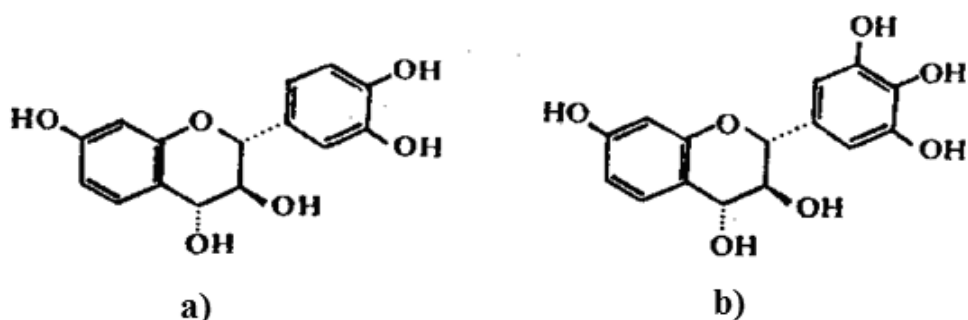


Figura 3.22. Unidades flavan-3,4-dióis: (a) (+) - leucofisetinidina e (b) (+) - leucorobinetidina. Fonte: Pizzi (1983).

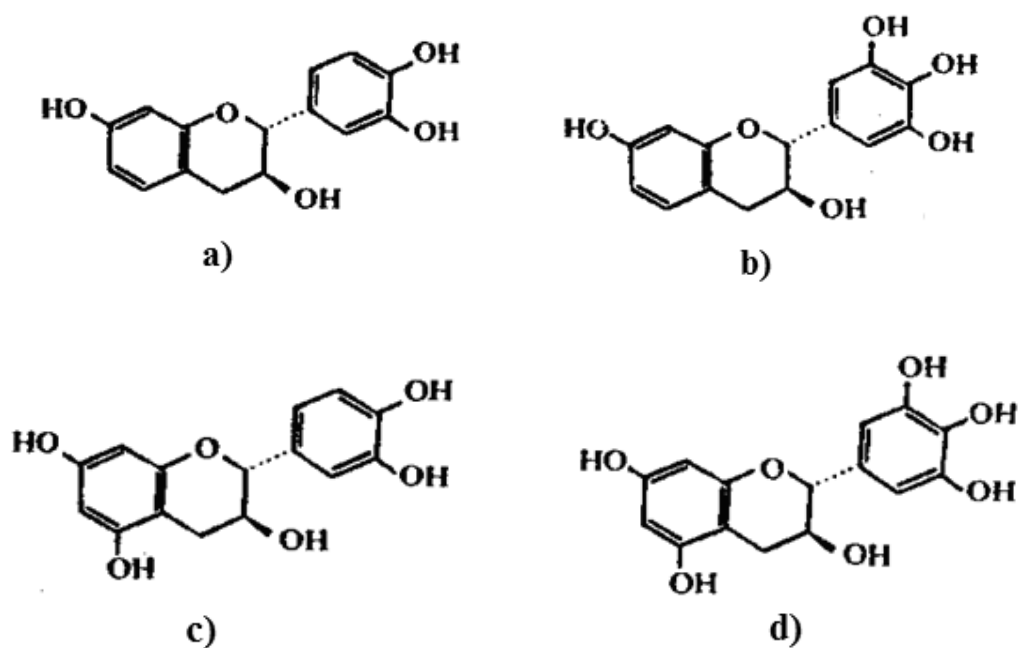


Figura 3.23. Unidades flavan-3-óis: (a) (-) – fisetinidol, (b) (-) – robinetinidol, (c) (+) – catequina e (d) (+) – galocatequina. Fonte: Pizzi (1983).

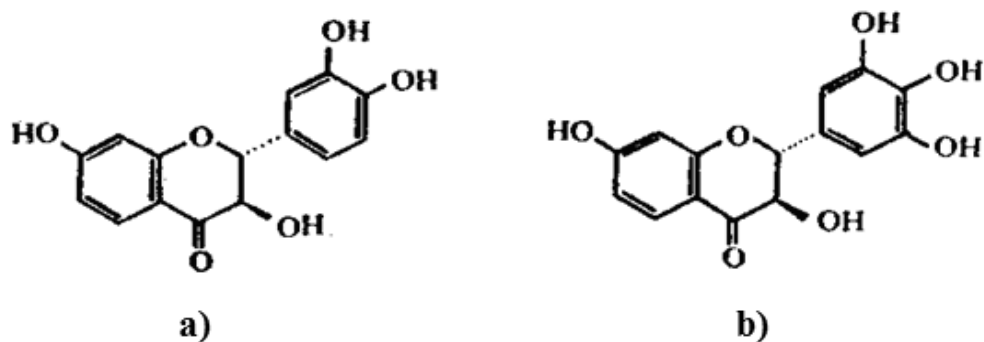


Figura 3.24. Unidades dihidroflavonóis: (a) (+) – fustina e (b) (+) – dihidrorobinetina. Fonte: Pizzi (1983).

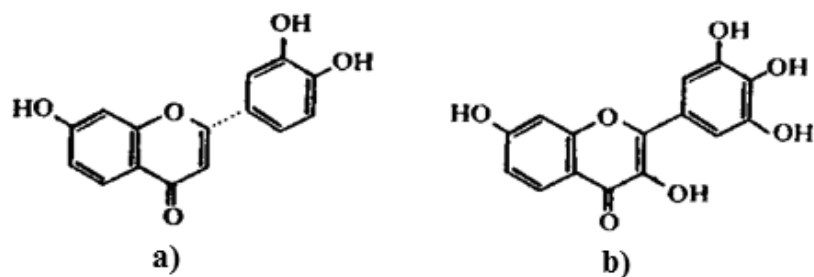


Figura 3.25. Unidades flavonóis: (a) fisetina e (b) robinetina. Fonte: Pizzi (1983).

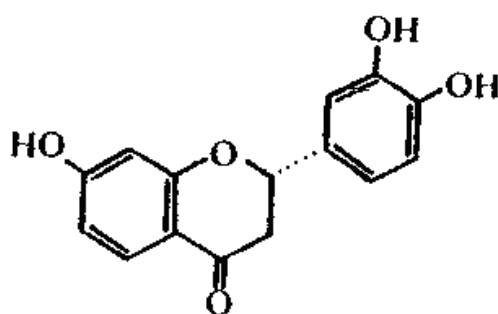


Figura 3.26. Unidade flavanona denominada (+) – butina. Fonte: Pizzi (1983).

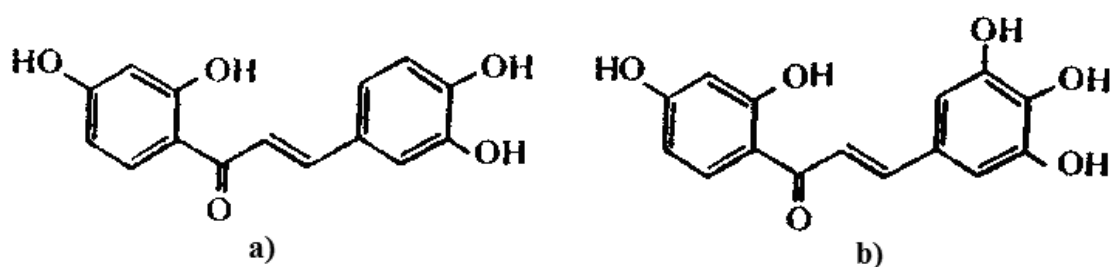


Figura 3.27. Unidades chalconas: (a) buteina e (b) robteina. Fonte: Pizzi (1983).

Lahodny-Šarc et al. (2002) e Peres (2012) mostraram que taninos em soluções aquosas formam complexos insolúveis com facilidade em se polimerizar na superfície metálica formando uma monocamada protetora que pode atuar como barreira de proteção em determinadas condições. Esta camada é resultado da reação entre o óxido de ferro e o tanino, formando complexos de ferrotanatos insolúveis. Taninos também são considerados conversores de óxido de ferro, pois convertem o óxido de ferro ativo em compostos que são mais estáveis e resistentes à corrosão (Rahim et al., 2008). A eficiência de inibição do tanino pode ser qualitativamente relacionada com a quantidade de inibidor adsorvido sobre a superfície do metal. A adsorção de inibidores é regulada pela carga residual sobre a superfície do metal, pela natureza e estrutura química do inibidor (Rahim, 2005).

Rahim et al. (2008) observaram uma reação rápida entre ferro oxidado e tanino e os produtos de corrosão formados foram convertidos em uma camada de revestimento de coloração preto-azulada (*blue-black*). A transformação dos óxidos em uma camada de filme preto-azulado foi atribuída à interação de porções polifenólicas do tanino com óxidos de ferro e oxihidróxidos, formando como produto principal os tanatos-férricos ou ferrotanatos. Neste mesmo estudo, Rahim et al. (2008) descrevem que os tanatos-



férricos de cor preto-azulados são estruturas amorfas altamente insolúveis que atuam como uma barreira na superfície do metal .

Peres et al. (2009) demonstrou que o tanino da acácia negra, quando utilizado como inibidor de corrosão, é mais efetivo em pH ácido que em pH básico, sendo a eficiência dependente da concentração de tanino. Marcolino (2015) mostrou que o tanino da acácia negra é eficiente na redução da corrosão em aço SAE 1010 em meio rico com CO<sub>2</sub> a alta pressão. A Figura 3.28 mostra imagem de MEV da superfície do aço SAE 1010 corroído no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de 12 g/L de tanino da acácia negra, evidenciando a formação de ferrotanatos. Como o tanino vegetal da acácia negra demonstrou potencial como inibidor do processo corrosivo em meio aquoso à pressão atmosférica e a alta pressão, este foi objeto de estudo deste trabalho.

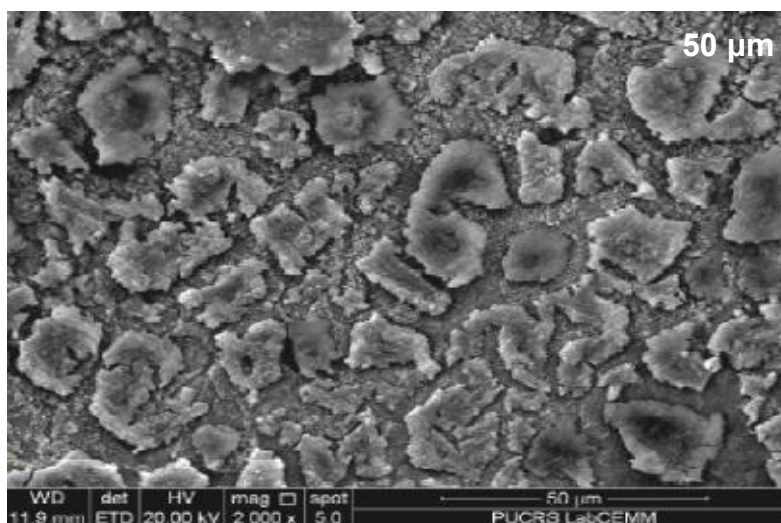


Figura 3.28. Imagem de MEV da superfície do aço SAE 1010 corroído no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de 12 g/L de tanino da acácia negra durante 2160 h a 70°C a 15 MPa. Fonte: Marcolino (2015).

### 3.4 Aços API5L

O Instituto Americano de Petróleo (API – *American Institute of Petroleum*) regulamenta a norma ARBL API5L (*Specification for Pipe Line*) que trata da especificação dos aços utilizados em tubulações de transporte. Os aços ARBL ou HSLA (*High Strength Low Alloy*) são aços de alta resistência e baixa liga. Estes aços possuem composição química especialmente desenvolvida para alcançar boa tenacidade, soldabilidade,

resistência à formação de trincas induzidas por hidrogênio, resistência à fadiga nas juntas soldadas e resistência à corrosão (Metals Handbook, 1993). As especificações da API estão de acordo com a Organização Nacional de Normalização ISO 3183:2012, a qual estabelece a padronização internacional do transporte dutoviário de materiais, equipamentos, estruturas para plataformas de perfuração (*offshore*) de gás natural, petróleo e indústria petroquímica.

Os aços ARBL possuem composição química similar ao aço carbono, com a diferença de microadições de elementos de liga. Estão presentes em pequenas quantidades elementos como nióbio (Nb), titânio (Ti) e vanádio (V). Salienta-se que a soma das quantidades de Ni, Ti e V deve ser no máximo de 0,15%, além do cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Me), cobre (Cu), nitrogênio (N), boro (B) e zircônio (Zn) (ISO 3183:2012).

Os aços microligados apresentam outros elementos secundários, devido aos processos de fabricação, ou para fornecer alguma característica ao aço. Como os teores dos elementos adicionados são muito baixos, não podem ser considerados aços de alta liga. Os aços chamados de aços ao carbono não ultrapassam os teores de silício (Si) em 0,6% e de manganês (Mn) em 1,65% (ABNT NBR NM 87:2000). As microestruturas dos aços ao carbono de baixa liga e microligados são determinadas, além da composição química, pelos tratamentos termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação. Os aços ARBL apresentam limite de escoamento acima de 276 MPa (40 ksi) na condição laminado. A microestrutura característica de aços ARBL sob baixas taxas de resfriamento é constituída de ferrita/perlita (API, 2000).

Para identificar um aço segundo API se utiliza a tensão mínima de escoamento (limite para a deformação irrecuperável do tubo) em ksi, precedido das letras A, B ou X. Os dois dígitos que determinam o valor mínimo de escoamento estão representados após as letras. Por exemplo, o aço API5L X65 possui limite de escoamento mínimo de 65 ksi (448 MPa) (API, 2000), como pode-se observar na Tabela 3.1.

O desenvolvimento de aços com melhores propriedades mecânicas está relacionado diretamente com razões econômicas, pois contribuem para a redução de custos na

produção da malha de oleodutos e gasodutos, permitindo então utilizar menores espessuras das paredes dos tubos, sob a mesma pressão de operação, resultando na diminuição do peso dos tubos e da quantidade de adição de material para a solda depositada em cada junta (Siciliano, 2008). Na Tabela 3.2 são apresentadas as composições químicas da classe dos aços API para as suas diferentes famílias.

Tabela 3.1. Resistência mecânica requerida para aços API. Fonte: API5L (2000).

Grau	Resistência ao Escoamento Mínimo		Resistência ao Escoamento Máximo		Resistência à Tração Mínimo		Resistência à Tração Máximo	
	kSI	MPa	kSI	MPa	kSI	MPa	PSI	MPa
B	35	241	65	448	60	414	110	758
X42	42	290	72	496	60	414	110	758
X46	46	317	76	524	63	434	110	758
X52	52	359	77	531	66	455	110	758
X56	56	386	79	544	71	490	110	758
X60	60	414	82	561	75	517	110	758
X65	65	448	87	600	77	531	110	758
X70	70	483	90	621	82	565	110	758
X80	80	552	100	690	90	621	120	827

Tabela 3.2. Composição química (%) dos aços API5L. Fonte: API (2000).

Grau	Carbono Máximo <sup>a</sup>	Manganês Máximo <sup>a</sup>	Fósforo Máximo	Enxofre Máximo	Titânio Máximo	Outros
Sem Costura						
B	0,24	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,24	1,30	0,025	0,015	0,04	c, d
X46, X52, X56	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
X60, X65, X70, X80	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
Soldado						
B	0,22	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,22	1,30	0,025	0,015	0,04	c
X46, X52, X56	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X60	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X65	0,22	1,45	0,025	0,015	0,06	c
X70	0,22	1,65	0,025	0,015	0,06	c
X80	0,22	1,85	0,025	0,015	0,06	c

Notas

- a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o carbono, um aumento de 0,05% acima do máximo especificado para manganês.
- b Nióbio, Vanádio ou Titânio podem ser usados se acordado com o comprador e fornecedor.
- c A Soma de Nióbio, Vanádio e Titânio não deve exceder a 0,15%.

A classe de aços API (microligados) começou a ser desenvolvida na década de 1950 na Europa no BISRA (*British Iron and Steel Research Association*) (Ouchi, 2001), onde foram estudados os fenômenos metalúrgicos durante o processo termomecânico. Em paralelo, no final da década de 1940, foi introduzido o tubo de grau X42. Em 1959 foi construído o primeiro duto utilizando um aço ARBL e também houve o desenvolvimento do primeiro aço microligado X52 com baixo teor de carbono e endurecido pela microadição de elementos de liga como nióbio e vanádio (Malcon, 2007). Até a década de 1960, a produção de chapas de aço baseava-se na laminação a quente seguida de normalização, obtendo o aço X60.

No início da década de 1970 foi introduzida uma nova rota de produção de chapas chamada de laminação controlada, possibilitando a fabricação de aços com maiores requisitos de tenacidade, então utilizada na exploração de petróleo no Ártico, com grau X70, microligado com nióbio e vanádio e com redução do tamanho de grão e de teor de carbono. Também foi possível produzir os aços X65 e X70 com adição de nióbio e vanádio, apresentando microestrutura com ferrita e perlita, grãos refinados e baixo teor de carbono. O aço X65 possui características de baixa soldabilidade, bem como baixa resistência à fratura. Foram desenvolvidas chapas de aço com graus superiores (X80), com maior resistência mecânica, apresentando a desvantagem de que são poucos os fabricantes mundiais que dominam a tecnologia de fabricação destes aços e os riscos potenciais de uso na construção de dutos com aços ainda não suficientemente reconhecidos (Siciliano, 2008).

Como já comentado anteriormente, os aços microligados possuem melhores propriedades mecânicas e/ou maior resistência à corrosão do que os aços ao carbono. O aumento da resistência destes aços proporciona o menor consumo de material, permitindo também o transporte de gás a maiores pressões (Siciliano, 2008). É observado o uso cada vez maior de aços de alta resistência na produção de tubos para transporte de óleo e gás. As novas classes de aços de ultra-alta resistência mecânica desenvolvidos mais recentemente são os aços X100 e X120 (Corbett et al., 2003).

O aço X65 é um dos aços mais utilizados na indústria de petróleo e foi o aço escolhido para investigar o efeito do tanino da acácia negra como inibidor de corrosão em meio ácido.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os materiais e os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

### 4.1 Aço API X65

O aço API X65, selecionado para este estudo, é amplamente utilizado em dutos para transporte de óleo e gás. Foi realizada a análise da composição química do aço API5L X65 por espectrometria de emissão óptica, utilizando o equipamento Spectromax X da marca da Ametek. A composição química do aço é apresentada na Tabela 4.1, onde se observa que a composição do aço X65 atende os valores máximos permitidos pela norma API5L (2018).

Tabela 4.1. Composição química (%) do aço API5L X65 analisado por espectrometria de emissão óptica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,122	0,260	1,440	0,019	0,003	0,030	Restante
Ni	Cu	Nb	Ti	V	B	
0,020	0,016	0,040	0,035	0,035	0,0007	

Observa-se a presença de elementos microligantes, como nióbio, titânio e vanádio, que atuam como refinadores de grãos, ou seja, refinam a microestrutura e são formadores de precipitados, melhorando assim o controle do tamanho de grão e consequentemente suas propriedades mecânicas (Chiaverini, 2003). O percentual dos elementos de liga nióbio, titânio e vanádio é de 0,11%, de acordo com as especificações da Norma (API5L, 2018). O aumento da resistência destes aços proporciona o menor consumo de material, permitindo também o transporte de CO<sub>2</sub> a maiores pressões. Este aço pode ser classificado como microligado porque possui teor de elementos de liga em torno de 2,11% (Metals Handbook, 1993).

Com o uso da técnica de microscopia óptica se caracterizou o aço quanto a sua microestrutura. Para tal, a amostra utilizada foi embutida em baquelite, lixada em lixas

d'água de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200) e polida em politriz com alumina ( $1\ \mu\text{m}$ ). Após esta preparação, foi realizado o ataque químico para revelação da microestrutura com o uso de reagente químico Nital (ácido nítrico dissolvido em álcool etílico a 3%). Pode-se observar na Figura 4.1 a microestrutura do aço API5L X65 obtida pelo o microscópio óptico Olympus® PMG3, onde é apresentada a estrutura ferrítica/perlítica na forma de bandas devido ao processo de laminação.

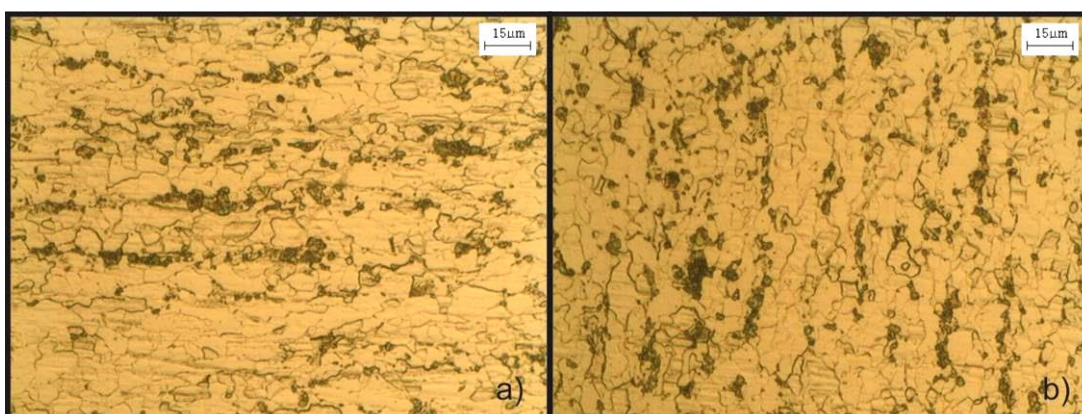


Figura 4.1. Imagens de microscopia óptica (a) transversal e (b) longitudinal da microestrutura do aço API5L X65 em um aumento de 500X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular e perlita na microestrutura. Fonte: O autor.

Na Figura 4.2 pode-se observar a microestrutura do aço API5L X65 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em maior ampliação. Observa-se que a microestrutura é composta por grãos de ferrita acicular e pequena quantidade de perlita, contendo carbonetos precipitados no contorno de grão.

Para o estudo da corrosão, as amostras do aço X65 foram obtidas de um tubo de transporte de espessura de parede de aproximadamente 9 mm. As amostras têm formato prismático com dimensões médias de 11 x 9,5 e 8,4 cm. Para a realização dos experimentos de corrosão, as amostras do aço API5L X65 foram previamente lixadas em lixas d'água com abrasivo de carbetto de silício (SiC) de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200).

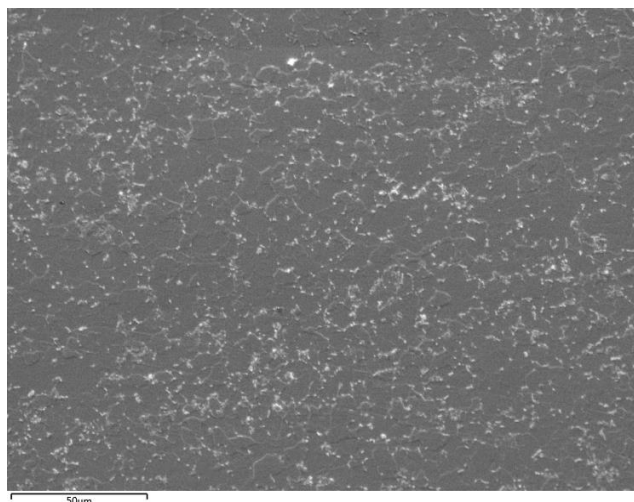


Figura 4.2. Imagem de MEV da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia eletrônica de varredura (SE) em um aumento de 1000X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular, perlita e carbonetos nos contornos de grão. Fonte: O autor.

#### 4.2 Tanino da Acácia Negra

As amostras de tanino vegetal da casca da acácia negra (*Acacia mearnsii*) utilizadas neste trabalho, na forma líquida e na forma de pó, foram fornecidas pela empresa TANAC S.A (Montenegro - Brasil). Os processos utilizados para a produção destes taninos são distintos.

O tanino vegetal em pó da casca da acácia negra, denominado Weilbull, de coloração bege e higroscópico contém no mínimo de 93,5% de matéria ativa e pH ácido de 4,5-5,5 (sol. aquosa 20% p/v) (Tanac S.A, 2018). Sabe-se que o extrato aquoso da casca da acácia negra em pó contém um teor acima de 70% de taninos (polifenóis), de 15% a 20% de carboidratos, de 4,5% a 6,5% de água e menos de 5% de proteínas e compostos inorgânicos (Venter et al., 2012).

O tanino vegetal líquido da casca da acácia negra, denominado Macrospec L-01, fornecido pela empresa TANAC S.A, é um líquido marrom com 33-38% de sólidos totais, de pH básico 8,5-10,0, solúvel em água (Tanac S.A, 2018). Na produção deste tanino ocorre uma alteração brusca de pH para ajuste da viscosidade, que pode promover alterações estruturais na molécula do tanino, como por exemplo, hidrólise.



### 4.3 Indução e Avaliação da Corrosão

A avaliação da corrosão com o uso de dois tipos de taninos comerciais da casca da acácia negra foi realizada em dois meios ácidos: HCl 0,1 M a pressão atmosférica e em água saturada com CO<sub>2</sub> a alta pressão e alta temperatura. O meio corrosivo de 0,1 M de HCl foi escolhido para testar o efeito de inibição dos taninos da casca da acácia negra, Weibull e Macrospec L-01, em diferentes concentrações. Para a concentração dos taninos que proporcionou a maior eficiência de inibição à corrosão do aço API5L X65 em solução de HCl 0,1 M, foi realizado experimento a alta pressão e alta temperatura simulando uma condição de transporte na indústria de petróleo e gás. Na Figura 4.3 é apresentado o organograma dos experimentos realizados a pressão atmosférica em meio de HCl e a alta pressão em meio de água saturada com CO<sub>2</sub>.

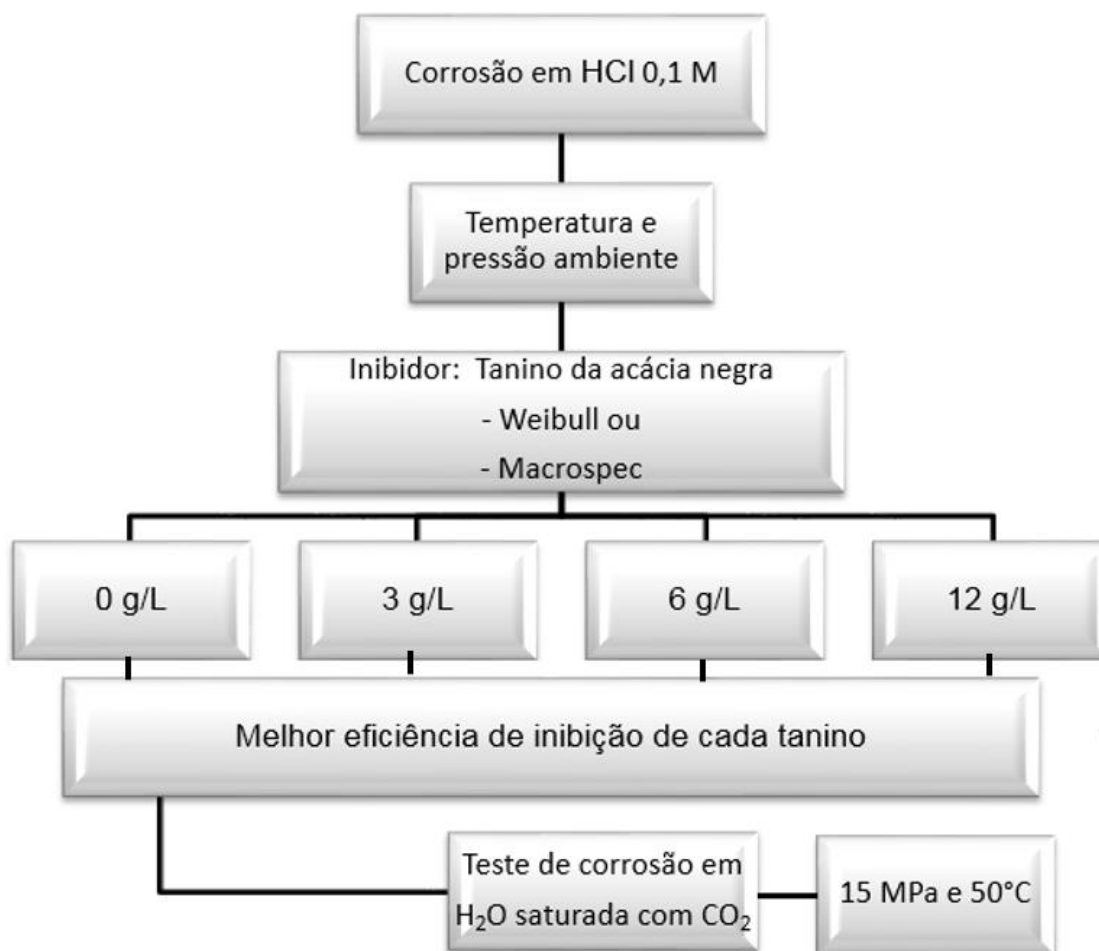


Figura 4.3. Organograma dos experimentos realizados. Fonte: O autor.

#### **4.3.1. Corrosão em Solução de HCl 0,1 M a Pressão Atmosférica**

O meio corrosivo de 0,1 M de HCl foi escolhido para testar o efeito da concentração dos taninos da casca da acácia negra na inibição da corrosão do aço API5L X65, uma vez que estudos prévios encontrados na literatura demonstraram bom desempenho do tanino em meio ácido (Marcolino, 2015; Rahim, 2005; Peres, 2010).

As concentrações de tanino utilizadas, tanto para o Weibull (pó) como para o Macropsec L-01 (líquido), foram definidas com base no trabalho de Marcolino (2015), sendo que as concentrações de tanino usadas foram de 3 g/L, 6 g/L e 12 g/L, para uma amostra de cada concentração. Dosagens maiores que 12 g/L não foram testadas devido à dificuldade de solubilização do tanino no meio ácido, que saturou rapidamente a solução criando uma borra no fundo da célula eletroquímica.

Para a preparação da solução ácida com tanino na forma de pó (Weibull), este foi pesado em uma balança com precisão de 0,0001 g e adicionado à solução, utilizando um banho ultrassônico durante 5 minutos para a homogeneização.

Para a preparação da solução ácida com tanino líquido (Macrospec), primeiramente foi determinada a densidade (1,1718 g/mL) do mesmo, utilizando uma balança com precisão de 0,0001 g para um volume de tanino conhecido (5 mL). Com esta informação foi possível definir os volumes a serem adicionados a 100 mL de HCl 0,1 M. Os volumes adicionados foram de 0,25; 0,5 e 1,0 mL para as dosagens de 3, 6 e 12 g/L, respectivamente.

O volume de solução de HCl 0,1 M, com e sem inibidor, utilizado em cada experimento foi de 100 mL. O pH das soluções antes dos ensaios para ambos os taninos foi de 3,8.

O tempo total de exposição das amostras de aço API5L X65 ao meio corrosivo para realização do experimento foi de três horas.

#### **4.3.2. Corrosão em Meio contendo CO<sub>2</sub> a Alta Pressão e Alta Temperatura**

Para as concentrações dos taninos Weibull e Macrospec L-01 que proporcionaram a maior eficiência de inibição à corrosão do aço X65 em solução de HCl 0,1 M foi

realizado experimento a alta pressão (15 MPa) e alta temperatura (50°C), simulando uma condição de transporte na indústria de petróleo e gás.

Segundo Sória (2009), os dutos mais utilizados para transporte de CO<sub>2</sub> são projetados para operar a pressões acima de 7,38 MPa, geralmente a pressões entre 10 MPa e 15 MPa e temperaturas entre 15°C e 30°C. Logo, os ensaios de indução à corrosão a alta pressão foram realizados em presença de água saturada com CO<sub>2</sub>, a pressão de 15 MPa e temperatura de 50°C durante um tempo de 168 h. As condições experimentais foram escolhidas para comparar os resultados com os obtidos por Rodrigues (2016) que realizou indução da corrosão neste mesmo aço sem a presença de inibidor de corrosão. Além disso, realizando os experimentos a temperatura mais alta se acelera o processo corrosivo permitindo realizar uma melhor avaliação dos produtos da corrosão.

O reator utilizado nos ensaios de indução à corrosão (Figura 4.4) tem capacidade de 600 mL e é confeccionado em aço inoxidável AISI 316L, assim como seus componentes e partes internas. O sistema de aquecimento utilizado é resistivo.



Figura 4.4 Reator de aço inoxidável AISI 316L utilizado para os ensaios de corrosão em meio aquoso com CO<sub>2</sub> a alta pressão e alta temperatura.

Para a realização dos testes de corrosão induzida foi utilizado um sistema monofásico, com água saturada com CO<sub>2</sub>, conforme Figura 4.5.



Figura 4.5. Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova em água saturada com  $\text{CO}_2$ . Fonte: Adaptado de Lopez, 2017.

No reator foi utilizada uma razão de volume de água deionizada e área exposta do aço de aproximadamente  $22 \text{ mL/cm}^2$ , de modo que as amostras (em número de 4) ficassem completamente submersas na solução.

#### 4.4 Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão

A Figura 4.6 ilustra as técnicas utilizadas para a avaliação da corrosão e análise dos produtos de corrosão formados na superfície do aço API X65 nos meios de HCl (baixa pressão) e água saturada com  $\text{CO}_2$  (alta pressão).

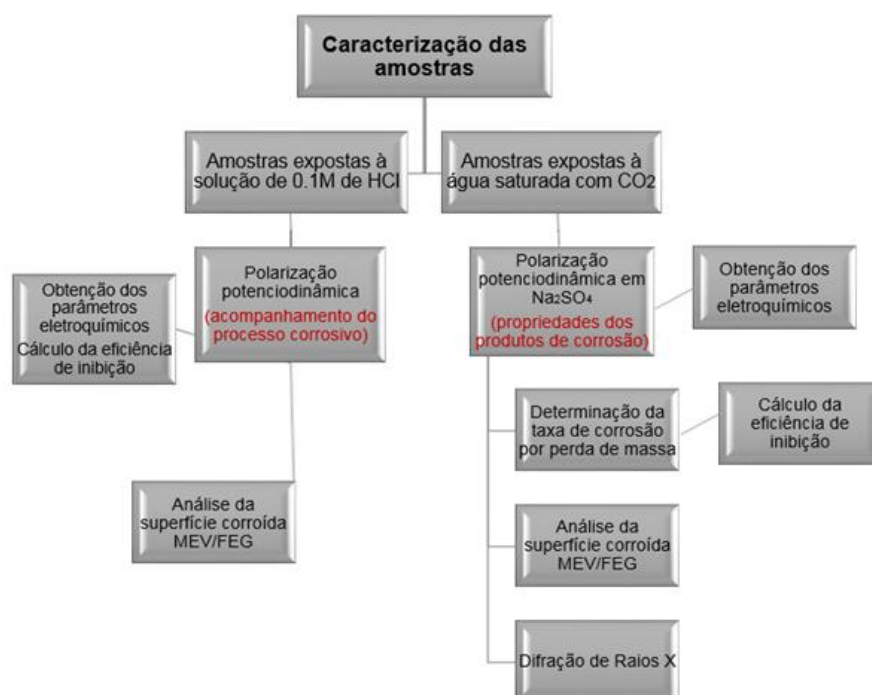


Figura 4.6. Fluxograma ilustrando as técnicas utilizadas para a avaliação da corrosão e análise dos produtos de corrosão formados na superfície do aço API X65 nos meios de HCl e água saturada com  $\text{CO}_2$ .

#### **4.4.1 Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão: Meio de HCl 0,1 M**

A corrosão do aço API X65 no meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica foi acompanhada por medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização foram obtidas através da variação do potencial do metal em relação ao seu potencial de corrosão no potenciostato. O potenciostato mantém o potencial estável, controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, conhecido como contra eletrodo. Podem-se obter, então, as curvas de polarização experimentais, onde se tem a relação entre o potencial aplicado e a corrente medida no potenciostato (Hass, 2013). As principais técnicas derivadas das curvas de polarização experimentais usadas para se obter a taxa de corrosão e outros parâmetros dos metais são os declives de Tafel e a resistência a polarização (Wolyneq, 2003).

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N da marca Autolab. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas de  $-300$  mV a  $+300$  mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), com velocidade de varredura de  $1$  mV/s. Todas as medições foram feitas em temperatura e pressão ambiente e em meio naturalmente aerado. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional, com o aço como eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência (RE) e o eletrodo de platina como contra-eletrodo (CE). A área exposta das amostras foi de aproximadamente  $1$  cm<sup>2</sup>.

Todos os resultados eletroquímicos foram tratados com software da Autolab, Nova versão 1.10.3, sendo que os parâmetros eletroquímicos ( $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , resistência de polarização e taxas de corrosão) foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel. O método de extrapolação de Tafel se baseia na extrapolação da reta de potencial de corrente para determinar o valor da taxa de corrosão. O valor da densidade de corrente de corrosão foi obtido pelo quociente entre o valor da corrente total (obtido no ensaio eletroquímico) e a área da amostra exposta na solução (Wolyneq, 2003). A

partir da resistência de polarização, calculou-se a eficiência do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo corrosivo através da Equação 4.1.

$$E (\%) = \frac{R_{p0} - R_{pinh}}{R_{p0}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde:

E= eficiência de inibição

$R_{p0}$ = Resistência de polarização sem inibidor

$R_{pinh}$ = Resistência de polarização com inibidor

A caracterização dos produtos de corrosão foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), modelo F 50 da marca FEI. As amostras foram metalizadas previamente à realização do MEV.

#### **4.4.2 Avaliação da Corrosão e Análise dos Produtos de Corrosão: Meio água saturada com CO<sub>2</sub> a Alta Pressão**

Devido à dificuldade de acompanhar a corrosão *in situ* a alta pressão por meio de ensaios eletroquímicos, as taxas de corrosão para este meio foram calculadas a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa.

Os ensaios de perda de massa (remoção do produto de corrosão formado) foram realizados com base nas normas ASTM G3-89, 2010 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluate Corrosion on Tests Specimens*) e ASTM G31-72, 2004 (*Standard practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*). Para tal, foi preparado 1 L de solução de HCl e água destilada na proporção de volume 1:1 com a adição de 3,5 g de hexametilenotetramina.

As amostras, em duplicata, foram imersas em solução ácida por 30 s, retiradas e limpas em água destilada com o objetivo de parar a reação, secas em acetona e, pesadas individualmente em balança analítica com precisão de 0,0001 g. A partir deste ensaio, calculou-se a perda de massa, ( $\Delta_{\text{massa}} = \text{massa inicial} - \text{massa final}$ ).

Foi considerada como massa inicial do corpo de prova a massa do mesmo antes da reação de corrosão. Foram realizados vinte ciclos para cada amostra, no período de 10 minutos.

Com os dados obtidos foram elaborados gráficos de perda de massa (g) em função dos ciclos de decapagem. Foi identificado o ponto B para cada amostra, o qual indica o valor de perda de massa devido à corrosão. Também se pode observar que, através das linhas BC, Figura 4.7, a corrosão do metal após a remoção do filme de produto de corrosão se dá com taxa constante.

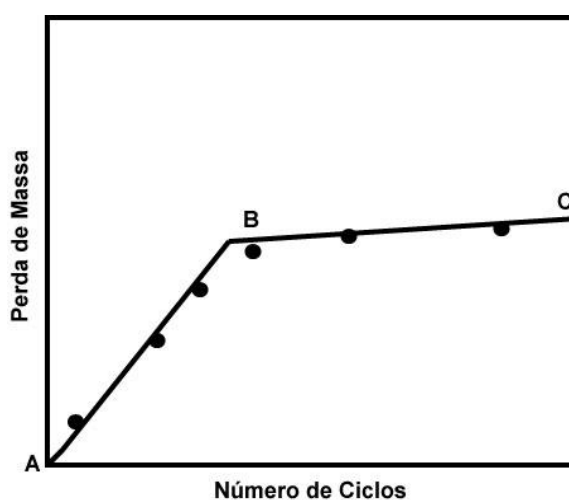


Figura 4.7. Gráfico de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida.  
Fonte: ASTM G1-03 (2010).

As taxas médias de corrosão (mm/a) foram calculadas com os valores obtidos por remoção do filme pela Equação 4.2.

$$TC = \frac{k \cdot w}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (4.2)$$

onde:

TC = taxa de corrosão em milímetros por ano (mm/a);

k = constante de conversão de unidade para mm/a ( $8,76 \cdot 10^4$ );

w = perda de massa em gramas

A = área da amostra em ( $\text{cm}^2$ );

$\rho$  = densidade do aço em  $\text{g/cm}^3$  ( $7,86 \text{ g/cm}^3$ )

t = tempo de exposição em horas.

A partir da taxa de corrosão, calculou-se a eficiência dos dois taninos vegetais da acácia negra utilizados neste estudo como inibidores do processo corrosivo através da Equação 4.3.

$$E (\%) = \frac{TCs - TCc}{TCs} \times 100 \quad (4.3)$$

onde:

E= eficiência de inibição

TCs= taxa de corrosão sem inibidor

TCc= taxa de corrosão com inibidor

Na Tabela 4.2 observa-se a classificação das taxas de corrosão, conforme a norma NACE- RP-07-75 (2005), as quais foram utilizadas neste trabalho como referência para a classificação da corrosividade.

Tabela 4.2. Classificação da taxa de corrosão segundo a norma NACE RP-07-75.

<b>Corrosão Uniforme (mm/ano)</b>	<b>Corrosividade</b>
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

A caracterização dos produtos de corrosão formados após a indução à corrosão por CO<sub>2</sub> a alta pressão foi realizada por meio de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica realizados nas amostras previamente corroídas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios X (DRX).

As medidas de polarização potenciodinâmica foram efetuadas com a finalidade de verificar o comportamento eletroquímico dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço nas condições de pressão atmosférica, meio naturalmente aerado e à temperatura ambiente após o término dos experimentos de indução à corrosão a alta pressão. Para tal, utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302 N, da marca Autolab. Inicialmente, o potencial de circuito aberto (OCP)



foi monitorado por 1 h. Para a polarização potenciodinâmica, o potencial foi varrido em relação ao potencial de circuito aberto de -300 mV a +300 mV e velocidade de varredura de 1,0 mV/s. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1 M pH 7,0 e volume de 50 mL) como eletrólito. Três eletrodos foram submersos neste eletrólito: o aço API5L X65 pré-corroído como eletrodo de trabalho (ET), o calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência (RE) e um eletrodo de platina como contra-eletrodo (CE). A solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) foi utilizada nos ensaios eletroquímicos, pois a mesma é condutora e não agressiva aos filmes de produtos de corrosão formados durante a indução à corrosão.

Cabe salientar que apenas uma das faces das amostras foi mergulhada no eletrólito cujas áreas foram de 0,706 e 0,5948  $\text{cm}^2$  para os taninos Weibull e Macrospec, respectivamente. Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ) foram obtidos mediante a extrapolação de Tafel, com o auxílio do software Nova (versão 1.10.3) da marca Metrohm Autolab B.V., traçando, manualmente, as tangentes nas curvas anódica e catódica. Para fins comparativos, foram utilizados os parâmetros eletroquímicos para o aço API X65 sem corrosão obtidos de Rodrigues (2016), cujas condições experimentais foram as mesmas utilizadas neste trabalho.

Foram realizadas análises dos filmes de produto de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo SE (elétrons secundários). Para tal utilizou-se também o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), modelo F 50 da marca FEI.

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos para identificação de fases e/ou compostos. A difração de raios X baseia-se no princípio de que cada elemento tem seu espectro de emissão característico quando excitado por uma fonte de radiação (Cullity, 2001). A análise de DRX dos produtos de corrosão formados a alta temperatura foi realizada no Grupo de Estudos e Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da PUCRS. Para tanto, foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu com tubo de cobre nas condições de

40 kV e de 30 mA. Variou-se o ângulo de  $\theta$ - $2\theta$  com passo de  $0,05^\circ$ , de  $5^\circ$  até  $90^\circ$  e tempo de 0,3 s.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Comportamento do Tanino de Acácia Negra como Inibidor de Corrosão em HCl a Pressão Atmosférica e Meio Naturalmente Aerado

#### 5.1.1 Tanino Comercial Macrospec

A Figura 5.1 mostra as curvas de polarização referentes à corrosão do aço X65 em meio ácido (HCl 0,1 M) com diferentes concentrações de tanino Macrospec, enquanto que na Tabela 5.1 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização. Verifica-se nas curvas de polarização o deslocamento de ambos os ramos, anódico e catódico, para menores densidade de corrosão, caracterizando que o tanino da acácia negra atua como inibidor misto para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M. Quanto maior a dosagem de tanino adicionada, mais para a esquerda estão deslocados os ramos anódico e catódico, indicando que mais moléculas do inibidor são adsorvidas na superfície do aço API X65 com o aumento da concentração de tanino. O potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) é mais negativo com a presença de tanino em relação ao sem adição de tanino, contudo, quanto maior o teor de tanino menos negativo é  $E_{corr}$ . Na Tabela 5.1 pode-se observar uma diminuição na taxa de corrosão e um aumento da resistência de polarização e na eficiência de inibição a medida que aumenta a concentração de tanino em solução. A maior eficiência de inibição foi obtida para a dosagem de 12 g/L (~75%).

Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos e eficiência de inibição para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica e temperatura ambiente com diferentes concentrações de tanino Macrospec. Fonte: O autor

Dosagem de Tanino (g/L)	$E_{corr}$ (V(ECS))	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/a)	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	E (%)
0	-0,540	4,48E-04	0,5119	92,26	-
3	-0,580	4,42E-05	0,5054	118,68	22,3
6	-0,550	2,41E-05	0,2754	140,85	34,5
12	-0,573	1,46E-05	0,1666	362,72	74,6

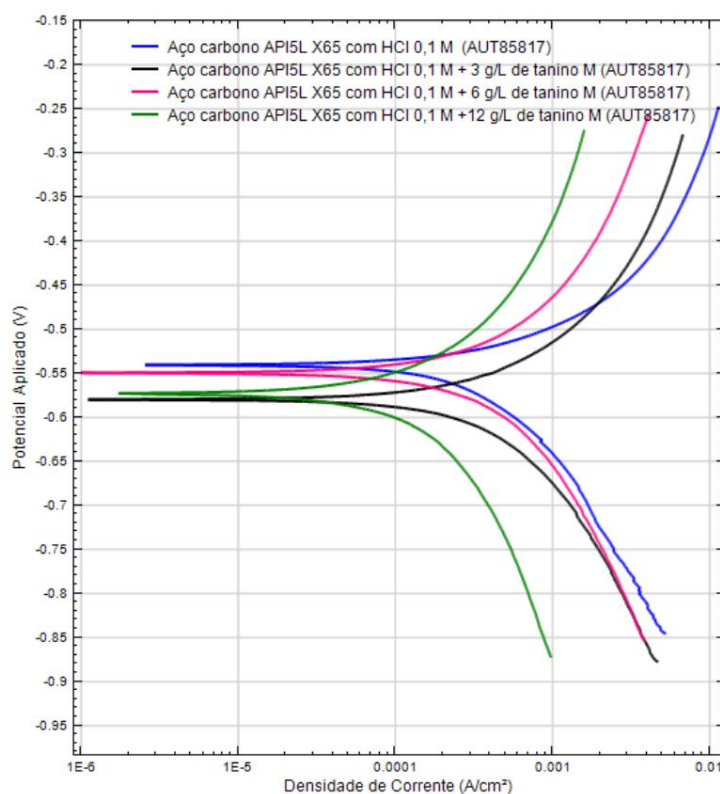


Figura 5.1. Curvas de polarização para o aço API X65 em solução de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Macrospec. Fonte: O autor.

Nas Figuras 5.2 a 5.5 são mostradas as imagens do MEV, com diferentes ampliações, da superfície corroída das amostras de aço X65 expostas a meio de HCl 0,1 M, aerado, sem adição de tanino e com adição do tanino comercial Macrospec nas seguintes concentrações: sem tanino, 3 g/L, 6 g/L e 12 g/L, respectivamente.

Nas imagens da Figuras 5.2, sem a adição de tanino, observa-se a microestrutura característica do aço, ou seja, grãos de ferrita acicular e pequena quantidade de perlita, contendo carbonetos precipitados no contorno do grão, como já observados em trabalhos anteriores (Rodrigues, 2016). Na presença de tanino (Figuras 5.3, 5.4 e 5.5) formaram-se pequenas ilhas de formato arredondado de ferrotanatos, como também observado por Marcolino (2015) na corrosão do aço SAE 1010 em meio ácido. Esses ferrotanatos são amorfos e apresentam rachaduras ou microfissuras devido ao processo de desidratação após a retirada das amostras do meio corrosivo. Nas regiões da superfície do aço que não foram recobertas com o ferrotanatos, nota-se a dissolução preferencial da ferrita.

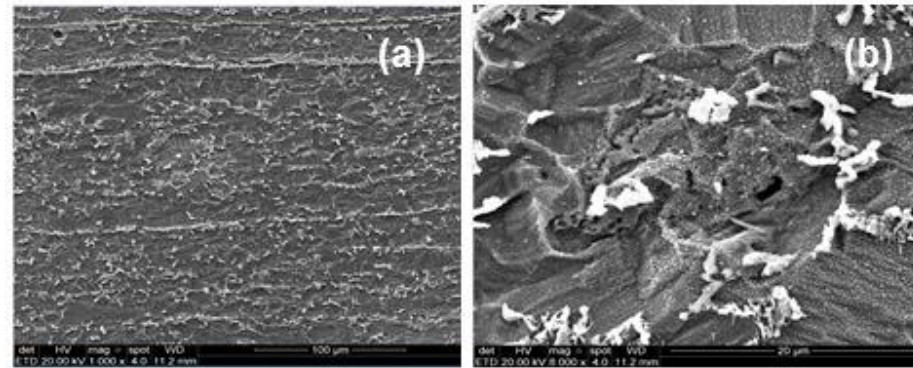


Figura 5.2. Imagens de MEV da superfície e após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, sem a presença de tanino, (a) aumento de 100  $\mu\text{m}$  e (b) aumento de 20  $\mu\text{m}$ . Fonte: O autor.

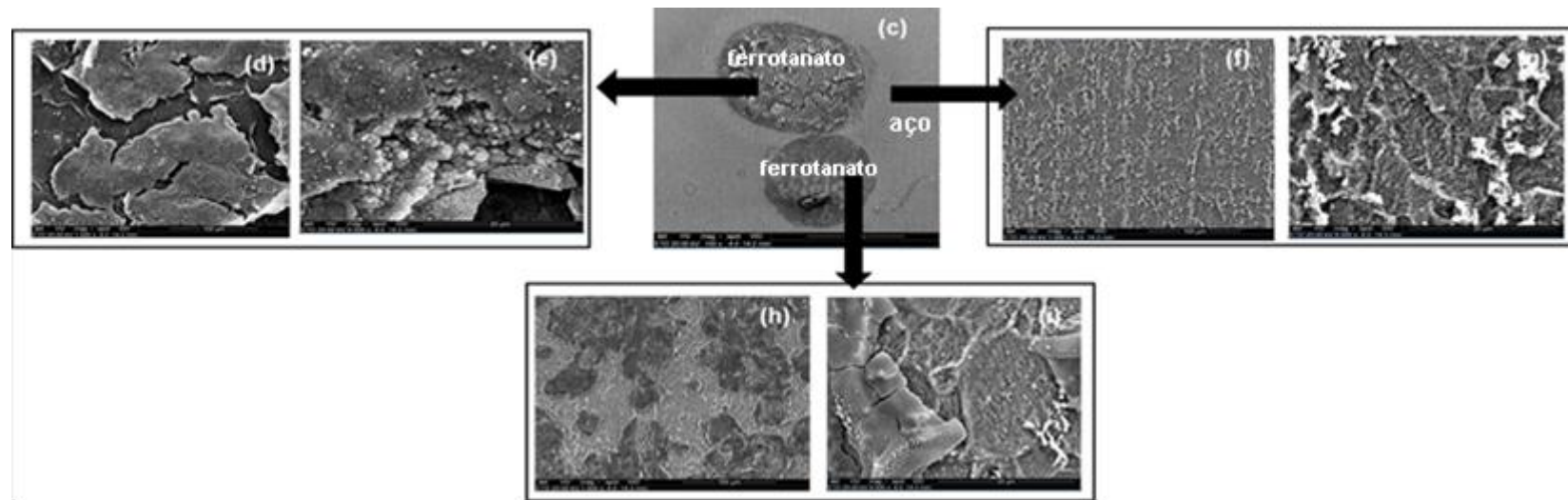


Figura 5.3. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 3g/L de tanino Macrospec. (d) , (f) e (h) com aumento de 100  $\mu\text{m}$  e (e), (g) e (i) com aumento de 20  $\mu\text{m}$  e (c) com aumento de 1mm. Fonte: O autor.

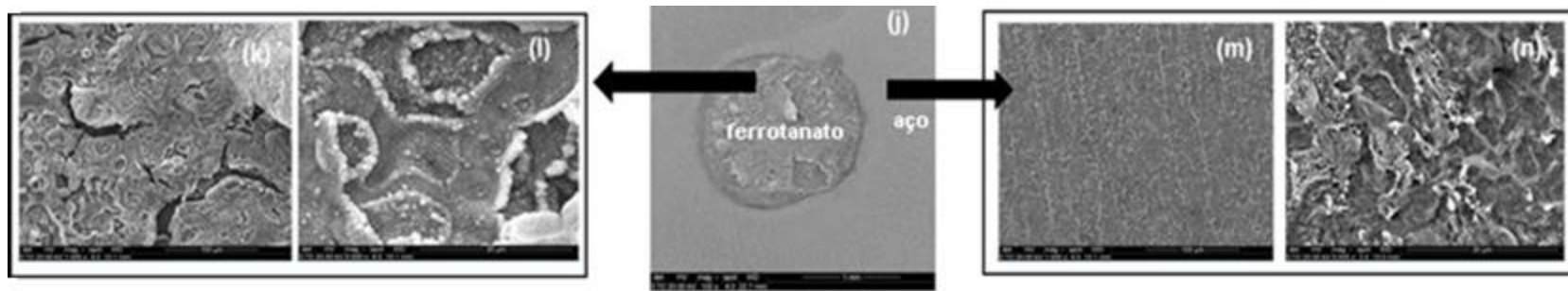


Figura 5.4. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 6 g/L de tanino Macroscopic (k) , e (m) com aumento de 100  $\mu\text{m}$  e (l) e (n) com aumento de 20  $\mu\text{m}$  e (j) com aumento de 1mm. Fonte: O autor.. Fonte: O autor.



Figura 5.5. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica com 12 g/L de tanino Macroscopic (p) e (r) com aumento de 100  $\mu\text{m}$  e (q) e (s) com aumento de 20  $\mu\text{m}$  e (o) com aumento de 300  $\mu\text{m}$ . Fonte: O autor. Fonte: O autor.

### 5.1.2 Tanino Comercial Weibull

Na Figura 5.6 são apresentadas as curvas de polarização referente à corrosão do aço X65 em meio ácido (HCl 0,1 M) com concentrações de 0 g/L, 2 g/L, 6 g/L e 12 g/L de tanino Weibull e a na Tabela 5.2 são mostrados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização. Da mesma forma que para o tanino Macrospec, verifica-se no gráfico um deslocamento para a esquerda dos ramos anódico e catódico, caracterizando também o tanino Weibull como inibidor misto para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M. Observa-se que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) desloca-se para valores menos negativos quanto maior a dosagem de tanino adicionada. Pode-se observar na Tabela 5.2 uma diminuição na taxa de corrosão e um aumento da resistência de polarização com a presença de tanino em solução. Não se observou diferença na eficiência de inibição para as concentrações de 3 g/L e 6 g/L. A concentração que proporcionou a maior eficiência de inibição (~80%) foi a concentração de 12 g/L, assim como observado para o tanino Macrospec.

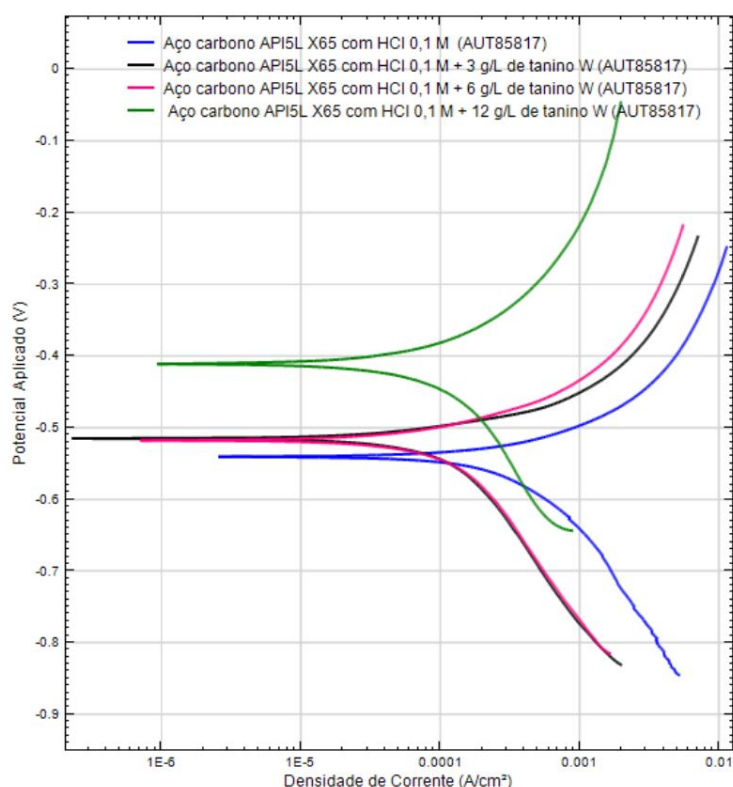


Figura 5.6 Curvas de polarização para o aço API X65 em solução de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Weibull. Fonte: O autor.

Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos e eficiência de inibição para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica e temperatura ambiente com diferentes concentrações de tanino Weibull.

Fonte: O autor

Dosagem de Tanino (g/L)	$E_{corr}$ (V(ECS))	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/a)	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	E (%)
0	-0,540	4,48E-04	0,5119	92,26	-
3	-0,514	7,99E-06	0,0913	322,26	71,4
6	-0,517	1,71E-05	0,1953	316,09	70,8
12	-0,410	1,57E-05	0,1796	467,71	80,3

As imagens obtidas no MEV em diferentes ampliações da superfície corroída das amostras de aço X65 expostas a meio de HCl sem adição de tanino e com adição de tanino comercial Weibull (em pó) nas três diferentes concentrações são apresentadas na Figura 5.7. Quando adicionado tanino Weibull não se observa a formação de ferrotanatos como observado para o tanino Macrospec. Somente observa-se que houve a formação de filme para a concentração de 12 g/L de tanino, mas com características morfológicas diferentes em relação ao tanino Macrospec. Se houve formação de filme no caso das concentrações de tanino de 3 g/L e 6 g/L, este é tão fino que não foi possível identificar nas imagens do MEV. Para estas concentrações de tanino, observa-se a corrosão preferencial da ferrita semelhante à corrosão do aço sem a presença de tanino.



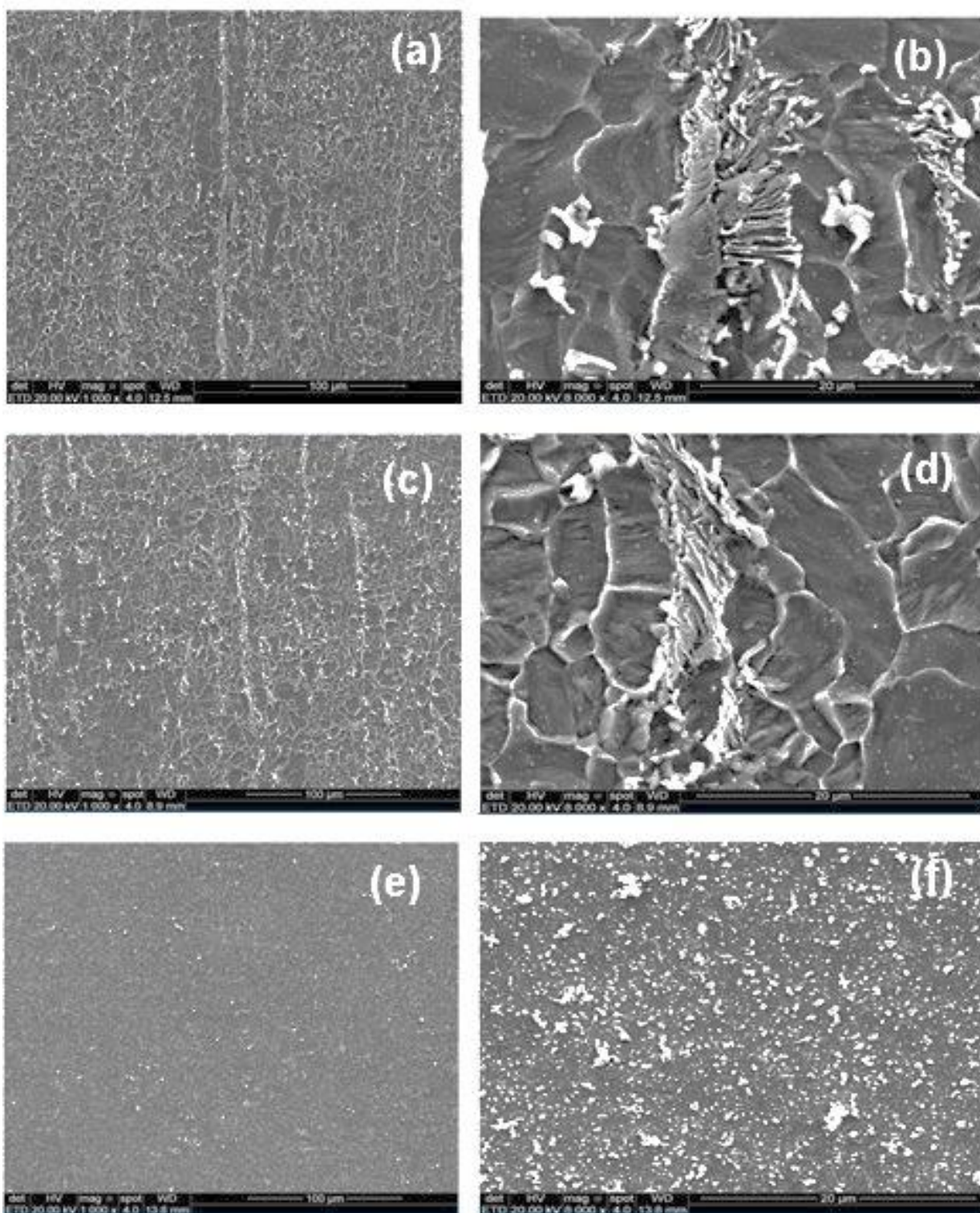


Figura 5.7. Imagens de MEV da superfície após corrosão do aço API5L X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de tanino Weibull. (a) 3,0 g/L e 100 μm, (b) 3,0 g/L e 20 μm, (c) 6,0 g/L e 100 μm, (d) 6 g/L e 20 μm, (e) 12 g/L e 100 μm e (f) 12 g/L e 20 μm. Fonte: O autor.

### 5.1.3 Comparativo de Desempenho dos Taninos Macrospec e Weibull no meio de HCl 0,1 M

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram um comparativo entre os taninos Macrospec e Weibull no que diz respeito à resistência de polarização e à eficiência de inibição em meio de HCl 0,1 M. Pode-se observar que ambos os taninos aumentaram a resistência de polarização e, por consequência, a eficiência de inibição com o aumento da dosagem do inibidor.

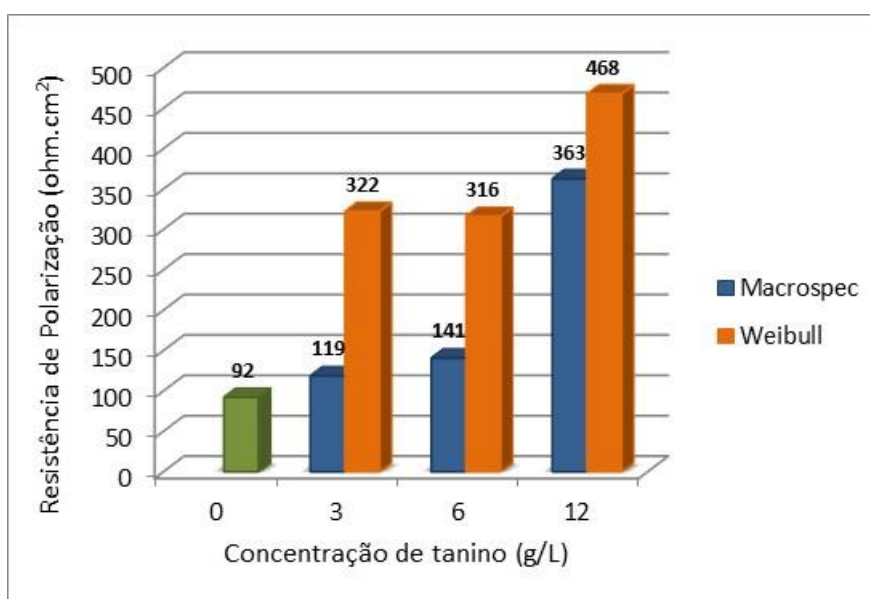


Figura 5.8. Resistência de polarização para o aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica, com diferentes concentrações de taninos Macrospec e Weibull. Fonte: O autor.

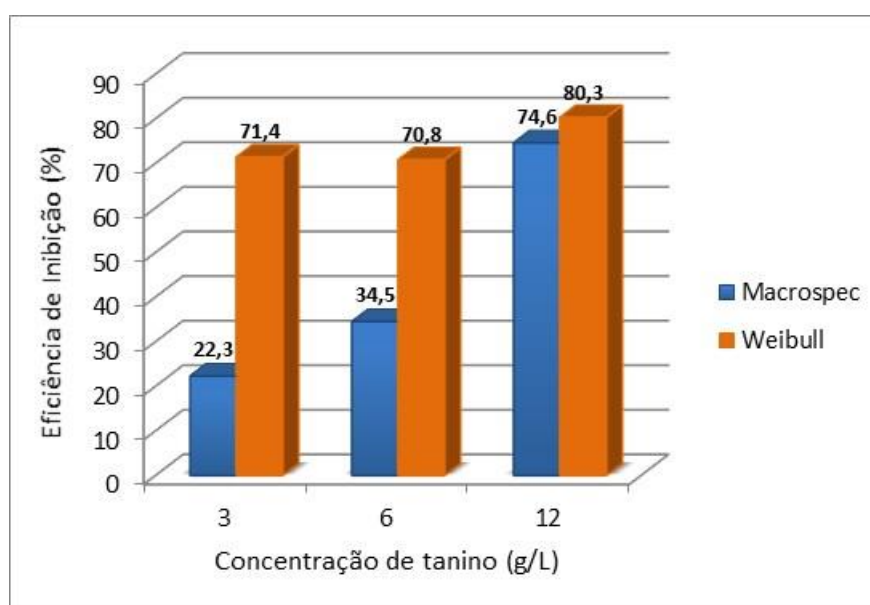


Figura 5.9. Eficiência de inibição para a corrosão do aço API X65 em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica nas três diferentes concentrações de taninos Macrospec e Weibull. Fonte: O autor.

A concentração de tanino de 12 g/L foi a que proporcionou a maior eficiência de inibição, tanto para o tanino Macrospec quanto para o tanino Weibull. As eficiências de inibição para a concentração de 12 g/L foram muito próximas para os dois taninos: 75% para o tanino Macrospec e 80% para o tanino Weibull (Figura 5.9 e Tabela 5.3). É interessante notar que, apesar das eficiências de inibição e a maioria dos parâmetros eletroquímicos para ambos os taninos serem muito próximos, o  $E_{corr}$  determinado a partir dos experimentos utilizando o tanino Weibull foi menos ativo ( $E_{corr} = 0,410$  V) que para os dados obtidos a partir do uso do tanino Macrospec ( $E_{corr} = 0,573$  V), conforme é possível observar na Figura 5.10 e na Tabela 5.3.

Com base nas eficiências de inibição obtidas, definiu-se realizar experimentos a alta pressão em meio de água saturada com  $CO_2$  aplicando a dosagem de 12 g/L para ambos os taninos utilizados neste trabalho para avaliar as respectivas capacidades de proteção de corrosão do aço API X65. Nos estudos realizados por Rahim (2008) e Marcolino (2015), utilizando tanino de acácia negra como inibidor de corrosão, o melhor resultado quanto a controle da corrosão encontrado foi também para a maior a concentração de tanino utilizada, isto é, 12 g/L.

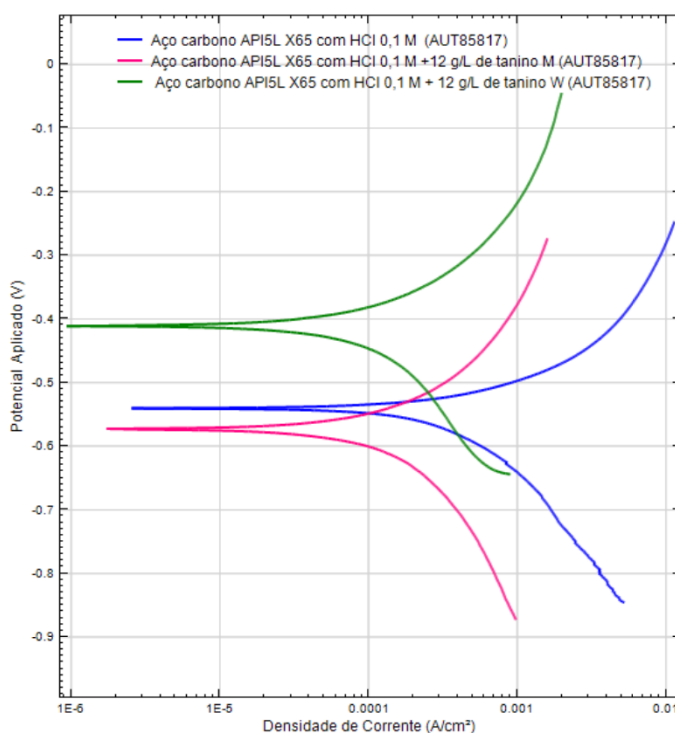


Figura 5.10. Comparativo de curvas de polarização do aço X65 em solução HCl 0,1 M, para concentração 12 g/L de taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor

Tabela 5.3. Tabela dos parâmetros eletroquímicos do aço X65 em solução de HCl 0,1 M para concentração 12 g/L de taninos comerciais Weibull e Macrospec Fonte: O autor

Tipo de Tanino (g/L)	$E_{corr}$ (V(ECS))	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/a)	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	E (%)
Sem Tanino	-0,540	4,48E-04	0,5119	92,26	--
Macrospec	-0,573	1,46E-05	0,1666	362,72	74,6
Weibull	-0,410	1,57E-05	0,1796	467,71	80,3

## 5.2 Comportamento do Tanino da Acácia Negra como Inibidor de Corrosão em Água Saturada com CO<sub>2</sub> a Alta Pressão e Alta Temperatura

### 5.2.1 Tanino Comercial Macrospec

O gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química para o aço API X65, quando corroído em presença tanino Macrospec na concentração de 12 g/L, amostras em duplicata, é mostrado na Figura 5.11. A remoção do filme ocorreu no ciclo 1, representando a formação de um filme de proteção pouco aderente à superfície do aço.

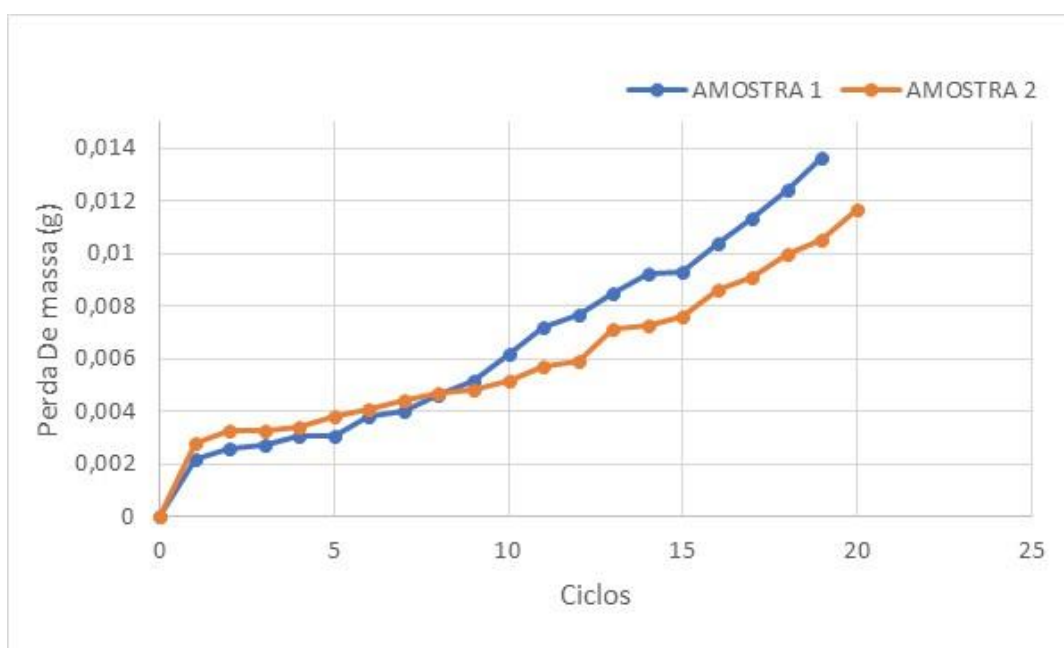


Figura 5.11 Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposto em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, com adição de 12 g/L de tanino comercial Macrospec durante 168 horas, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor.

A taxa média de corrosão determinada foi de 1,678 mm/ano ( $\sigma = 0,249$ ), o que é considerada severa de acordo com a norma NACE RP-07-75. É importante salientar que esta taxa de corrosão foi muito inferior à taxa de corrosão obtida por Rodrigues (2016) para este mesmo aço e mesmas condições ambientais da corrosão, mas sem a presença de inibidor, a qual foi de 3,798 mm/ano. Assim, a eficiência de inibição obtida para o tanino Macrospec foi de 55,8%. Na Figura 5.12 são mostradas as imagens do MEV com diferentes ampliações da superfície corroída das amostras de aço API5L X65 após exposição ao meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de O<sub>2</sub> por um período de 168 horas, 50°C e 15 MPa, na concentração de 12 g/L para tanino comercial Macrospec. Pode-se observar a presença de um filme craquelado, Figura 5.12 (b), (f) e (d), com características típicas de ferrotanatos como observado por Rahim et. al. (2008) e Marcolino (2015).

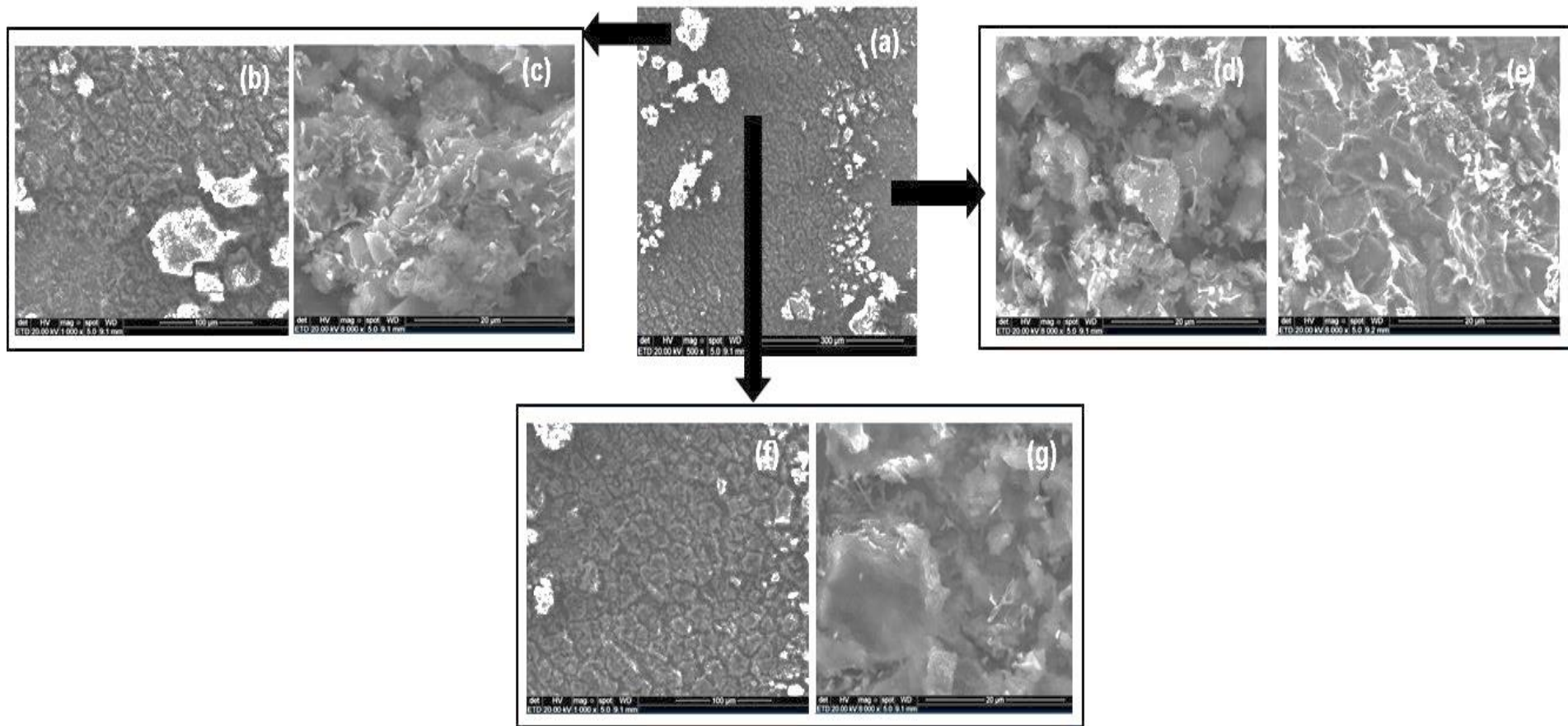


Figura 5.12. Imagens de MEV da superfície corroída do aço X65 em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a 15 MPa e  $50^\circ\text{C}$  e com a presença de 12 g/L de tanino comercial Macroscopic. Fonte: O autor.

Na Figura 5.13 é mostrado o difratograma de raios X da superfície de uma das amostras retiradas do reator em presença tanino Macrospec na concentração de 12 g/L, onde estão presentes as fases do aço e um pico referente ao óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). As análises por difração de raios X estão de acordo com as imagens de MEV, onde se identifica apenas a presença de ferrotanatos que são de natureza amorfa.

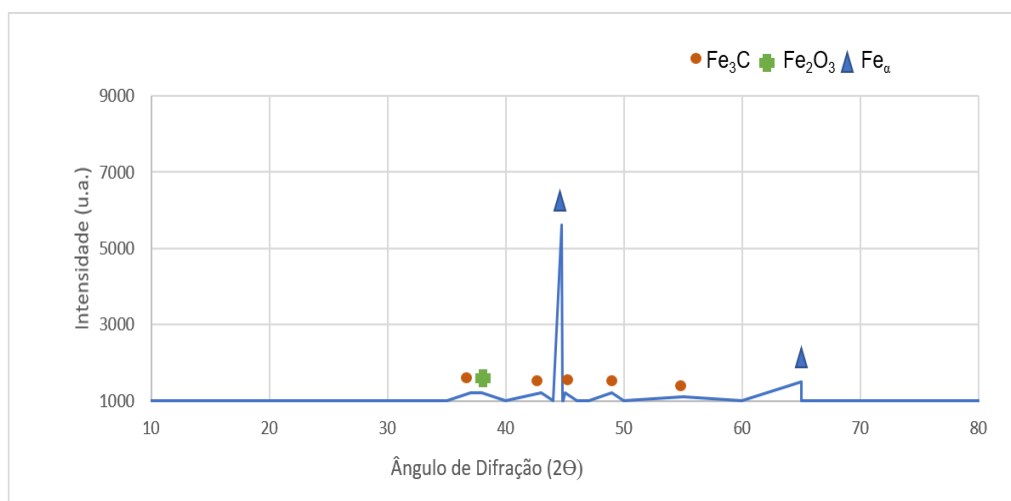


Figura 5.13. Difratograma de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Macrospec. Fonte: O autor.

## 5.2.2 Tanino Comercial Weibull

O gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química para o aço API X65, realizados em duplicata, quando corroído em presença de tanino Weibull na concentração de 12 g/L, está representado na Figura 5.14. A remoção do filme ocorreu no ciclo 3, representando a formação de um filme de proteção mais aderente que o formado com o tanino Macrospec, o qual foi removido no primeiro ciclo. A taxa média de corrosão calculada foi de 3,500 mm/ano ( $\sigma = 0,366$ ), o que é considerada severa de acordo com a norma NACE RP-07-75. Esta taxa foi superior à encontrada para o tanino Macrospec (1,678 mm/ano) e muito próxima à taxa de corrosão encontrada por Rodrigues (2016) para este mesmo aço e mesmas condições ambientais da corrosão, mas sem a presença de inibidor (3,798 mm/ano).

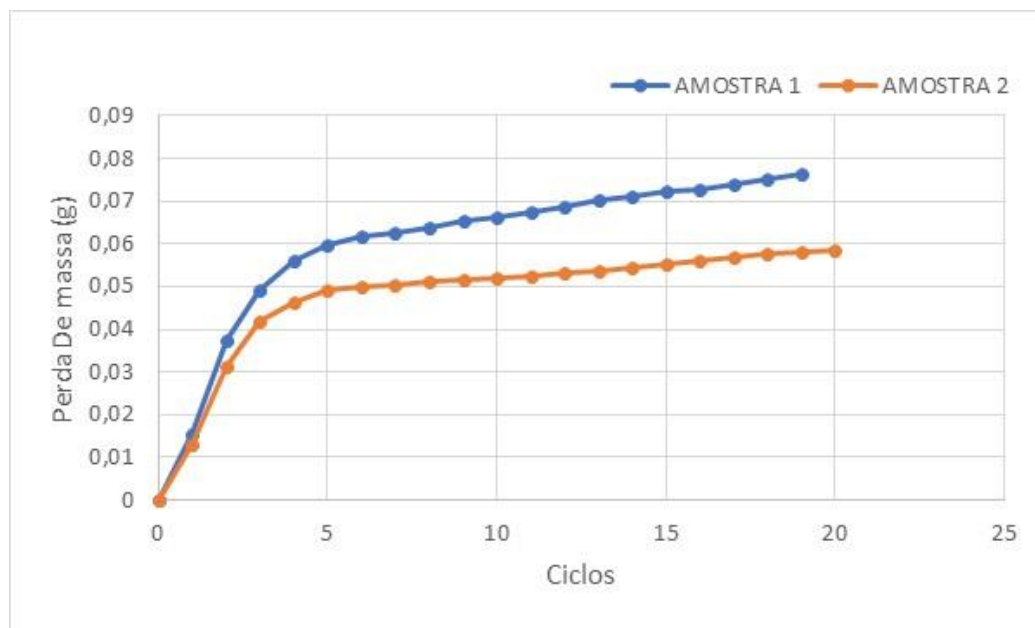


Figura 5.14. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, com adição de 12 g/L de tanino comercial Weibull durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor.

Na Figura 5.15 (a) é mostrada a imagem de MEV da superfície da amostra corroída em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de O<sub>2</sub> por um período de 168 h, 50°C e 15 MPa, a uma concentração de 12 g/L, enquanto que nas Figuras 5.15 (b) e (c) são mostradas as imagens da superfície da amostra onde ocorreu deposição de ferrotanatos. Este filme apresenta fissuras devido ao processo de desidratação, conforme comentado anteriormente. Além do filme de ferrotanato, é possível observar também nas imagens das Figuras 5.15 (d) e 5.15 (e) a deposição de cristais com morfologia típica de carbonato de ferro (Rodrigues, 2016). Além disso, pode-se observar a presença de depósitos com formato globular (Figuras 5.15f e 5.15g), que podem estar associados à formação de óxidos ou hidróxido de ferro, conforme também observadas por Antunes (2002), Rahim (2005) e Marcolino (2015).



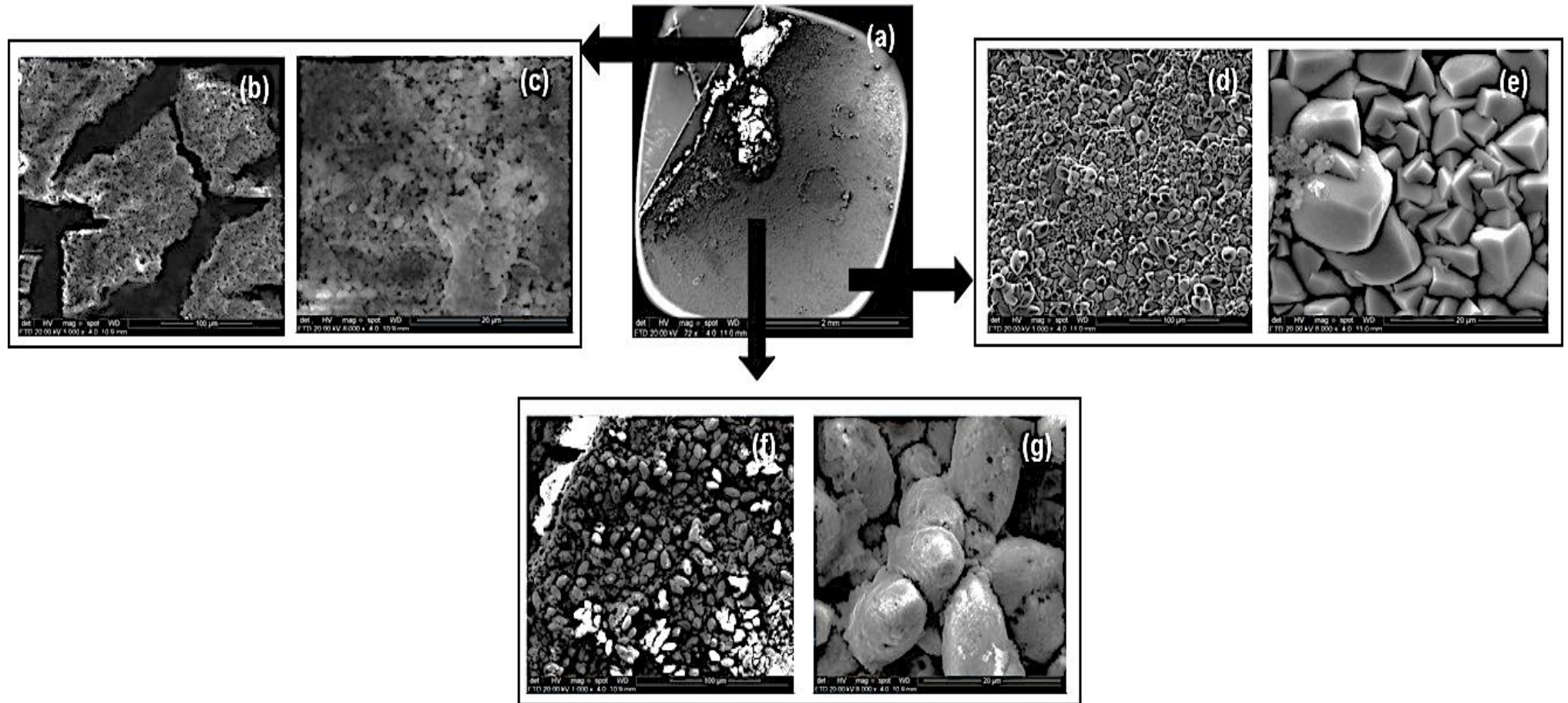


Figura 5.15. Imagens de MEV da superfície corroída do aço API5L X65 mostrando produtos de corrosão formados em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a 15 MPa,  $50^\circ\text{C}$  e 12 g/L de tanino comercial Weibull. (a) vista de topo; (b) e (c) cristais, (d) e (e) superfície mais clara e homogênea, e (f) e (g) superfície com filme mais escuro. Fonte: O autor.

As análises por difração de raios X (Figura 5.16) da superfície de uma das amostras retiradas do reator em presença tanino Weibull na concentração de 12 g/L estão de acordo com as imagens de MEV, onde se identifica o carbonato de ferro e a goetita como produtos da corrosão.

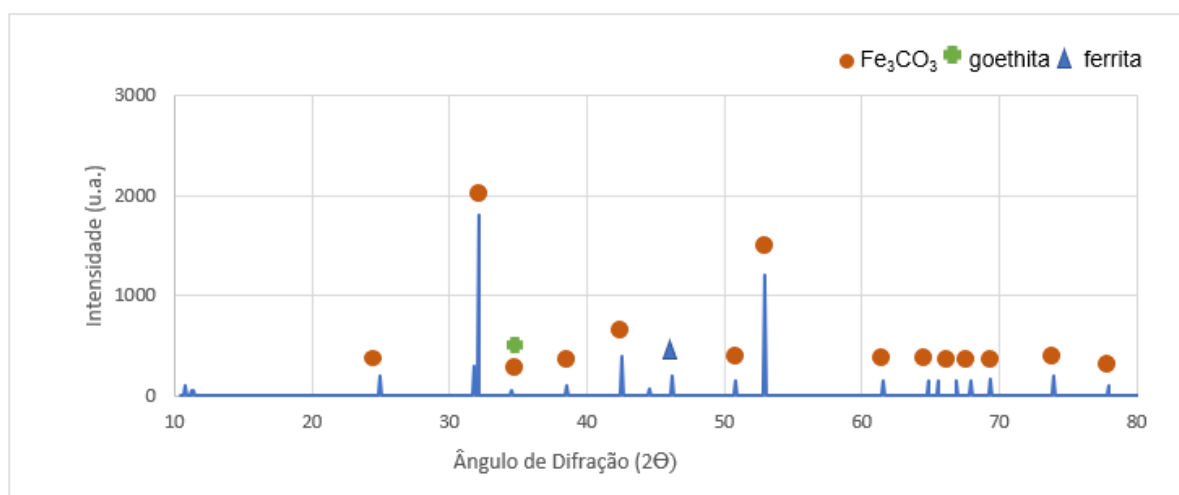


Figura 5.16. Difratograma de raios X dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull. Fonte: O autor.

### 5.2.3 Comparativo de Desempenho dos Taninos Macrospec e Weibull no meio de Água Saturada com CO<sub>2</sub> a Alta pressão e Alta Temperatura

O gráfico comparativo da taxa de corrosão obtida por perda de massa para os corpos de prova de aço X65 com e sem presença dos inibidores (taninos Macrospec e Weibull) avaliados neste estudo, para uma mesma dosagem de 12 g/L, é mostrado na Figura 5.17. Quando comparado o tanino comercial Macrospec com o tanino comercial Weibull, nota-se que, para uma mesma dosagem (12 g/L), o tanino Macrospec proporcionou valores de taxa corrosão bem menores que o tanino Weibull. A eficiência de inibição calculada a partir dos dados de perda de massa para o tanino comercial Macrospec foi de 55,8%, enquanto que para o tanino comercial Weibull foi de somente 7,8%.

A diferença de comportamento dos taninos no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a alta pressão e alta temperatura pode estar relacionada com diferenças nas estruturas moleculares de cada tanino decorrente dos processos de obtenção dos mesmos e também do pH (Macrospec tem pH básico, enquanto Weibull tem pH ácido) que afetam a capacidade de adsorção de cada um dos taninos à superfície do aço em termos de quantidade de moléculas adsorvidas na superfície e conseqüentemente o quanto da superfície do aço é recoberta com os ferronatos.

No entanto, estas prováveis diferenças de estrutura molecular e de pH não influenciaram de forma significativa na eficiência de inibição no meio de HCl, provavelmente devido a elevada agressividade deste meio. Neste meio a formação de ferrotanatos na superfície do aço API X65 foi somente observada nas imagens de MEV quando usado o tanino Macrospec e não para o tanino Weibull.

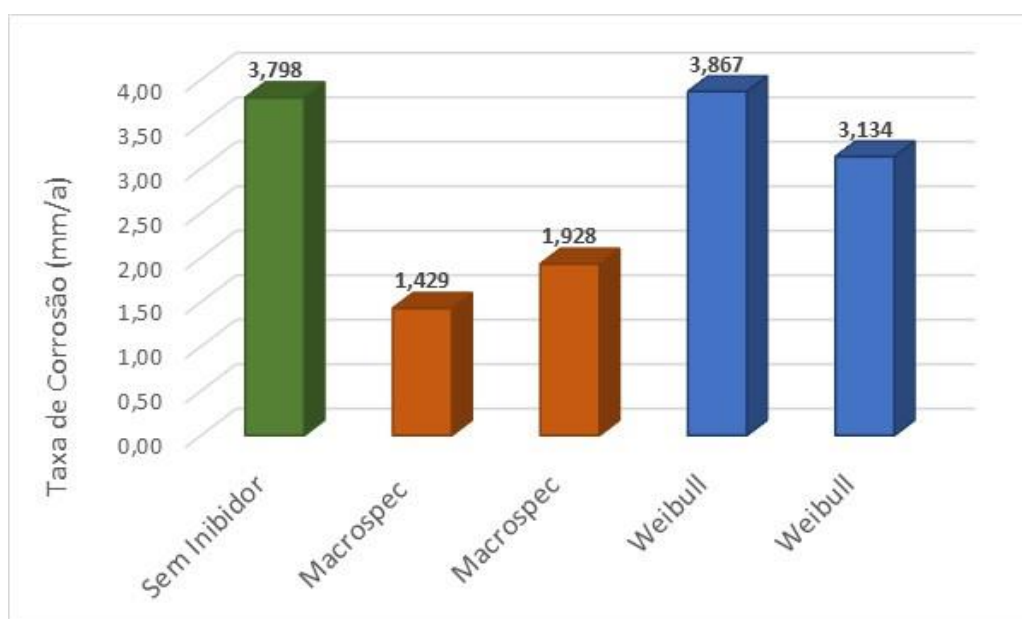


Figura 5.17. Taxa de corrosão média obtida por perda de massa para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, sem adição de tanino e com adição de 12 g/L de tanino comercial Macrospec e 12 g/L de tanino comercial Weibull durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor.

As propriedades eletroquímicas dos filmes de produtos de corrosão têm grande importância para prever o avanço do processo corrosivo com o tempo. Quando se faz um comparativo das propriedades eletroquímicas dos filmes de produtos de corrosão

formados em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  e 15 MPa (Figura 5.18 e Tabela 5.4) verifica-se que a adição do tanino comercial Weibull como inibidor proporcionou a formação de filmes com características mais protetoras que o tanino Macrospec. O  $E_{\text{corr}}$  é menos ativo, a resistência de polarização é mais alta e a taxa de corrosão de corrosão foi mais baixa, demonstrando que o processo de corrosão pode ser minimizado com tempos mais longos de exposição ao meio corrosivo, quando adicionado o tanino Weibull. O melhor desempenho do tanino Weibull, no que diz respeito às propriedades dos produtos de corrosão, pode estar associado com o fato de que com o uso este tanino houve a formação do filme de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), que pode proteger a superfície do aço. É importante mencionar que em presença de oxigênio usualmente ocorre a degradação química do  $\text{FeCO}_3$  (Marcolino, 2015). Assim, o uso do tanino Weibull como inibidor tem a vantagem de propiciar a formação do  $\text{FeCO}_3$  com características protetoras atenuando a corrosão do aço, devido à complexação do tanino com o oxigênio (Rahim, 2005).

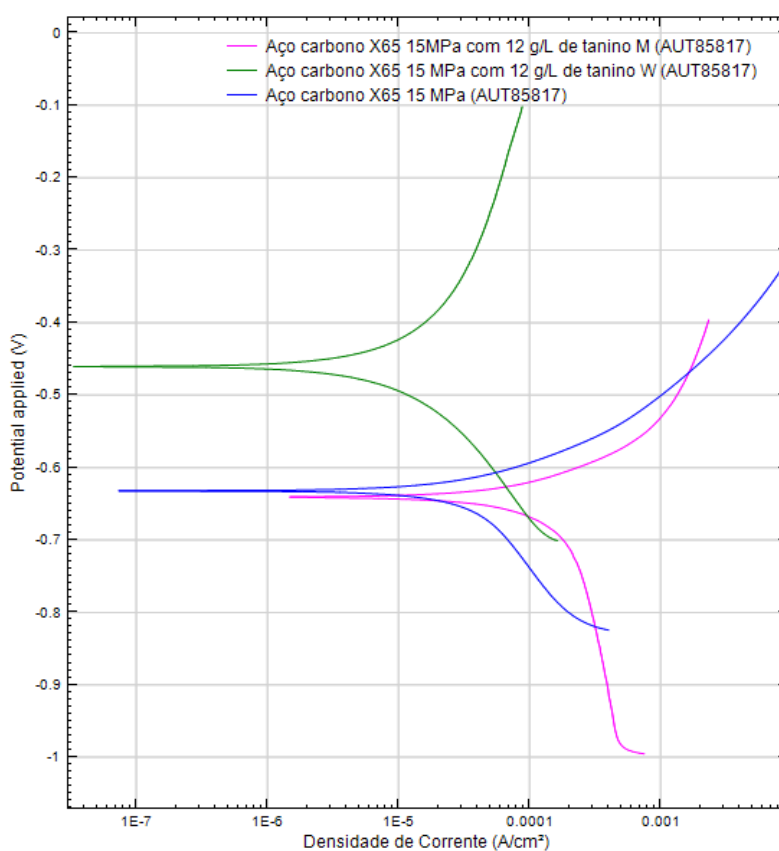


Figura 5.18. Comparativo de curvas de polarização dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e pressão de 15 MPa, em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec e sem adição de tanino. Fonte: O autor.

Tabela 5.4. Tabela dos parâmetros eletroquímicos dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço X65 em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa para concentração 12 g/L dos taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor.

Tipo de Tanino (g/L)	E <sub>corr</sub> (V(ECS))	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/a)	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )
Sem tanino*	-0,630	1,50E-05	0,1700	0,800
Tanino Macrospec	-0,640	1,57E-05	0,1795	331,94
Tanino Weibull	-0,460	1,22E-06	0,0139	5009,78

\*Dados de Rodrigues (2016).

Quando avalia-se a diferença de massa das amostras antes da colocação no reator e após a realização do experimento, observa-se que todas elas tiveram perda de massa mesmo com a formação de filme sobre a superfície, conforme Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Massa das amostras do aço X65 antes e após experimento em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa para concentração 12 g/L dos taninos Weibull e Macrospec. Fonte: O autor.

	Macrospec Amostra 1	Macrospec Amostra 2	Weibull Amostra 1	Weibull Amostra 2
Massa inicial (g)	7,244	9,369	5,949	5,706
Massa final (g)	7,193	9,278	5,871	5,644
Diferença (g)	-0,050	-0,091	-0,078	-0,063

O gráfico de perda de massa antes e após o experimento, mostra que a perda média de massa para ambos os taninos testados foi de 0,07004 g ( $\sigma = 0,0205$ ) para o tanino Macrospec e de 0,07025 g ( $\sigma = 0,00745$ ) para o tanino Weibull.

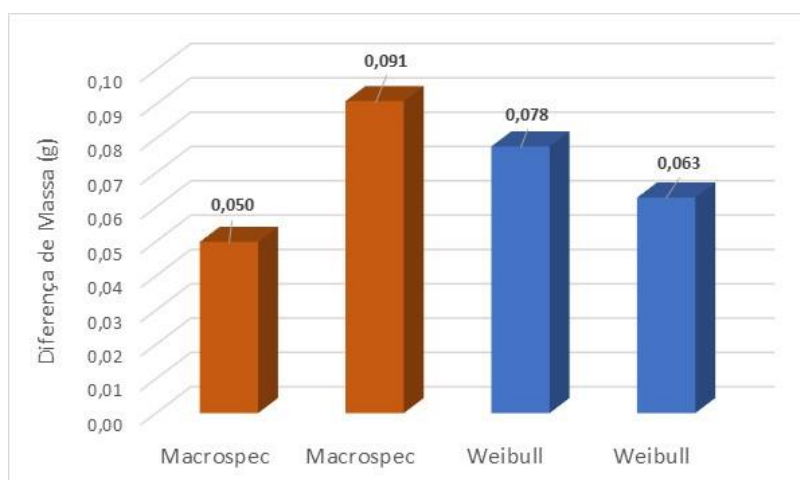


Figura 5.19. Comparativo de diferença de massa do aço X65 antes e após o experimento em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa, para concentração 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec. Fonte: O autor.

Porém quando avalia-se o gráfico de perda de massa média em função dos ciclos de decapagem química médios para o aço API X65, numa mesma escala, quando corroído em presença de tanino Weibull e Macrospec, na concentração de 12 g/L, representado na Figura 5.20, observa-se que a perda de massa para o tanino Macrospec foi muito inferior quando comparada ao tanino Weibull.

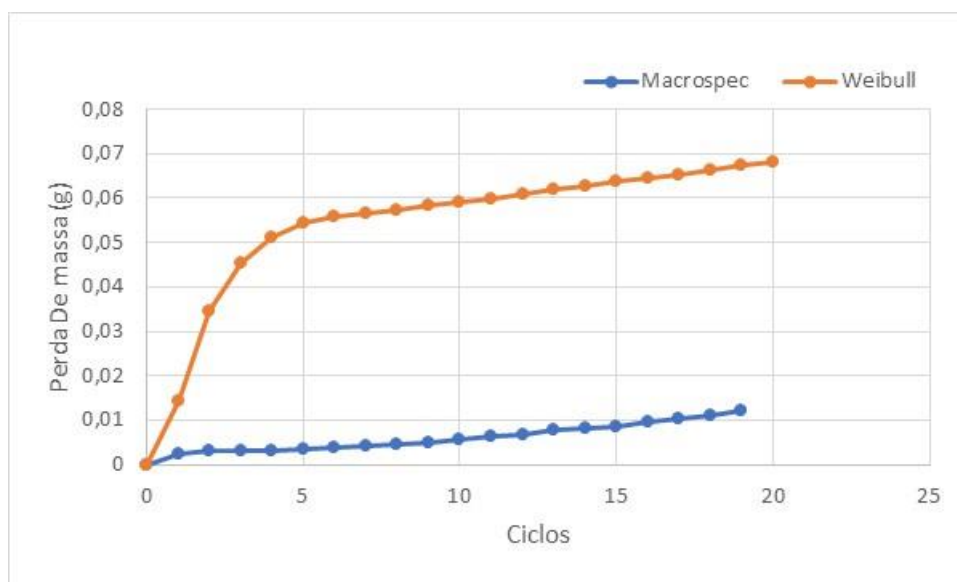


Figura 5.20. Perda de massa média em função dos ciclos de decapagem para amostra de aço X65 exposta em solução de água saturada com  $\text{CO}_2$ , com adição de 12 g/L de tanino comercial Weibull e Macrospec durante 168 h, 15 MPa e 50°C. Fonte: O autor.

## 6 CONCLUSÕES

- Os resultados indicaram que tanto o tanino da acácia negra Macrospec quanto o tanino Weibull apresentaram efeitos de inibição de corrosão em meio de HCl 0,1M a pressão atmosférica, em meio aerado. Os melhores resultados alcançados de eficiência de inibição da corrosão para ambos os taninos foram com as maiores dosagens (12 g/L).
- Quando comparados os desempenhos dos dois taninos de acácia negra em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica para a dosagem de 12 g/L, observa-se semelhança nos resultados de resistência de polarização e de eficiência de inibição. Entretanto, o potencial de corrosão foi menos ativo para o inibidor tanino Weibull ( $E_{corr} = -0,410 \text{ V}$ ) quando comparado com o inibidor o tanino Macrospec ( $E_{corr} = -0,573 \text{ V}$ ).
- Embora as eficiências de inibição tenham sido próximas para ambos os tipos de taninos no meio de HCl 0,1 M, somente se observou a formação de ferrotanatos na superfície do aço API X65 por MEV quando usado o tanino Macrospec, enquanto os mesmos não foram observados para o tanino Weibull.
- Os resultados indicaram que o tanino de acácia negra Macrospec em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  com a presença de  $\text{O}_2$  sob condições de  $50^\circ \text{ C}$ , 15 MPa e 168 h, apresenta caráter inibitório, uma vez que se observou redução na taxa de corrosão obtida por perda de massa com eficiência de inibição de aproximadamente 56%. No entanto, o mesmo não foi verificado para o tanino de acácia negra Weibull, uma vez que não se observou efeito inibitório.
- As análises realizadas por MEV e por difração de raios X da superfície do aço API X65 após corrosão em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  com a presença de  $\text{O}_2$  sob condições de  $50^\circ \text{C}$ , 15 MPa e 168 h indicaram apenas a presença de ferrotanatos, que são de natureza amorfa, quando usado tanino Macrospec como inibidor. Já no caso do uso do tanino Weibull como inibidor houve a formação de carbonato de ferro e goetita sobre a superfície do aço, além de ferrotanatos.

- As propriedades eletroquímicas dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 15 MPa, quando usado o tanino comercial Weibull, apresentam características mais protetoras que o filme gerado a partir do uso do tanino Macrospec como inibidor, provavelmente devido a formação de carbonato de ferro.
- Embora ambos os taninos comerciais da acácia negra em meio de HCl 0,1 M a pressão atmosférica tenham apresentado performance similar no que diz respeito ao efeito inibitório da corrosão para a concentração de 12 g/L, no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 15 MPa o comportamento foi distinto, indicando que processo de obtenção destes taninos alteraram o potencial anticorrosivo dos mesmos em determinadas condições.



## 7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises do processo corrosivo e dos produtos de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica para melhor compreensão do mecanismo da corrosão e das propriedades dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço;
- Realizar estudos com maior variação de concentração dos taninos para possibilitar calcular as isotermas de adsorção, afim de obter informações sobre o mecanismo de inibição de corrosão;
- Realizar estudo por ressonância magnética nuclear para identificar as alterações moleculares nos taninos em função do processo de obtenção dos mesmos;
- Avaliar o efeito da temperatura no efeito inibitório da corrosão e nas propriedades do filme de proteção;
- Avaliar o efeito do pH no potencial de inibição do tanino da casca da acácia negra para o aço X65.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR NM 87:2000 - Classificação por composição química de aços para construção mecânica. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 19 p. 2000.

AFFONSO, B.F; ANDRADE, C.P.S. Estudo sobre corrosão e incrustação inorgânica na indústria de petróleo e gás com ênfase no desenvolvimento de um combo comercial para tratamento químico. **Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Petróleo. Programa de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense**, Niterói, RJ. Brasil, 2017.

ALANEME, K.K; OLUSEGUN, S.J.; ADELOWO, O.T. Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of Hunteria umbellate seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions. **Alexandria Engineering Journal**, Vol. 55, p. 673-68, 2016.

ALANEME, K.K; DARAMOLA, Y.S.; OLUSEGUN, S.J.; AFOLABI, A.S. Corrosion inhibition and adsorption characteristics of rice husk extracts on mild steel immersed in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl solutions. **International Journal of Electrochemical Science**. V.10, p.3553-3567, 2015.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, Vol. 66, n.1, p.1-9, 2007.

ANSARI, K.R., QURAIISHI, M.A., SINGH, A. Chromenopyridin derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl. **Journal of the Association Of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. V.22., p.45-54, 2017.

ANTUNES, R. A. Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-prova de aço carbono e aço patinável, sem e com revestimento. São Paulo, 2002.240 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). **IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, Brasil.

ARIBO, S.; OLUSEGUN, S. J.; IBHADIYI, L. J.; OYETUNJI, A.; FOLORUNSO, D. S. O. Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. V.24, p.34-38, 2017.

ASSUNÇÃO, S. S. et al. Extrato de alho como inibidor natural de corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico. In: **48 Congresso Brasileiro de Química: 2008**, Rio de Janeiro. Resumos...Rio de Janeiro: CBQ, 2008.

API (American Petroleum Institute). Disponível: [http://www.api.org/~media/Files/Certification/Monogram-APIQR/programupdates/2008\\_08\\_13\\_WG4208\\_5L\\_43\\_44\\_comparison.pdf?la=en](http://www.api.org/~media/Files/Certification/Monogram-APIQR/programupdates/2008_08_13_WG4208_5L_43_44_comparison.pdf?la=en). Specification for Pipe Line, API Specification 5L. 44<sup>th</sup> edition. Acesso em: 23 de Novembro de 2016.

API (American Petroleum Institute). Specification for Pipe Line, API Specification 5L. 42<sup>nd</sup> edition. 2000.

API (American Petroleum Institute). Specification for Pipe Line, API Specification 5L. 56<sup>th</sup> edition. 2018.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. ASTM G3 – 89 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA). 9p. 2010.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal. ASTM G31-72 (reapproved 2004). Pennsylvania (EUA). 8p. 2012.

AZZAOUI, K. et al. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, 129, p. 70–81, 2017.

BAMMOU, I.; BELKHAOUA, M.; SALGHI, R.; BENALI, O.; ZARROUK, H.; HAMMOUTI, B. Corrosion inhibitor of steel in sulphuric acid solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**.. V.16, p.83-90, 2014.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. Amsterdam, p.179, 2008.

BELLARBY, J. **Well Completion Design**. Editora Elsevier. 2009.

BENTH, DOS SANTOS, A.S.; Caracterização Química e Tecnológica as Casca das Leguminosas Florestais *Mora paraenses Ducke* e *Stryphnodendron guianense (Aubl)*. Dissertação de Mestrado. **Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais** (UFAM), 2008.

BRESTON, J. N. Corrosion Control with Organic Inhibitors. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 8. p. 1755-1761, 1952.

BROWN, A.G.; KO, H.C. Black Wattle and its utilization. **Rural Industries Research and Development Corporation**. Barton, 1997.

BOUMHARA, K. TABYAOU, M., JAMA, C., BENTISS, F. Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 29, 146–155, 2015.

CARDOSO, S. P. Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico. Rio de Janeiro. 2005. 149p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). **Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Brasil.

CHIAVERINI, V. Tratamentos Térmicos das Ligas Metálicas. São Paulo. **ABM**. 2003.

CHOI, Y.S.; NĚSIC, S. Determining the corrosive potential of CO<sub>2</sub> transport pipeline in high pCO<sub>2</sub>-water environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v 5, p. 788-797, 2011.

CORBETT, K. T. *et al.* High Strength Steel Pipeline Economics. Proceedings of The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Honolulu, Hawaii, **EUIA**. p. 105-112, 2003.

CUI, Z. D.; WU, S.L.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v 252, p. 2368-2374, 2006.

CUI, Z.D., *et al.* Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. **Materials Letters**, v. 58, p. 1035-1040, 2004.

CULLITY, B. D. **Elements of X Ray Diffraction**. Editora Prentice Hall, 3<sup>a</sup> edição, 2001.

DAS, G. S.; KHANNA, A.S. Corrosion Behaviour of Pipeline Steel in CO<sub>2</sub> Environment. **Tran. Indian Inst. Met.**, v. 57, n 3, p. 277-281, 2004.

DUGAST, A.; HEMMER, H.; SEIERSTEN, M. Effect of steel microestructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation. **Corrosion**. n.24, 2000.

DUGSTAD, A. The importance of FeCO<sub>3</sub> supersaturation on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steels. **Corrosion**. n.28, 1992.

FERREIRA, P. A. Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados, **Apostila**, 1998.

FERREIRA, P.A. *et al.* Pré-Seleção de Inibidores para Dutos de Produção com Aplicação de Técnica Eletroquímica e Gravimétrica. In: **22 Congresso Brasileiro de Corrosão:2002**, Salvador. Resumos...Salvador: CONBRASCORR,2002.

FINSGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review. **Corr.** v. 86, p.17-41, 2014.

GENTIL, V. Corrosão. **LTC**, 1996.

GENTIL, V. Corrosão. **LTC**, 4<sup>a</sup> edição, 2003. 360p.

GENTIL, V. Corrosão. **LTC**, 2006.

GOMES, A.C.T. Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). **Programa de Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná**, 2005.

GO-TECH. Disponível em: <http://octane.nmt.edu/waterquality/corrosion/Crevice.aspx>. Acesso em 11 de Junho de 2015.

GOMES, A. W. M. Inibidores de corrosão extraídos em vegetais tropicais. Campinas. 1999. 100p. Tese (Doutorado). **Curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Brasil.**

GUIMARÃES, V. A. Influência da Taxa de Resfriamento nas Propriedades Mecânicas e no Micromecanismo de Fratura de um Aço Microligado com Nióbio e Titânio. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica). **Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Brasil, 1997.**

HASS, F. Avaliação da Influência do Número da Acidez Naftênica e da Temperatura no Comportamento Corrosivo em Aço AISI 316 Utilizando Técnica de Ruído Eletroquímico. **Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Brasil, 2013.**

HASSAN, M.S.K; et al. Local Supersaturation and the growth of protective scales during CO<sub>2</sub> corrosion of steel: Effect of pH and solution flow. **Corrosion Science**, v.126, p. 26-36, 2017.

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, p. 1231-1243, 1999.

INSPEÇÃO DE EQUIPAMENTOS. Disponível em: <<http://inspecaoequipto.blogspot.com.br/2014/01/caso-055-corrosao-por-fresta-em.html>> Acesso em 26 Junho 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org/statistics/>> Acesso em 02 Fevereiro 2015.

INSTITUTE FOR ENERGY TECHNOLOGY (IFE). Disponível em: <[https://www.ife.no/en/ife/ife\\_images/ife\\_co2\\_senter\\_ill/co2\\_corrosion\\_2/view](https://www.ife.no/en/ife/ife_images/ife_co2_senter_ill/co2_corrosion_2/view)> Acesso em 26 Junho 2018.

ISO 3183:2012 Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipelines transportation system. 3<sup>a</sup> edição. 179p. **ISO/TC 67/SC 2**. Publicado em 01.11.2012.

JAVID, M., BEKHRAD, S. Failure analysis of a wet gas pipeline due to localized CO<sub>2</sub> corrosion. **Engineering Failure Analysis**, Vol. 89, p. 46-56, 2018.

JOHNSON, M.L.; TOMSON, M.B. Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on CO<sub>2</sub> Corrosion. **Corrosion**, v.268, 1991.

JORGE, F.C.; BRITO,P.; PEPINO,L.; PORTUGAL,A.; GIL,H.; COSTA,R.P. **Silva Lusitana**, v.9, p. 225, 2001.

KERMANI, M.B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production- A Compendium. **Corrosion**. v.59, p. 1-25, 2003.

KERMANI M.B., SMITH L.M. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations. London: **The Institute of Materials**, European Federation of Corrosion Publications; 1997.

KETZER, J. M.; CAPORALE, G.; ROCHA, L. H.; ROCKETT, G. CARBMAP Brazil: CO<sub>2</sub> Source and Geological Sinks for Dioxide Storage. In: **I Seminário Internacional sobre Sequestro de carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal – RN.

KUMAR, C.; MOHAN,R.;JOHN,A.; AMALRAJ,P.P.R.A.; RAJARATHINAM,C.; SELVARAJ,S.K.; SAKTHIVEL, W.S.J. Anti-corrosive effect of tridax procumbens – Zn<sup>2+</sup> system controlling the corrosion of carbon steel. **Int. Journal Of Engineering Research and Applications**. v.4, p.6-12, 2014.

LAHODNY-ŠARC, O.; KAPOR, F. Corrosion inhibition of carbon steel in the near neutral media by blends of tannin and calcium gluconate. **Materials and Corrosion**, v. 53, p. 264-268, 2002.

LI, T.; YANG, Y.; GAO, K. LU, M. Mechanism of protective film formation during CO<sub>2</sub> corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, p.702, 2008.

LOPES, N.F. Corrosão de Aços Utilizados na Indústria de Petróleo por CO<sub>2</sub> sob Pressão, Temperatura e Meio Corrosivo Similar ao Encontrado em Reservatórios do Pré- Sal. Tese de Doutorado Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e Instituto Superior Técnico**, Universidade de Lisboa, Brasil e Portugal ,2017.

LÓPEZ<sup>a</sup>, 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-art appraisal. **Materials and Design**. v.24, p.561 – 575, 2003.



LÓPEZ<sup>b</sup>, D. A.; et al. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**. v.207, p.69 – 85, 2003.

MACIEL, A. A. M. et al. Eficácia de microemulsão contendo vegetais na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**: 2007, São Paulo. Resumos. São Paulo: SBQ, 2007.

MALCOLN, J. G. A Guide for Understanding & Specifying Chemical Composition of High Strength Linepipe Steels. **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**, 2007. 37p. (Relatório Técnico).

MANSFIELD, F. **Corrosion Mechanism**. Marcel Dekker Inc. New York, p.119-164, 1987.

MARCOLINO, J. B. Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço com carbono em presença de CO<sub>2</sub> a alta pressão. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**, Brasil 2015.

MEHDIPOUR, M.; RAMEZANZADEH, B.; ARMAN, S.Y. Electrochemical noise investigation of aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.21, p.318-327, 2015.

MELLO, L. A. M. Seleção de inibidores de corrosão para sistemas de produção de óleo e gás. **CT TMEC**. Relatório técnico, n. 062/2010

METALS HANDBOOK. Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. **ASM International Handbook Committee**. 1993.

MIGAHEH, M.A.; NASAR, I.F. *Corrosion inhibitor of tubing steel during acidization of oil and gas wells*. **Electrochim. Acta**, 53, p.2877-2882, 2008.

MORAES, F. D., *et al.* Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions, **Corrosion**. n.30, NACE-00030, 2000.

MOISEEVA, L.S.; RASHEVSKAYA, N.S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO<sub>2</sub>- containing aqueous media. Russian **Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n.10, p. 1626-1633, 2002.

NACE Standard RP0775. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, n° 21017. 2005. 16p.

NAZARI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; KERMANI, M. B. The effect of temperature and pH on characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel. **Materials and Design**. v.31, p.3559-3563, 2010.

NĚSIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines a review. **Corrosion Science**, n.49, p.4308-4338, 2007.

NĚSIC, S.; LEE, J. L. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-Part 3: Film Growth Model. **Corrosion Science**, n.7, v.59, p.616-628, 2003.

NĚSIC, S.; LUNDE, L. Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two –phase flow. **Corrosion**. v.50, n.9, p.717-727, 1994.

NORDSVEEN, M.; NĚSIC, S.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films Part 1: Theory and verification. **Corrosion Science**. n.5, v.59, p.443-456, 2003.

OBOT, I.B.; OBI-EGBEDI, N.O. An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *chromolaena odorata* L. in acidic solution. **Journal of Applied. Electrochemical**. V.40, p.1977-1984, 2010.

OBOT, I.B.; EBENSO, E.E.; GASEM, Z.M. Eco-friendly corrosion inhibitors: adsorption and inhibitive action of ethanol extracts of *chromolaena odorata* L. for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **International Journal of Electrochemical Science**. V.7, p.1997-2008, 2012.

OLASEHINDE, E.F.; OLUSEGUN, S.J.; ADESINA, A.S.; OMOGBEHIN, S.A.; MOMOH-YAHAYAH, H. Inhibitory action of *nicotiana tabacum* extracts on the corrosion of mild steel in HCl: adsorption and thermodynamics study. **Nature and Science**. v.11(1), p. 83-90, 2013.

OLIVEIRA, G. S. et al. Avaliação de Potenciais Inibidores de Corrosão de Aços para Operação de Acidificação de Poços de Petróleo. In: **22º Congresso Brasileiro de Corrosão**: 2002, Salvador. Resumos...Salvador: CONBRASCORR, 2002.

OLUSEGUN, S.J.; ADEIZA, B.A.; IKEKE, K.L.; BODUNRIN, M.O. *Jatropha leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid*. **Journal of Emerging Trends Engineering Applied**. V.4(1), p. 138-143, 2013.

OSTOVARI, A.; HOSEMICH, S.M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S.R.; HASHEMI, S.J. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: a comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone Gallic acid, alpha-p Glucose and tannic acid). **Corrosion**, V.51, p.1935-1949, 2009.

OUCHI, C. Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Processes. **ISIJ International**. v.41, p. 542-553, 2001.

OXFORD, W.F; FOSS, R.E. Corrosion of oil and gas well equipment. Division of Production. **American Petroleum Institute**. 87 edição. Dallas. 1958.

PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndios. **Gerdau Açominas**, São Paulo, 2ª ed., 2004.

PAOLINELLI, L. D.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The effect of pré-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion Science**, v.50, p.2456 – 2464, 2008.

PAPOOLA, L.T.; ALHAJI, S.G.; GANIYU, K.L; BABAGANA, G.; ADEBORI, S.B. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, p.4-35, 2013.

PERES, R.S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D.S. *Black Wattle Tannin as Steel Corrosion Inhibitor*. **ISRN Corrosion**, v.2012, p.1-9, 2012.

PERES, R.S. Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à ase de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. Porto Alegre. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado em Materiais). **Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.**

PERES, R.S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D.S.; SEFERIN, M. Estudo do tanino de acácia como inibidor de corrosão aço carbono. **IN: aplicaciones Industriales de os Taninos Vegetales: Nuevas Fuentes, Tecnologia y Contro de Calidade.**, 1ª Edição, Porto Alegre -RS: EDIPUCRS, 61-70. 2009.

PFENNING, A.; LINKE, B.; KRANZMANN, A. Corrosion behavior of pipe steels exposed for 2 years to CO<sub>2</sub>- saturated saline aquifer environment similar to the CCS – site Ketzin, Germany. **Energy Procedia**, v.4, p.5122-5129, 2011.

PESSU, F.; HUA, Y.; BARKER, R.; NEVILLE, A. An investigation of the overall corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>- containing environments. Presented at NACE 2016. **Vancouver**. Paper n. 7643, 2016.

PIZZI, A. Wood Adhesives: chemistry and technology. Marcel Dekker, Nova York, 1983.

QURAIISHI<sup>a</sup>, M.A.; JAMAL, D. Technical note: CAHMT- a new and eco-friendly acidizing corrosion inhibitor. **Corrosion**. V.56, p.983-985, 2000.

QURAIISHI<sup>b</sup>, M.A.; JAMAL, D. Fatty acid triazoles: novel corrosion inhibitors for oilwell steel (N-80) and mild steel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** V.77, p.1107-1111, 2000.

QURAIISHI, M.A.; SADAR, N.; ALI, H. A study of some new acidizing inhibitors on corrosion of N-80 alloy in 15% boiling hydrochloric acid. **Corrosion.** v. 58. p.317D-321D, 2002.

RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannis in Corrosion Protection of Iron and Steel. **Recent Patents on Materials Science**, v.1, p.223-231, 2008.

RAHIM, A.A.; ROCCA, E.; STEINMETZ, J.; KASSIM,M.J.; ADNAN.R.; IBRAHIM,M.S. **Corrosion Science**, v.49, p.402, 2007.

RAHIM, A. A. Caractérisations physico-chimiques des tannins de Mangrove comme inhibiteurs de corrosion. França. 2005. 230p. Tese (Doutorado em Química dos Materiais) **Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux**. Universidade Henri Poincaré Nancy-I, França.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. **Materials letters**, v. 62, p. 113-116, 2008.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, p. 1-15, 2012.

REVIE, R.W.; UHLIG, H.H. Corrosion and Corrosion Control: An introduction to Corrosion Science and Engineering. **John Wiley & Sons**, Nova Jersey, 2008.

ROBERGE, P.R.; Handbook of Corrosion Engineering. **McGraw-Hill Education**. New York. Second Edition. 2000.

RODRIGUES, T.R.S.A. Corrosão do Aço X65 por CO<sub>2</sub>: propriedades dos Filmes de Produtos de Corrosão em Pressões subcríticas e supercríticas. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia**

**e Tecnologia de Materiais**, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2016.

SATAPATHY, A.K.; GUNASEKARAN, G.; SAHOO, S.C.;AMIT, K.;RODRIGUES, P.V. Corrosion inhibition by justicia gendarussa extract in hydrochloric acid solution. **Corrosion**, V. 51. P.2848-2856, 2009.

SAXENA, A., PRASAD, D., HALDHAR, R. SINGH, G, KUMAR, A. Use of Sida cordifolia extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Vol 6 (1), p 694-700, 2018.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista da Escola de Minas**, vol. 60, no.1, Ouro Preto, Jan./Mar. 2007.

SICILIANO, F. Materiais para gasodutos aços de alta resistência para dutos de transporte de gás e petróleo-Tendências atuais. **Metalurgia e Materiais**, v.64, p.208-211, 2008.

SILVA, F. B.; et al. Extrato de mate como inibidor da corrosão do aço-carbono 1020.In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**: 2007, São Paulo. Resumos... São Paulo: SBQ, 2007.

SIMONS, M.R. Report of Offshore technology conference (OTC) presentation. **NACE International oil and gas production**. 2008.

SIN, H. L. et al. Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel corrosion inhibitors in HCl. **Measurement**, 109, p. 334–345, 2017.

SINGH, A.; AHAMAD, I.; YADAV, D.K.; SINGH, V.K.; QURAIISHI, M.A. The effect of environmentally benign fruit extract of shahjan (moringa oleifera) on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. **Chemical Engineering Community**. V.199 (1), p. 63-77, 2012.

SLOBODYAN, Z.V.; KUPOVYCH, R.B.; MAHLATYUK, L.A. Influence of Tannin extracts on the corrosion resistance of 20 steel in tap water and in 5% HCL. **Materials Science**, v.45, n.4, p.609-611, 2009.

SORIA, M.F. Modelagem tridimensional de golfada unitária em tubulação horizontal com modelo VOF (volume of fluid). Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica). **Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica** da PUC-Rio. Brasil. 2009.

SUI, P. et al. Effect of temperature and pressure on corrosion behavior of X65 carbon steel in water-saturated CO<sub>2</sub> transport environments mixed with H<sub>2</sub>S. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 73, p. 60–69, 2018.

SUN, J. et al. Effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> system. **Corrosion Science**, 107, p. 31–40, 2016.

TANAC S.A Disponível em: < <http://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/especialidades> > Acesso em: 26 Junho 2018.

VENTER, P.B. et.al. Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. **Phytochemistry**, v.83, p.153-167, 2012.

VERMA, C.; EBENSO, E.E.; QURAIISHI, M.A. Ionic Liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. **Journal of Molecular Liquids**. v.233, p.403-414, 2017.

WANG, H et al. A natural extract of tobacco rob as scale and corrosion inhibitor in artificial seawater. **Desalination**, 398, p. 198–207, 2016.

WEI, L., PANG, X., GAO, K. Effect of small amount of H<sub>2</sub>S on the corrosion behavior of carbon steel in the dynamic supercritical CO<sub>2</sub> environments. **Corrosion Science**, 103, p.132–144, 2016.

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

YADAV, M.; KUMAR, S.; YADAV, P.N. Corrosion inhibitor of tubing steel during acidization of oil and gas wells. **Journal of Petroleum. Engineering**, 2013.

YIN, Z. F<sup>a</sup>., *et al.* Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. **Surface and Interface Analysis**. v.41, p.517-523, 2009.

YIN, Z. F<sup>b</sup>., *et al.* Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO<sub>2</sub>. **Materials and Corrosion**. v.60, n.1, p.5-13, 2009.

ZHANG, G.A.; CHENG, Y.F. Localized corrosion of carbon steel in a CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 1676-1685, 2011.

ZHANG<sup>a</sup> Y.; PANG, X.; QU, S.; LI, X.; GAO, K. Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**. v. 59. p.186-197, 2012.

ZHANG<sup>b</sup>, J. ZENG, L. W., WANG, Z. M. , HAN, X. Chemical analysis of the corrosion layer on pipeline steels in simulated CO<sub>2</sub> – enhanced oil recovery brines. **Corrosion Science**. V 65. P. 397-404, 2012.

ZHANG<sup>c</sup>, Y.C; *et al.* The relationship between fracture toughness of CO<sub>2</sub> corrosion scale and corrosion rate of X65 pipeline steel under supercritical CO<sub>2</sub> condition. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v.5, p.1643-1650, 2011.

ZHANG, G.A.; CHENG, Y.F. Electrochemical corrosion of X65 pipe steel in oil/water emulsion. **Corrosion Science**. v.51. p.901 -907, 2009.



ZHANG, G.; LU, M.; CHAI, C.; WU, Y. Effect of  $\text{HCO}_3^-$ -concentration on  $\text{CO}_2$  corrosion in oil and gas fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.13, n.1, 44p. 2006.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)