

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L em
soluções com elevado teor de cloreto e em ácido naftênico**

Surya de Jesus Cantarino

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Surya de Jesus Cantarino

**Estudo da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L em soluções
com elevado teor de cloreto e em ácido naftênico**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito
José Geraldo de Freitas.

VITÓRIA

2014

Estudo da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L em soluções com elevado teor de cloreto e em ácido naftênico

Surya de Jesus Cantarino

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 16/07/2014 por:

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Orientador

Profa. Dra. Denise Rocco de Sena
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Espírito Santo - IFES

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Julho de 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Cantarino, Surya de Jesus, 1985-
C229e Estudo da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L em
soluções com elevado teor de cloreto e em ácido naftênico /
Surya de Jesus Cantarino. – 2014.
101 f. ; il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Indústria petrolífera. 2. Cloretos. 3. Aço – Corrosão. 4. Aço-
carbono. 5. Aço inoxidável. 6. Análise eletroquímica. I. Freitas,
Marcos Benedito José Geraldo de. II. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Para meus pais, Mário e Christina, e meu companheiro, Gillan, que sempre me incentivam e encorajam na busca pelos meus sonhos. "Vocatus atque non vocatus, Deus aderit".

AGRADECIMENTOS

À vida e a tudo que ela tem me concedido.

À minha família pelo amor e apoio incondicional: Gillan, Mário, Christina, América, Yuri, Sarah.

Ao Prof. Dr. Marcos Freitas pela oportunidade, parceria, amizade, orientação e por ter intercedido a meu favor quando foi preciso.

Ao Prof. Dr. Alfredo Cunha pela amizade, inumeráveis auxílios, por me permitir livre acesso aos equipamentos e ferramentas do LPT e por ter aceitado compor a banca.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pela convivência harmoniosa e alegre: Estevão, Geisa, Tereza, Susany, Luiza, Julianas. Em especial aos amigos: Eldis, Roberta, Demóstenes, Pedro, Thiago, Luiz e Prof. Josimar.

Aos amigos do grupo LPT-LMC pela amizade e pelos auxílios técnicos. Em especial aos amigos: Rafael, Messias, Gustavo, Ewerton, Fernanda, Danielle, Jéssica, Cleiton, Carlos Gilmar, Thierry, Miguel, Alberto, Alexandre e Prof. Jorge Luis.

Aos professores Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis e Dr. Rafael de Queiroz Ferreira pelas contribuições quando na minha banca do Exame de Qualificação do Mestrado.

À Profa. Dra. Denise Rocco de Senna, por quem tenho grande admiração, por ter aceitado ser uma dos avaliadores do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael por ter aceitado fazer parte da minha banca de defesa.

À Bruna (LabÁguas/LabPetro) por compartilhar os resultados da caracterização da água de produção e ao Pedro (Lab. de Instrumentação/LabPetro) pela operação do Raman e MFA.

To Mark and Katherine for helping me with english review.

A todos os pesquisadores, professores, alunos, servidores e funcionários do NCQP–Labpetro e do PPGQUI por manterem a estrutura em funcionamento.

À empresa Cedisa pela gentil doação do tarugo de aço carbono.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradecimentos gerais a CAPES, CNPq, Petrobras, FAPES e FINEP.

Tempo virá em que os nossos descendentes se surpreenderão por não sabermos coisas que são tão óbvias para eles [...] Muitas descobertas estão reservadas às gerações vindouras, quando a lembrança da nossa existência já estiver apagada. O nosso universo seria uma coisa insignificante se não houvesse sempre nele algo a ser investigado por todas as gerações que vão surgindo [...]

A natureza não revela os seus mistérios de uma só vez.

Sêneca

(*Questões Naturais*, livro 7. Século I)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação de um reservatório e a injeção de água (THOMAS, 2001)	22
FIGURA 2 – Principais tipos de corrosão (adaptado de ROBERGE, 2000).....	26
FIGURA 3 – Representação do processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pite. O metal, M, está sendo corroído em uma solução aerada de NaCl. Ocorre a rápida dissolução do metal no local do pite, enquanto que nas superfícies adjacentes do metal ocorre a redução de oxigênio (FRANKEL, 2003)	29
FIGURA 4 – Estruturas de alguns ácidos naftênicos com a fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde R é um grupo alquil (BRIENT, WESSNER e DOYLE, 1995).....	31
FIGURA 5 – Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama monologarítmico de Tafel	40
FIGURA 6 – Representação esquemática de uma curva de polarização mostrando o potencial de pite E_{pit} , o potencial de repassivação E_{rep} e o potencial de corrosão E_{corr} (LECKIE e UHLIG, 1966)	42
FIGURA 7 – (a) Diagrama de fasores que relaciona o sinal da corrente alternada com a frequência ω . (b) Curvas da corrente (I) e potencial (E) em função do tempo e a defasagem (Φ) entre elas.....	43
FIGURA 8 – Representação de elementos do circuito nos diagramas de Bode ou Nyquist (AHAMER, 2014).....	45
FIGURA 9 – Fotografia mostrando na sequência as etapas para confecção dos eletrodos de trabalho de aço	48
FIGURA 10 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica: (a) Pt como contra eletrodo, (b) aços AISI 316L ou AISI 1010 como eletrodo de trabalho, (c) eletrodo de referência de calomelano saturado, (d) solução eletrolítica.	49

FIGURA 11 – Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 1010 imerso em soluções aquosas de 1,2 – 2,8 mol.L ⁻¹ de cloreto de sódio a 25 °C.....	53
FIGURA 12 – Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 316L imerso em soluções aquosas de 1,2 – 2,8 mol.L ⁻¹ de cloreto de sódio a 25 °C.....	54
FIGURA 13 – Voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 1 mV.s ⁻¹ , 10 mV.s ⁻¹ e 50 mV.s ⁻¹ para o aço AISI 316L em solução de NaCl 2,0 mol.L ⁻¹	55
FIGURA 14 – Imagens de MEV do aço AISI 316L após VC em NaCl 2,0 mol.L ⁻¹ com velocidade de varredura de: (a) 1 mV.s ⁻¹ , (b) 10 mV.s ⁻¹ e (c) 50 mV.s ⁻¹ em ampliação de 100x e de 2000x.....	57
FIGURA 15 – Voltamogramas cíclicos para o aço AISI 316L nas soluções de Cl ⁻ de 1,2 – 2,8 mol.L ⁻¹ plotados em (a) como potencial em função do log(densidade de corrente) e em (b) são plotados no formato convencional de VC, tendo a densidade de corrente em função do potencial	58
FIGURA 16 – Fotografias dos eletrodos de aço inoxidável AISI 316L (~1 cm de diâmetro) após ensaios de voltametria cíclica a 1 mV.s ⁻¹ em diferentes concentrações de NaCl: (a) 1,2 mol.L ⁻¹ , (b) 1,6 mol.L ⁻¹ , (c) 2,0 mol.L ⁻¹ , (d) 2,4 mol.L ⁻¹ e (e) 2,8 mol.L ⁻¹	59
FIGURA 17 – Voltamogramas cíclicos para o aço AISI 1010 nas soluções de Cl ⁻ de 1,2 – 2,8 mol.L ⁻¹ plotados em (a) como potencial em função do log(densidade de corrente) e em (b) são plotados no formato convencional de VC, tendo a densidade de corrente em função do potencial.	60
FIGURA 18 – Fotografias dos eletrodos de aço carbono AISI 1010 (~1 cm de diâmetro) após ensaios de voltametria cíclica a 1 mV.s ⁻¹ em diferentes concentrações de NaCl: (a) 1,2 mol.L ⁻¹ , (b) 1,6 mol.L ⁻¹ , (c) 2,0 mol.L ⁻¹ , (d) 2,4 mol.L ⁻¹ e (e) 2,8 mol.L ⁻¹	61
FIGURA 19 – Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 1010 imerso em soluções aquosas de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) a 25°C.	62

FIGURA 20 – Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 316L imerso em soluções aquosas de sulfato de sódio e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) a 25°C	63
FIGURA 21 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 1010 após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).....	65
FIGURA 22 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 316L após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).....	66
FIGURA 23 – Circuitos equivalentes usados para modelar os dados de EIE. O aço AISI 1010 em solução de sulfato de sódio (SS) e o aço AISI 316L nas soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido naftênico com sulfato de sódio (ACP + SS) foram modelados com o circuito equivalente (a). O aço AISI 1010 em solução de ácido naftênico com sulfato de sódio (ACP + SS) foi modelado com o circuito equivalente (b).....	67
FIGURA 24 – Espectros Raman do aço AISI 1010 após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (c)	70
FIGURA 25 – Espectros Raman do aço AISI 316L após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (c)	71
FIGURA 26 – Imagens de MFA do aço AISI 1010 após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (c). O perfil topográfico do aço na secção transversal (linha azul) para esses casos é dado em (d)	73
FIGURA 27 – Esquemas representativos da: (a) rugosidade média (R_a) do perfil de uma superfície (Z), e (b) máxima altura do perfil (R_T) para o perfil de uma superfície de comprimento L (adaptado de OLIVEIRA et al., 2012)	74

FIGURA 28 – Imagens de MFA do aço AISI 316L após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (c). O perfil topográfico do aço na secção transversal (linha azul) para esses casos é dado em (d). 76

FIGURA 29 – Curvas de Tafel para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS), ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% de inibidor.....80

FIGURA 30 – Curvas de Tafel para o aço AISI 316L após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) 81

FIGURA 31 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) sem e com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7 83

FIGURA 32 – Circuito equivalente usado para modelar os dados de EIE do aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7. 84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Dados da análise de teor de cloreto da água de produção por cromatografia de íons.....	47
TABELA 2 – Composição química (em peso %) dos aços comerciais utilizados.	48
TABELA 3 – Valores de condutividade elétrica e pH das soluções utilizadas	49
TABELA 4 – Dados de E_{pit} e E_{rep} obtidos dos voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 1 mV.s^{-1} , 10 mV.s^{-1} e 50 mV.s^{-1} para o aço AISI 316L em solução de NaCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$	56
TABELA 5 – Dados de E_{pit} , carga anódica e variação da massa dos eletrodos de aço AISI 316L após VC a 1 mV.s^{-1} em várias concentrações de Cl^-	59
TABELA 6 – Dados da quantidade de carga anódica e variação da massa dos eletrodos de aço AISI 1010 após VC a 1 mV.s^{-1} em várias concentrações de Cl^-	61
TABELA 7 – Valores numéricos para os parâmetros de impedância modelados das medidas de EIE para os aços AISI 1010 e AISI 316L após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).....	67
TABELA 8 – Parâmetros de rugosidade R_a e R_T para as amostras de aço AISI 1010 após polimento (branco) e após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS)	75
TABELA 9 – Parâmetros de rugosidade R_a e R_T para as amostras de aço AISI 316L após polimento (branco) e após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).....	77
TABELA 10 – Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS), ácido ciclopentanóico com	

sulfato de sódio (ACP + SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% de inibidor.....81

TABELA 11 – Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o aço AISI 316L após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) 81

TABELA 12 – Valores numéricos para os parâmetros de impedância modelados das medidas de EIE para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7 84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINOX – Associação Brasileira do Aço inoxidável
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP – solução de ácido ciclopentanóico 5 mmol.L⁻¹
ACP + SS – solução de ácido ciclopentanóico 5 mmol.L⁻¹ com 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio
AISI – American Iron and Steel Institute
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARPEL – Assoación Regional de Empresas del Sector Petróleo, Gas y Biocombustibles en Latinoamérica y el Caribe
ASTM – American Society for Testing and Materials
ECS – eletrodo de calomelano saturado
EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica
FRA – Frequency Response Analyser
GPES – General Purpose Electrochemical System
LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos – DFIS-UFES
LPT – Laboratório de Plasma Térmico – DFIS-UFES
MEA-TEA 1:7 – monoetanolamina e trietanolamina na razão de 1:7 em volume
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MFA – microscopia de força atômica
MME – Ministério de Minas e Energia
NCQP – Núcleo de Competências em Química do Petróleo
PCA – potencial de circuito aberto
PPGQUI – Programa de Pós-Graduação em Química
SS – solução de sulfato de sódio 0,5 mol.L⁻¹
VC – voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

$|Z|$ – magnitude da impedância
A – Ampére
 b_a – constante de Tafel anódica
 b_c – constante de Tafel catódica
C – capacitância
cm – centímetro
E – potencial
 E_{corr} – potencial de corrosão
EFC – elemento de fase constante
 EFC_{dl} – capacitância da dupla camada elétrica
EI – eficiência da inibição
 E_{pit} – potencial de pite
 E_{rep} – potencial de repassivação
F – constante de Faraday
g – grama
Hz – Hertz
i – corrente
I – densidade de corrente
 i_a – corrente anódica
 i_c – corrente catódica
 i_{corr} – densidade de corrente de corrosão
L – litro
ppm – parte por milhão
Q – elemento de fase constante
Q+ – carga anódica
R – resistência à polarização
 R_a – rugosidade média
 R_{ct} – resistência de transferência de carga
 R_f – resistência à polarização do filme
 R_p – resistência à polarização
 R_s – resistência da solução

T_c – taxa de corrosão

V – Volts

$Z(x)$ – função que descreve o perfil da superfície analisada

$Z(\omega)$ – impedância eletroquímica

Z' – termo real da impedância

Z'' – termo imaginário da impedância

η – sobrepotencial

ρ – densidade

Φ – ângulo de fase

χ^2 – chi-quadrado

ω – frequência

Ω – Ohm

RESUMO

A mudança no mercado global do petróleo nos últimos anos, com o declínio das reservas de óleo leve, têm forçado a busca por novos campos petrolíferos em ambientes mais remotos, como nos campos localizados na camada pré-sal, e a exploração de óleos pesados que possuem elevado teor de ácidos naftênicos. Isso acarreta em grandes desafios para a previsão do desempenho de materiais frente às novas condições ambientais em que estão inseridos. No presente trabalho, o comportamento da corrosão do aço carbono AISI 1010 e do aço inoxidável AISI 316L foi estudado em soluções aquosas com elevado teor de cloreto e em solução de ácido naftênico ciclopentanóico a fim de ter melhor entendimento da ação dessas espécies no processo de corrosão e simular a corrosão pela água de produção na indústria petrolífera. Foram aplicadas as técnicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, usadas, em cada caso, de acordo com a conveniência. O aumento da $[Cl^-]$ na faixa de 1,2–2,8 mol.L⁻¹ não altera os processos catódicos e anódicos perto do E_{corr} para os aços AISI 1010 e AISI 316L. Em condições de sobrepotenciais afastados do E_{corr} , o aumento de $[Cl^-]$ aumenta os processos oxidativos de corrosão, o que é expresso pelas maiores densidades de corrente e carga anódica e aumento da perda de massa sofrida pelos eletrodos de ambos os aços. Portanto, os danos da corrosão são mais intensos quando se aumenta a $[Cl^-]$. O aço AISI 1010 é ativo nas soluções de NaCl e a corrosão se propaga livremente de forma uniforme. Para o aço AISI 316L, uma ampla faixa de passividade pode ser vista nas soluções de NaCl; no E_{pit} ocorre a ruptura do filme passivo e o crescimento de pites estáveis. Após 24 h de imersão em soluções de sulfato de sódio (branco) e de ácido naftênico ciclopentanóico ocorre crescimento de filme de óxido e as fases α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e δ -FeO(OH) foram identificadas nos espécimes de aço AISI 1010 e Fe₃O₄ foi identificado nos defeitos do filme prévio presente na superfície do aço AISI 316L. Os filmes formados em solução de ácido ciclopentanóico possuem menor resistência à polarização, maior rugosidade e maior taxa de corrosão quando comparado aos filmes crescidos na solução branco, para ambos os aços. A presença do ácido naftênico muda a forma como a reação de corrosão se procede e contribui para o aumento da corrosão. A corrosão naftênica foi mais pronunciada no aço carbono porque a presença dos elementos de liga no aço inox reduzem o número de sítios ativos ricos em Fe e tornam menos oportuna a ligação do Fe com o naftenato.

Palavras-chave: Indústria petrolífera. Cloretos. Aço – Corrosão. Aço-carbono. Aço inoxidável. Análise eletroquímica.

ABSTRACT

The change in the oil global market in recent years, with declining reserves of light oil, have forced to search for new oil fields in more remote environments, such as in fields located in the pre-salt layer, and to the exploitation of heavy oils that have high content of naphthenic acids. This leads to major challenges for predicting the performance of materials in new environmental conditions in which they are. In the present work, the corrosion behavior of AISI 1010 carbon steel and AISI 316L stainless steel was studied in aqueous solutions with high chloride content and in cyclopentanoic naphthenic acid solution in order to better understanding the action of these species in the corrosion process and simulate corrosion by produced water in the oil industry. The techniques of open circuit potential, potentiodynamic polarization, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy were applied according to convenience in each case. The increase in $[Cl^-]$ in the range of 1,2 to 2,8 mol.L⁻¹ does not alter the cathode and anode processes near E_{corr} for AISI 1010 and AISI 316L steels. Under conditions of overpotentials far from E_{corr} , increasing $[Cl^-]$ increases oxidative corrosion processes, which is expressed by higher anodic current densities and anodic charge and increase of mass loss of the electrodes of both steels. Therefore, the damage of corrosion are more intense when increasing the $[Cl^-]$. AISI 1010 steel is active in NaCl solutions and corrosion propagates freely in a generalized manner. For AISI 316L steel, a wide range of passivity can be seen in NaCl solutions; in E_{pit} occurs the rupture of the passive film and growth of stable pitting. After 24 h immersion in sodium sulfate (white) and cyclopentanoic naphthenic acid solutions occurs growth of oxide film and the phase α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and δ -FeO(OH) have been identified on AISI 1010 steel specimens and Fe₃O₄ identified in the defects of the prior oxide film present on AISI 316L steel surface. The films grown in cyclopentanoic acid solution have lower polarization resistance, higher roughness and greater corrosion rate compared to films grown in the blank solution, for both steels. The presence of naphthenic acid changes how the corrosion reaction is carried and contributes to increased corrosion. The naphthenic corrosion was more pronounced in carbon steel because the presence of alloying elements in stainless steel reduce the number of Fe rich active sites and become less opportune connection of Fe with the naphthenate.

Keywords: Oil Industry. Chlorides. Steel – Corrosion. Carbon steel. Stainless steel. Electrochemical analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. Petróleo e água de produção	21
1.2. Corrosão	24
1.2.1. Formas de corrosão.....	25
1.2.2. Corrosão por pite	27
1.2.3. Corrosão naftênica	30
1.2.4. Inibidores de corrosão	33
1.3. Aços	34
1.4. Medidas eletroquímicas em corrosão.....	37
1.4.1. Potencial de circuito aberto	38
1.4.2. Polarização potenciodinâmica	38
1.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	42
2. OBJETIVO	46
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1. Quantificação de cloreto na água de produção.....	47
3.2. Materiais e soluções.....	48
3.3. Medidas eletroquímicas	50
3.4. Preparação das amostras para caracterização da superfície	51

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Avaliação da corrosão por cloreto nos aços AISI 1010 e AISI 316L	52
4.1.1. Medidas do potencial de circuito aberto com o tempo	52
4.1.2. Análise da corrosão por voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura	55
4.2. Avaliação da corrosão por ácido naftênico ciclopentanóico nos aços AISI 1010 e AISI 316L	62
4.2.1. Medidas do potencial de circuito aberto com o tempo	62
4.2.1.1. Medida de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de óxido formados após potencial de circuito aberto	63
4.2.1.2. Caracterização dos filmes de óxido formados após potencial de circuito aberto por espectroscopia Raman	68
4.2.1.3. Caracterização da superfície dos aços após potencial de circuito aberto por microscopia de força atômica	68
4.2.2. Mecanismo de corrosão proposto para os aços AISI 1010 e AISI 316L em condição de potencial de circuito aberto em solução de ácido naftênico ciclopentanóico	77
4.2.3. Determinação da taxa de corrosão e avaliação da inibição da corrosão pela mistura MEA-TEA 1:7	79
4.2.3.1. Avaliação da inibição da corrosão pela mistura MEA-TEA 1:7 no aço AISI 1010 por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
5. CONCLUSÕES.....	86
5.1. Corrosão por cloreto nos aços AISI 1010 e AISI 316L	86

5.2. Corrosão por ácido naftênico ciclopentanóico nos aços AISI 1010 e AISI 316L.....	87
6. REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo e água de produção

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos de ocorrência natural que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos (ZÍLIO e PINTO, 2002). O petróleo é a principal fonte de energia da economia mundial (SOHN, BINAGHI e GUNGOR, 2007), dele extraem-se variados produtos, sendo os principais: benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão e polímeros plásticos.

A demanda mundial de petróleo e seus derivados têm forçado o aumento das taxas de produção e a busca por novos campos petrolíferos. Segundo dados referentes ao ano de 2012 da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2013), 94,8% das reservas totais nacionais de petróleo se localizam no mar (campos offshore), e o restante se localiza em campos terrestres. Entende-se por reservas totais o somatório de reservas provadas, prováveis e possíveis, sinalizando o limite superior da disponibilidade de reservas de petróleo. As reservas totais de petróleo vêm crescendo sistematicamente na última década, graças às descobertas offshore; em 2010 houve um acréscimo de 34,7% em comparação a 2009 em parte devido à inclusão de reservas do pré-sal (MME, 2007; ANP, 2013). As reservas em terra praticamente não se alteraram (MME, 2007). Três estados respondem pela maior parcela de contribuição das reservas terrestres: Rio Grande do Norte (22,1%), Sergipe (20,8%) e Bahia (35,4%). Já as reservas brasileiras offshore situam-se, basicamente, em estados da Região Sudeste: Rio de Janeiro (81,7%), Espírito Santo (9,9%) e São Paulo (6,2%). A participação dos demais Estados é marginal (ANP, 2013).

A exploração em campos marítimos, em ambientes mais remotos e hostis como águas profundas e ultraprofundas e nos campos localizados na camada pré-sal, acarreta em grandes desafios para o desenvolvimento de tecnologias, execução

operacional e a previsão do desempenho de materiais frente às novas condições ambientais em que estão inseridos.

A produção do petróleo, normalmente, é acompanhada de significativa produção de água. Em um reservatório encontram-se comumente: petróleo, gás e água, como mostrado na figura 1.

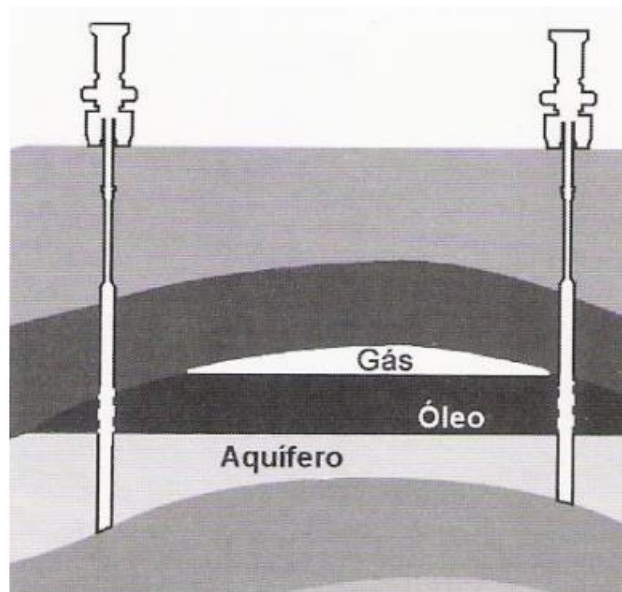


Figura 1. Representação de um reservatório e a injeção de água (THOMAS, 2001).

A água de ocorrência natural na bacia explorada é conhecida como água de formação. Para manter a pressão hidrodinâmica no reservatório de petróleo, a qual é reduzida logo que a produção se inicia, em plataformas offshore é comumente injetada água do mar dentro do poço produtor. Esta manutenção da pressão, devido à injeção de água provoca melhor recuperação do óleo, mas contribui simultaneamente para o aumento da produção de água. A mistura da água de formação com a água do mar injetada é conhecida como água de produção ou água produzida. À medida que o poço envelhece, a produção de água aumenta (ARPEL, 1992). No processo de extração do petróleo a água de produção também é extraída, seja na forma de emulsões com o óleo ou na forma de água livre. A composição da água produzida é bastante complexa. Sais inorgânicos e substâncias orgânicas característicos da formação geológica de onde a água é originária podem variar

significativamente entre reservatórios diferentes. Além disso, a composição da água de produção pode ser continuamente transformada devido à injeção de água do mar, à reinjeção de água produzida, à atividade bacteriana, entre outros. Sua composição química inclui comumente óleo disperso, hidrocarbonetos dissolvidos, ácidos orgânicos, traços de metais pesados, radionuclídeos naturais e ainda traços dos produtos químicos utilizados nos processos de separação e na própria linha de produção (ARPEL, 1992; MATTOS, PAIM, REIS, 2012; ROCHA et al., 2012).

O processamento primário do petróleo prospectado, normalmente realizado no próprio campo produtor, tem como finalidade a separação das três fases (óleo, água e gás), tendo em vista que o interesse é relativo apenas à produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), e que a presença de outras substâncias pode influir negativamente em diversos aspectos, tais como transporte e segurança operacional (CARDOSO, 2005). Ao ser iniciado o processo de separação óleo/água, parte da água separa-se rapidamente, é a chamada água livre. A água livre é a água associada ao óleo que precipita em cinco minutos quando os fluidos do poço são deixados para decantar em um tanque de sedimentação. A água livre não forma parte da emulsão e pode ser separada facilmente pela força da gravidade (ARPEL, 1992). Se houvesse tempo para decantação, as emulsões poderiam romper-se naturalmente. Porém, nas emulsões de água em óleo, as partículas aquosas parecem envolvidas por uma película e não rompem em tempo previsível. São necessários processos que, utilizando calor, eletricidade, produtos químicos e meios mecânicos, podem promover o rompimento dessa película, propiciando a aglutinação das gotículas de água e, conseqüentemente, a separação água/óleo. Portanto, o óleo separado pode conter alguma água e a água separada pode conter hidrocarbonetos adicionais dissolvidos ou óleo emulsionado (VEIL et al., 2004). Quando uma emulsão de óleo e água é formada e posteriormente decantada, uma camada de água relativamente limpa aparecerá no fundo. Sobre esta camada mantém-se uma camada de emulsão óleo/água, e sobre a emulsão aparece uma camada de óleo relativamente limpo. A água de produção que será analisada e estudada neste trabalho é a água que surge do rompimento da emulsão óleo/água.

1.2. Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como um processo espontâneo de deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o metal e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2007).

A corrosão é um problema complicado e inerente do setor industrial, sendo responsável por enormes prejuízos. As empresas de petróleo contabilizam uma enorme quantidade de dinheiro para resolver problemas relacionados à corrosão a cada ano em todo o mundo (ZHAO et al., 2004). Estima-se que um valor superior a 3% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção da corrosão e manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações corrosivas, o que contabiliza anualmente cerca de US\$ 2,2 trilhões (WCO, 2012). Além da razão econômica, faz-se necessário prevenir e controlar a corrosão de forma a reduzir ou eliminar seu impacto na segurança pública e no meio ambiente. Desse modo, o investimento constante em pesquisa e desenvolvimento na área de corrosão são de fundamental importância.

A extensão de problemas de corrosão nas indústrias do petróleo depende da composição do fluido, tais como: o tipo de óleo, proporção óleo-água, salinidade da água e do tipo de gás. Nessas condições adversas às quais as paredes dos dutos estão expostas, a taxa e a forma de corrosão estão relacionadas com a presença de componentes como os gases CO_2 e H_2S , pelas concentrações de íons acetato, pela temperatura, pelo pH e pelo teor de cloreto existente na água. A corrosão, também está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos. (MATTOS et al., 2001; MAHGOUB et al., 2002; MARTÍNEZ et al., 2009). A caracterização da água de produção ainda apresenta algumas limitações devido a diversidades de compostos presentes. Para estudos de corrosão, é comum a seleção de algumas substâncias para simulação do meio e fornecer resposta mais

concisa sobre os processos eletroquímicos ocorridos nos materiais expostos (HE et al., 2009; Zhang, Cheng, 2009).

1.2.1. Formas de corrosão

A corrosão pode afetar o metal em uma variedade de formas que dependem da sua natureza e das condições ambientais prevalecentes. A classificação lógica e científica dos processos de corrosão, embora desejável, não é de forma simples, devido à enorme variedade de ambientes corrosivos e da diversidade de reações de corrosão (SHREIR, JARMAN, BURSTEIN, 1994). Pode ser classificada com base em vários fatores, como morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque.

É conveniente classificar a corrosão pelas formas em que se manifesta, usando a aparência do metal corroído como base para esta classificação. Muito pode ser deduzido a partir da inspeção de materiais que falharam em serviço, e muitas vezes é possível por exame visual decidir quais os mecanismos de corrosão em ação e que medidas corretivas são necessárias (FONTANA e GREENE, 1967).

Paul Dillon (DILLON, 1982) e coautores agruparam as principais formas de corrosão, que estão representados graficamente na figura 2, nas três categorias a seguir:

Grupo I: Problemas de corrosão facilmente identificáveis por exame visual.

- Corrosão uniforme é caracterizada por uma perda regular de metal a partir da superfície de corrosão.
- Corrosão localizada, durante a qual a toda ou a maior parte da perda de metal ocorre em áreas discretas. Nesta incluem-se a corrosão por pite e a corrosão em fresta.
- Corrosão galvânica ocasionada pelo contato elétrico entre condutores diferentes em um eletrólito.

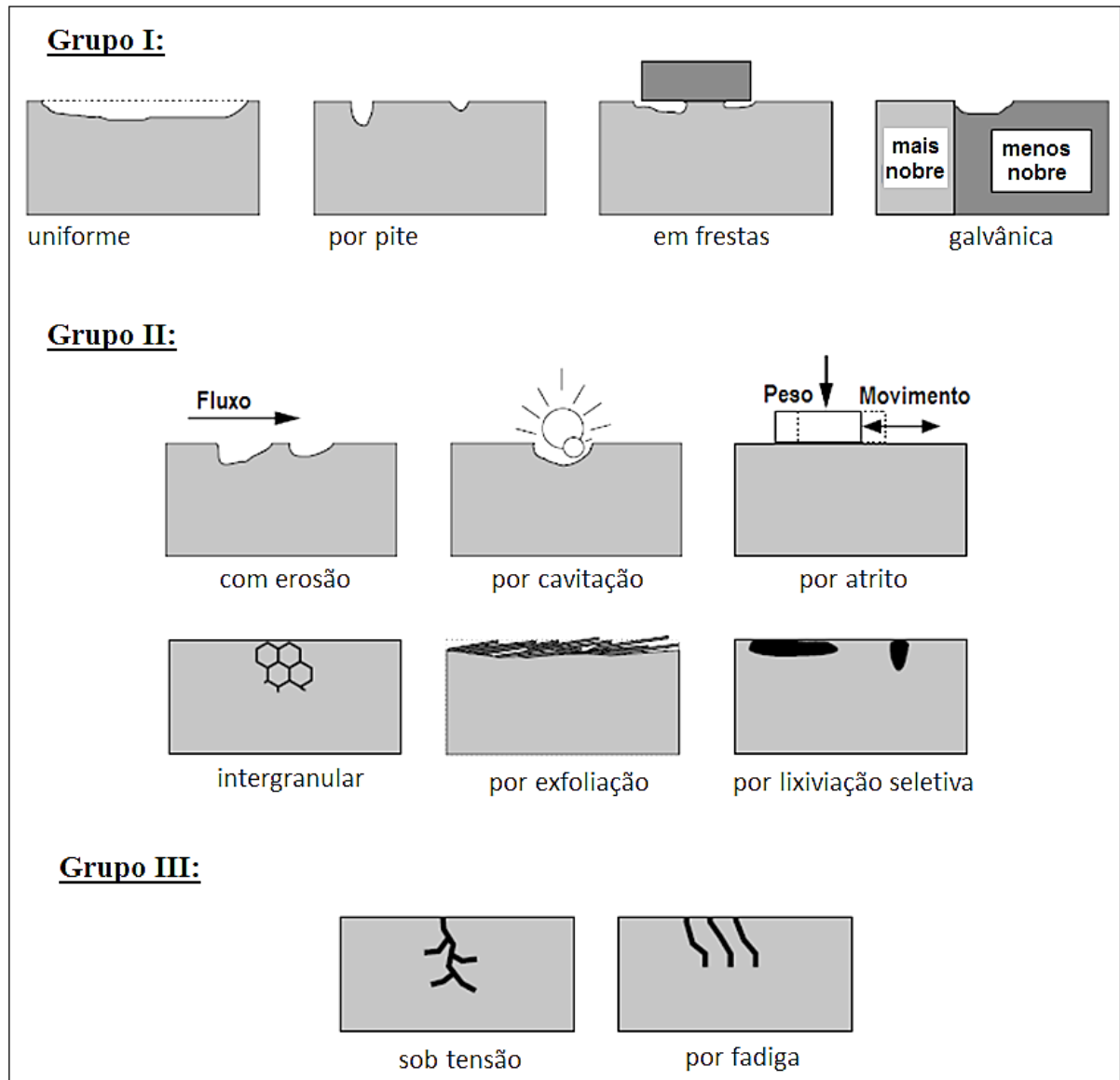


Figura 2. Principais tipos de corrosão (adaptado de ROBERGE, 2000).

Grupo II: Os danos de corrosão que podem exigir meios complementares de exame para identificação.

- Efeitos de velocidade incluem: - erosão, uma forma de ataque causado pelo fluxo em alta velocidade; - cavitação, quando as bolhas de vapor (ou cavidades) em um fluido crescem e entram em colapso devido às flutuações de pressão local, este colapso de bolhas provoca ondas de choque que produzem forças de alto impacto em superfícies metálicas adjacentes; - por

atrimento, que é causada pelo movimento relativo vibratório de duas superfícies em contato com carga.

- Corrosão intergranular nos contornos de grão da estrutura do metal (intergranular, esfoliação).
- Lixiviação seletiva é encontrada em ligas e ocorre quando um elemento ou constituinte é preferencialmente removido.

Grupo III: Problemas de corrosão que geralmente precisam ser verificados por meio de microscopia.

- A deterioração de metais também pode acentuar-se pela presença de esforço mecânico,: - fadiga: tendência à fratura sob solicitações cíclicas; - tensão: tanto pela tensão aplicada como pela tensão interna associada com a microestrutura.

1.2.2. Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma dissolução localizada acelerada de metais na qual cavidades ou "buracos" são produzidos no material. Ocorre em superfícies metálicas passivadas, como resultado da quebra da película de proteção passiva durante o ataque dos chamados ânions agressivos (FRANKEL, 1998; ROBERGE, 2000; STREHBLOW, 2002).

A maioria das falhas de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos está associada com os íons haleto, com os cloretos e brometos sendo os mais prejudiciais (RAMANA et al., 2009). Particular interesse tem sido demonstrado pelo Cl^- devido à sua presença na água do mar como constituinte majoritário ($[\text{Cl}^-] \sim 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$), por ser um contaminante em muitos ambientes e presente em diversos segmentos da indústria química (MALIK et al., 1992; FRANKEL, 1998). A susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos à corrosão localizada depende principalmente dos parâmetros ambientais, além da composição química e da condição metalúrgica dos

aços. As condições ambientais mais importantes são a concentração de íons cloreto, a temperatura e pH (RAMANA et al., 2009). Durante estudos sobre os efeitos da $[Cl^-]$ no comportamento da corrosão por pite dos aços foi verificada relações lineares entre o potencial de pite e o $\log [Cl^-]$ (LECKIE e UHLIG, 1966; ABD EL MEGUID, MAHMOUD e GOUDA, 1998; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2002). A corrosão por pite é difícil de prever ou controlar, e se propaga rapidamente. Cresce frequentemente sob a superfície de um componente, e notoriamente tende a provocar falhas mecânicas por fadiga ou corrosão sob tensão, além de ser capaz de perfurar dutos (ROBERGE, 2000; NEWMAN, 2010).

Apesar da influência dos íons Cl^- na ocorrência do pite ter sido amplamente estudada (Laitinen, 2000; El-Naggar, 2006; Tsutsumi, Nishikata, Tsuru, 2007; Yin et al., 2009; Yamamoto et al., 2009; Ramya et al. 2010; Yazdanfar et al., 2010), poucos estudos contemplam o efeito dos íons cloreto em soluções muito concentradas, como as que podem ser encontradas em águas de produção da indústria do petróleo, em especial nos campos offshore do pré-sal.

O modelo comumente aceito que explica a transição do metal da passividade à condição de pite propõe que ocorre um mecanismo competitivo de adsorção no qual os íons cloreto se movem para a dupla camada elétrica que se forma na interface óxido/líquido. O potencial na dupla camada atinge, um potencial crítico, o potencial de pite, E_{pit} , que correspondente à concentração de cloreto necessária para deslocar as espécies de oxigênio adsorvido (LECKIE e UHLIG, 1966; HORVATH e UHLIG, 1968). Neste momento ocorre a quebra do filme passivo e inicia-se a formação de pite. Há na literatura (DAVIES e LOTLIKAR, 1966; GALVELE et al., 1974; HISAMATSU, YOSHII e MATSUMURA, 1974) a ideia favorável de que o filme passivo está sofrendo constantemente um processo de ruptura-reforma; oscilações na corrente em potenciais abaixo de E_{pit} evidenciam isto. A película protetora de óxido sobre o metal sofrerá então rupturas frequentes, expondo assim o metal à solução. No entanto, a exposição do metal não conduz necessariamente à corrosão localizada, a menos que o potencial de eletrodo esteja igual ou maior do que E_{pit} (GALVELE, 1976). Evans (EVANS, 1951) sugeriu que um pite se forma num local sobre a superfície onde a taxa de dissolução do metal é momentaneamente alta. Os haletos são atraídos para esse local e produzem um ambiente que é ainda mais

favorável à dissolução. A corrosão por pite é considerada um processo de natureza autocatalítica; uma vez que um pite começa a se formar, as condições locais são alteradas de tal modo que o crescimento do pite é promovido. É formada uma micro-célula eletroquímica confinada na qual a área atacada, local do pite, atua como anodo e a área circundante atua como catodo (AQUINO, 2013), (fig. 3).

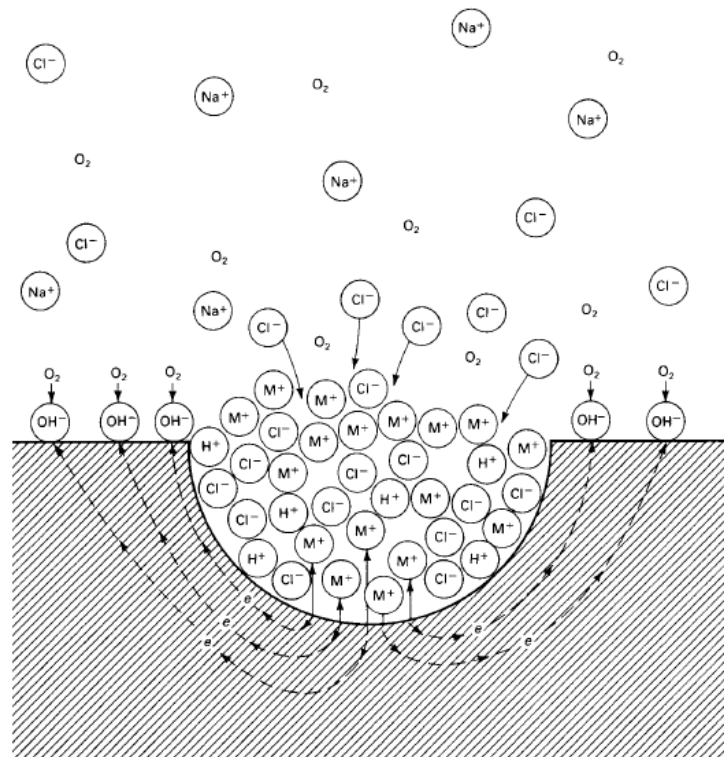
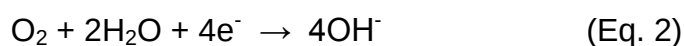


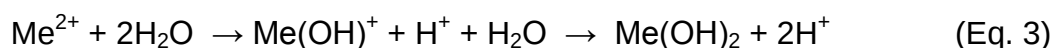
Figura 3. Representação do processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pite. O metal, M, está sendo corroído em uma solução aerada de NaCl. Ocorre a rápida dissolução do metal no local do pite, enquanto que nas superfícies adjacentes do metal ocorre a redução de oxigênio (FRANKEL, 2003).

Isto ocorre porque o local do pite torna-se esgotado em reagente catódico (por exemplo, o oxigênio), o que desloca a maior parte da reação catódica para a superfície exposta exterior à cavidade do pite, onde o reagente é mais abundante. O ambiente do pite fica enriquecido em cátions metálicos como resultado do processo de dissolução do metal (M) e em espécies aniônicas, tal como o cloreto, que realizam a migração da fase volume da solução para manter a neutralidade de

cargas (FRANKEL, 1998). As reações eletroquímicas anódica e catódica que ocorrem, considerando o eletrólito como uma solução de cloreto aerada com pH próximo à neutralidade, são dadas nas equações 1 e 2, respectivamente.



O pH no pite é ácido devido à hidrólise dos cátions (Eq. 3) e à ausência de uma reação catódica local. O ambiente de ácido clorídrico, assim gerado nos pites, é agressivo para a maioria dos metais e tende a propagar o crescimento do pite (FRANKEL, 2003).



1.2.3 Corrosão naftênica

Apesar do primeiro relato de falhas por corrosão naftênica ter sido feito há quase um século (DERUNGS, 1956), somente a partir de 2000 ocorreu um aumento significativo no número de publicações por ano envolvendo “ácidos naftênicos” (GREWER et al., 2010). Isto se deve à mudança no mercado global do petróleo nos últimos anos, que aumentou a exploração de óleos pesados que possuem elevado teor de ácidos naftênicos com o declínio das reservas de óleo leve (MARSHALL e RODGERS, 2008). Adicionalmente, o avanço em petroleômica e aplicações de novos métodos analíticos tem sido importantes para qualificar e quantificar os ácidos naftênicos presentes em óleos, águas de produção, águas de extração de areias betuminosas, efluentes da refinaria e meio ambiente e avaliar sua influência sobre aspectos ambientais e corrosão. (SLAVCHEVA, SHONE e TURNBULL, 1999; CLEMENTE e FEDORAK, 2005; TRASATTI e GABETTA, 2006; BAKKE, KLUNGSØYR e SANNI, 2013; FREITAS et al., 2013).

Os ácidos naftênicos compreendem uma mistura complexa de ácidos carboxílicos saturados cíclicos e não cíclicos com a fórmula geral, $C_nH_{2n+Z}O_2$ em que n é o número de carbono, e Z é igual a zero ou um número inteiro par negativo que especifica a deficiência de hidrogênio resultante da formação de anel (por exemplo, $Z = 0$, nenhum anel; $Z = -2$, um anel, $Z = -4$, dois anéis, etc.) (CLEMENTE et al., 2003; MARTIN et al., 2008). A figura 4 mostra exemplos de estruturas típicas dos ácidos naftênicos. Para cada combinação de n e Z existem inúmeros isômeros de estrutura molecular desconhecida e não há atualmente nenhum método analítico que identifica ou quantifica estes ácidos individualmente, sendo comum, portanto, tratar estes ácidos como um grupo ou como subgrupos com base no número de carbono e de Z .

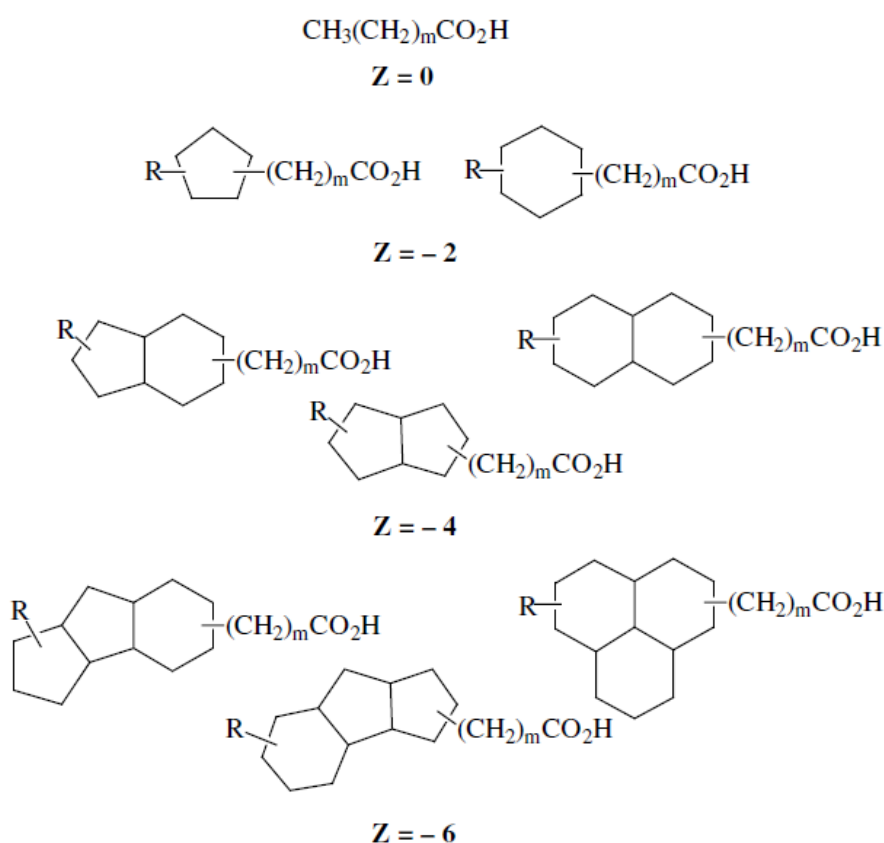


Figura 4. Estruturas de alguns ácidos naftênicos com a fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde R é um grupo alquil (BRIENT, WESSNER e DOYLE, 1995).

Ácidos naftênicos têm sido estudados em petróleo principalmente por causa da corrosividade a eles atribuída. A maior parte dos incidentes de falha ou aumento da corrosão devido aos ácidos naftênicos relatados na literatura ocorreu em dutos de alta temperatura e circuitos e secções de torres das unidades de destilação (GUTZEIT, 1977; PIEHL, 1988; CRAIG, 1995; TEBBAL, 1999; HALL, 2001; ALVISI e LINS, 2011). Altas velocidades de fluxo juntamente com temperaturas de operação entre 220 e 400 °C favorecem a corrosão (TURNBULL, SLAVCHEVA, e SHONE, 1998; KANE e CAYARD, 1999). Os ácidos naftênicos têm o poder de condensarem-se nas paredes internas dos tubos e reservatórios, sendo resistente ao vapor aplicado, formando regiões de corrosão (SCATTERGOOD, STRONG e LINDLEY, 1987). A corrosão por ácidos naftênicos presentes no petróleo geralmente remove a região do material onde se concentram, formando uma estrutura cheia de pites. Temperaturas acima de 400 °C decompõem os ácidos naftênicos, formando uma película que protege a liga (TURNBULL, SLAVCHEVA, e SHONE, 1998; KANE e CAYARD, 1999).

O processo da corrosão naftênica não é bem compreendido, mas o mecanismo aceito envolve a reação desses ácidos com o ferro, formando naftenatos de ferro, com formação de gás hidrogênio. Estes sais são solúveis no óleo e desorvem-se facilmente da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque ácido (BABAIAKIBALA et al., 1993; YÉPEZ, 2005).

Embora vários investigadores tenham se concentrado em estudar a corrosão por ácidos naftênicos presentes no petróleo (BABAIAKIBALA e NUGENT, 1999; SLAVCHEVA, SHONE, TURNBULL, 1999; HUANG et al., 2012; HASS et al., 2014; FLEGO et al., 2014), pouco trabalho tem sido realizado sobre o comportamento eletroquímico dos aços quando em presença de ácido naftênico em meio aquoso.

1.2.4 Inibidores de corrosão

Sabe-se que a corrosão é um processo natural e impossível de se evitar completamente. Assim, o que é feito é apenas tentar controlar a corrosão (OSOKOGWU e OGHENEKARO, 2012).

Operações de produção de petróleo e gás utilizam uma grande quantidade de materiais de ferro e aço. Estes materiais são em forma de dutos, tubos, bombas, válvulas e outros acessórios que são susceptíveis à corrosão em função da composição e das características dos fluidos produzidos (OSOKOGWU e OGHENEKARO, 2012). O controle da corrosão interna pela aplicação de inibidores de corrosão na produção, transporte e refino da indústria do petróleo e gás é o método mais confiável, testado e comprovado. Sem inibidores de corrosão, a operação econômica desses setores que utilizam aço carbono é impossível. (SASTRI, 1998; CHEN, HONG e JEPSON, 2000; OSOKOGWU, e OGHENEKARO, 2012; PAPAVINASAM, 2014).

Um inibidor de corrosão é uma substância química que, quando adicionada em pequenas concentrações a um meio, minimiza ou previne a corrosão (RIGGS, 1973). Um inibidor eficaz é compatível com o meio, é econômico para a aplicação, e produz o efeito desejado quando presente em pequenas concentrações (PAPAVINASAM, 2011). Eles precisam ser capazes de interagir com várias interfaces, incluindo óleo-água, água-gás, óleo-gás, metal-óleo, metal-água, e metal-gás. Para que o inibidor de corrosão seja eficaz, ele deverá particionar predominantemente para a interface metal-água (para expulsar a fase aquosa da superfície do metal) e deve existir em concentrações mais elevadas na interface do que na fase volume da solução (PAPAVINASAM, 2014).

Em geral, a maioria dos inibidores de corrosão são compostos orgânicos contendo uma ou mais funções polares (com átomos de N, O e S) e elétrons- π . A eficiência de um composto orgânico como inibidor é principalmente dependente da sua capacidade de se adsorver sobre a superfície do metal. A extensão e o modo de adsorção dependem das propriedades físico-químicas da molécula orgânica, tais

como grupos funcionais, aromaticidade e caráter do orbital π e da densidade eletrônica do átomo doador e estrutura eletrônica da molécula. O grau de adsorção depende também da natureza da superfície do metal e do eletrólito. A adsorção resulta em um bloqueio dos sítios ativos de dissolução do metal e/ou evolução de hidrogênio, diminuindo assim a taxa global de corrosão. (JEYAPRABHA, SATHIYANARAYANAN e VENKATACHARI, 2005; SHUKLA, SINGH e QURAISHI, 2011; PAPAVINASAM, 2011; AMEER, FEKRY e OTHMAN, 2014).

O tipo de inibidor a ser usado deve ser avaliado de acordo com os parâmetros de um sistema particular de corrosão, uma vez que medidas preventivas aplicadas em um meio podem falhar para o mesmo metal exposto a condições diferentes (SCHMITT, 1984). A eficácia do inibidor e compatibilidade com os fluidos produzidos devem ser testadas em laboratório (OSOKOGWU e OGHENEKAR, 2012). Baseado nos testes de laboratório, o inibidor com maior eficiência é selecionado para aplicação em campo. Por várias razões, as variáveis diretas e indiretas em laboratório podem não ser as mesmas que as no campo. Os efeitos dessas diferenças devem ser considerados para determinar o desempenho no campo dos inibidores de corrosão avaliados em laboratório (PAPAVINASAM, 2014).

1.3. Aços

Na sociedade os aços possuem papel de destaque, sendo importantes por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados, rosqueados e modificados em suas propriedades por meio de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos.

Aços formam o grupo mais complexo de ligas de uso comum. O efeito sinérgico de elementos de liga e tratamento térmico pode produzir uma enorme variedade de microestruturas e propriedades. Os efeitos de um único elemento de liga são modificados pela influência de outros elementos (CHIAVERINE, 2002).

Dada a grande variedade de tipos de aços, foram criados sistemas para sua classificação. Uma das classificações mais difundida, que considera a composição química dos aços, e é amplamente usada é a da *American Iron and Steel Institute* – AISI. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, classifica os aços-carbono e os de baixo teor em liga segundo critérios adotados pela AISI. Na AISI, uma designação de quatro números é usada para as ligas. Os primeiros dois números representam os principais elementos de liga, e os dois últimos números representam a percentagem em peso nominal de carbono (em incrementos de 0,01%). Por exemplo, AISI 1018 é a designação para o aço de carbono, contendo 0,18% em peso de carbono.

Aço carbono é uma liga na qual o ferro é o elemento principal, com um teor de carbono tipicamente até 2,5%. Aço carbono é um material de grande importância na indústria de petróleo e gás. Pelo menos 80% de todos os componentes na indústria do petróleo e gás são feitos de aço carbono, porque é barato, prontamente disponível e facilmente fabricado. Todo esforço é feito para usá-lo, mesmo que mudanças no processo sejam necessárias para obter um serviço satisfatório com o aço carbono (PAPAVINASAM, 2014). Os aços carbono apresentam limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao desgaste, características elétricas e magnéticas, entre outras. Nesses casos, recorre-se aos aços liga cuja importância cresce a cada dia (CHIAVERINE, 2002).

Aço liga é um tipo de aço com vários elementos, tais como molibdênio, manganês, níquel, cromo, vanádio, silício e boro. Esses elementos de liga são adicionados para aumentar a resistência, dureza, resistência ao desgaste e tenacidade. As quantidades de elementos de liga podem variar entre 1 e 50% (PAPAVINASAM, 2014).

Os aços inoxidáveis contêm um mínimo de 12% de cromo. Eles também contêm níquel em excesso de 6% e molibdênio. O cromo aumenta a resistência à corrosão, o níquel melhora as propriedades mecânicas e de fabricação, e molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites e a resistência a alta temperatura dos aços inoxidáveis. A resistência à corrosão do aço inoxidável é devida à formação de uma barreira de óxido que separa o metal do ambiente circundante. Com base em sua

microestrutura, os aços inoxidáveis podem ser classificados em austenítico, ferrítico, martensítico, duplex, e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação. O teor mínimo de cromo dos aços inoxidáveis austeníticos é de 16%. Outros elementos adicionados para estabilizar a microestrutura austenítica à temperatura ambiente incluem carbono, nitrogênio, níquel e manganês. O aço inoxidável austenítico, pode conter também menores quantidades de microestrutura de ferrite, porque os elementos que estabilizam a microestrutura austenítica também estabilizam a microestrutura ferrítica. Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas as suas propriedades podem ser alteradas por trabalho a frio. Os aços inoxidáveis austeníticos têm maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos. Os aços inoxidáveis austeníticos comumente usados na indústria de petróleo e gás são AISI 302, 304, e 316 (PAPAVINASAM, 2014) e as variações 304L, e 316L. A diferença prática entre 304 ou 316 e 304L ou 316L é somente o teor de carbono. Os limites do teor de carbono são máximo 0,08% para 304 e 316 e máximo 0,03% para os aços 304L e 316L. As variantes de carbono mais baixo (316L) foram especificadas como alternativas do aço padrão 316 com carbono normal, para superar o risco de corrosão intercrystalina, que foi identificado como um problema no início das aplicações destes aços. Isso pode ocorrer se o aço permanece na faixa de temperatura entre 450 a 850 °C por períodos de vários minutos, dependendo da temperatura e exposto em seguida a um ambiente corrosivo. A corrosão, então toma lugar próximo aos contornos dos grãos. Se o nível do carbono é abaixo de 0,030%, então a corrosão intercrystalina não ocorre (ABINOX, 2014).

O filme de óxido passivo em metais é muito fino, da ordem de alguns nanômetros, e portanto, sensíveis ao meio em que é formado. Nos processos de formação e de crescimento do filme, os íons de oxigênio migram da solução através do filme para a interface metal-óxido formando uma camada de óxido interna, enquanto que os íons metálicos migram do metal para a interface óxido-solução para reagir com as moléculas de água adsorvidas e ânions do soluto, formando uma camada de óxido externa, que ocasionalmente incorpora em si ânions diferentes que não os íons de óxido. A incorporação aniônica ocorre apenas quando os íons metálicos que migraram reagem com os ânions adsorvidos. O filme passivo é majoritariamente amorfo, mas assim que fica mais espesso, pode passar a ser cristalino (SATO,

2011). Enquanto que um filme formado em ar seco é constituído essencialmente por um óxido anidro e pode atingir uma espessura de 3 nm, na presença de água ocorre espessamento adicional do filme uma vez que a hidratação parcial aumenta a condutividade iônica (SHREIR, JARMAN, BURSTEIN, 1994).

O estudo da corrosão é essencialmente o estudo da natureza dos produtos de reação do metal (produtos de corrosão) e da sua influência sobre a taxa de reação. É evidente que o comportamento dos metais e ligas metálicas na maior parte dos ambientes práticos é altamente dependente da solubilidade, estrutura, espessura, aderência, etc, dos compostos sólidos do metal que se formam durante a reação de corrosão. Estes podem ser formados naturalmente pela reação com o meio (durante o processamento do metal e/ou durante a exposição subsequente) ou como um resultado de algum processo de pré-tratamento que é usado para produzir filmes mais espessos ou para modificar a natureza dos filmes existentes. A importância destes produtos de reação sólidos é devido ao fato de que frequentemente formam uma barreira cinética que isola o metal do ambiente e, assim, controla a velocidade da reação. A proteção concedida ao metal irá, é claro, depender das propriedades físicas e químicas descritas acima (SHREIR, JARMAN, BURSTEIN, 1994).

1.4. Medidas eletroquímicas em corrosão

Testes de resistência à corrosão, normalmente visam atender um (ou mais) dos quatro propósitos gerais: (a) classificação da liga para a seleção ou desenvolvimento, (b) análise de falhas, (c) determinação dos efeitos das mudanças nos parâmetros do processo, e (d) previsão das taxas de corrosão (HACK E SCULLY, 2005). A maneira mais simples de medir a taxa de corrosão de um metal é expor a amostra ao meio de ensaio (por exemplo, água do mar) e medir a perda de peso do material, como uma função do tempo. No entanto, alguns processos de corrosão (por exemplo corrosão por pite) ocorrem sem mudanças significativas de massa, tornando-os difíceis de detectar por métodos gravimétricos (MALIK et al., 1992; AUTOLAB, 2011). A principal vantagem dos métodos eletroquímicos de

análise é a oportunidade de investigar os fenômenos de corrosão diretamente na solução de interesse, obter uma grande quantidade de informação sobre a dependência do fenômeno com as variáveis externas num curto espaço de tempo, prever as taxas de corrosão e caracterizar os mecanismos de corrosão (HACK E SCULLY, 2005; AUTOLAB, 2011).

1.4.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto é o potencial de eletrodo gerado quando o metal é imerso no eletrólito sem aplicação de polarização externa. Difere do potencial de equilíbrio termodinâmico devido às reações e fenômenos que podem estar envolvidos no processo corrosivo. Pode também ser chamado de potencial de corrosão, E_{corr} , e é tido como o ponto de intersecção das curvas de polarização parciais associadas com as reações anódica e catódica, ou seja, é o potencial no qual a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal é igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio e/ou da redução do oxigênio.

Na técnica do potencial de circuito aberto mede-se a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo de trabalho gerada espontaneamente em meios corrosivos (LEGAT e DOLECEK, 1995). A técnica é apropriada para o monitoramento da corrosão em sistemas de corrosão livre.

1.4.2. Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão, E_{corr} , ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles

menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante (WOLYNEC, 2003).

a.) Extrapolação de Tafel:

A relação entre densidade de corrente e o potencial de reações no eletrodo anódico e catódico sob controle de transferência de carga é dada pela equação de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left(e^{2,303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{2,303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\eta = E - E_{corr} \quad (\text{Eq. 5})$$

Na equação acima E representa o potencial aplicado e i a densidade de corrente medida. A sobretensão, η , é definida como a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de corrosão E_{corr} . A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e as constantes de Tafel b_a , e b_c podem ser medidos a partir dos dados experimentais. Para grandes sobrepotenciais anódicos ($\eta / b_a \gg 1$) a equação Butler-Volmer simplifica-se para a equação de Tafel para a reação anódica:

$$\eta = -b_a \log(i_{corr}) + b_a \cdot \log(i) \quad (\text{Eq. 6})$$

Analogamente, para grandes sobrepotenciais catódicos ($\eta / b_c \ll -1$), a equação de Tafel para a reação catódica é dada por:

$$\eta = b_c \log(i_{corr}) - b_c \cdot \log|i| \quad (\text{Eq. 7})$$

As equações de Tafel preveem uma linha reta para a variação do logaritmo da densidade de corrente com o potencial. Portanto, as correntes são frequentemente mostradas em gráficos semilogarítmicos conhecidos como curvas de Tafel, como mostrado na figura 5.

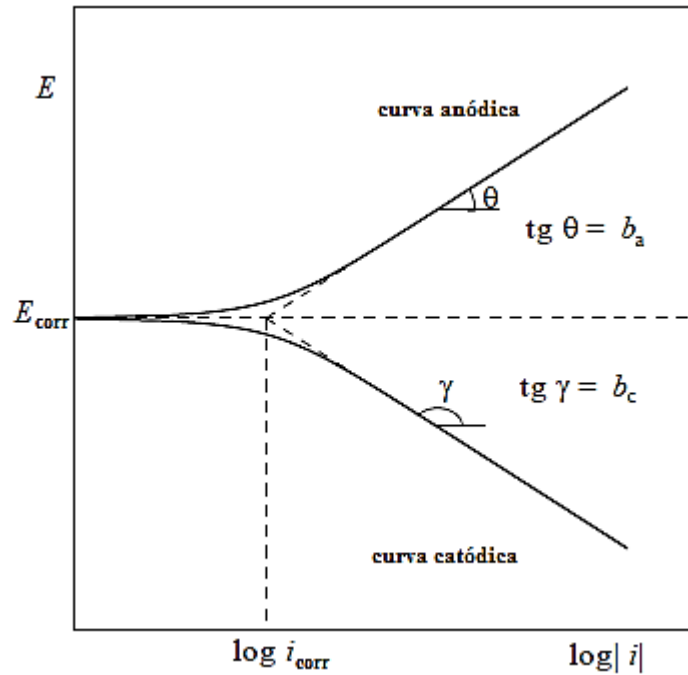


Figura 5. Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama monologarítmico de Tafel.

A taxa de corrosão (T_C) depende da cinética de ambas as reações anódica e catódica. De acordo com a lei de Faraday, há uma relação linear entre a taxa de dissolução do metal ou a taxa de corrosão, T_C , e a corrente de corrosão i_{corr} :

$$T_C = \frac{M}{zF\rho} i_{corr} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde M é a massa atômica do metal, ρ é a densidade, z é o número de carga que indica o número de elétrons trocados na reação de dissolução e F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

Os cálculos para determinação de b_a , b_c , i_{corr} , E_{corr} , resistência à polarização R_p , e T_C foram feitos diretamente no software GPES do próprio potenciostato AUTOLAB. Para os cálculos de taxa de corrosão foi feita a consideração de que na reação de dissolução do metal somente a oxidação do Fe a Fe^{2+} ocorre e, assim, empregou-se os valores $z = 2$, $M = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ e $\rho = 7,8 \text{ kg.dm}^{-3}$, para o aço AISI 1010, e $\rho = 8 \text{ kg.dm}^{-3}$, para o aço AISI 316L.

b.) Voltametria cíclica:

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão apresenta interesse tanto prático como teórico. Medidas de voltametria cíclica são amplamente usadas e úteis quando se deseja comparar a vulnerabilidade à corrosão localizada de várias ligas em um determinado ambiente ou para a comparação da agressividade relativa de diferentes meios a uma determinada liga. Comumente estas curvas de polarização anódicas são varridas, com uma velocidade padrão, a partir de um valor pequeno de potencial, como por exemplo o E_{corr} , e seguem em sentido anódico até um certo potencial ou uma certa densidade de corrente pré-estabelecida. Ao atingir este valor programado, ocorre a inversão no sentido de varredura, que passa a ser na direção inversa, e essa continua até que a curva reversa intercepte a curva inicial ou até que se alcance o E_{corr} (ASTM G61 -86, 2009).

Na figura 6 é dada uma representação esquemática de uma curva típica de polarização anódica para metais espontaneamente passivados, o que significa que uma película de proteção passiva está presente na superfície do metal no potencial de corrosão. A densidade de corrente é inicialmente bastante pequena e varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite (E_{pit}), observa-se um aumento brusco no valor da densidade de corrente e é quando ocorre a ruptura do filme passivo e o crescimento de pites estáveis. Na varredura reversa, ocorre a repassivação do metal no momento em que a curva reversa intercepta a curva inicial, no potencial de repassivação, E_{rep} . Isto é, a densidade de corrente diminui a níveis baixos relativos à dissolução passiva. Os valores de E_{pit} e E_{rep} são habitualmente usados para avaliação qualitativa; quanto mais nobres (mais altos) são estes valores, melhor é a resistência de uma liga à corrosão localizada.

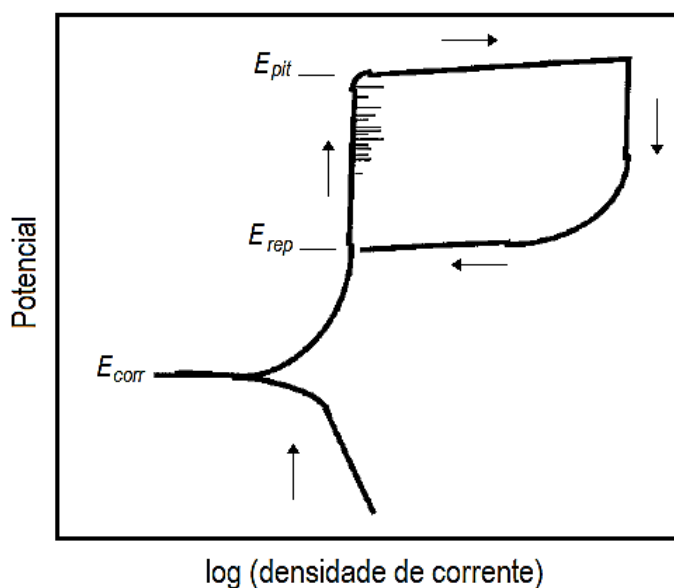


Figura 6. Representação esquemática de uma curva de polarização mostrando o potencial de pite E_{pit} , o potencial de repassivação E_{rep} e o potencial de corrosão E_{corr} (LECKIE e UHLIG, 1966).

1.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma ampla variedade de sistemas eletroquímicos e para determinar a contribuição do eletrodo ou processos eletrolíticos nesses sistemas (LAI, 2007).

Nesta técnica, tipicamente uma perturbação de potencial sinusoidal de pequena amplitude é aplicado ao eletrodo de trabalho a um número de frequências discretas, ω . Em cada uma dessas frequências, a corrente resultante irá exibir uma resposta sinusoidal que estará fora de fase em uma certa quantidade (Φ) com o sinal de potencial aplicado e terá uma amplitude de corrente que é inversamente proporcional à impedância da interface, figura 7. A impedância eletroquímica, $Z(\omega)$, é o fator de proporcionalidade dependente da frequência que atua como uma função de transferência pelo estabelecimento de uma relação entre o sinal de voltagem de excitação e a resposta de corrente do sistema (HACK E SCULLY, 2005).

$$Z(\omega) = V(\omega)/i(\omega) \quad (\text{Eq. 9})$$

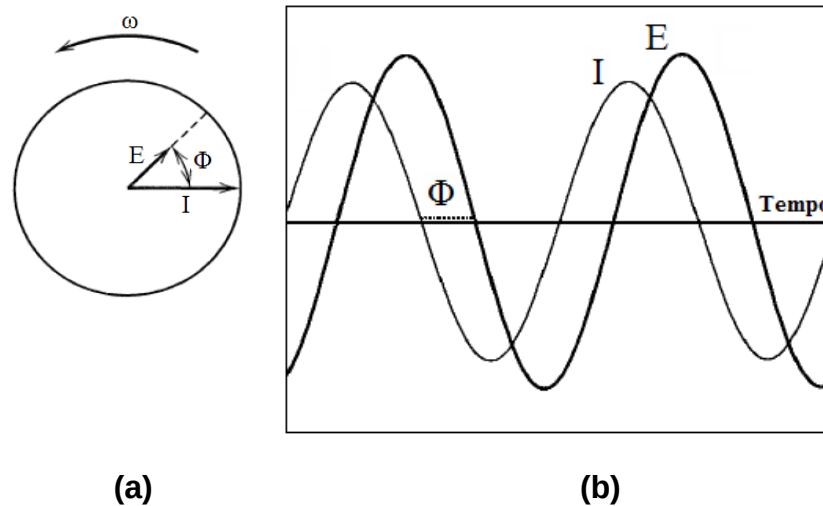


Figura 7. (a) Diagrama de fasores que relaciona o sinal da corrente alternada com a frequência ω . (b) Curvas da corrente (I) e potencial (E) em função do tempo e a defasagem (Φ) entre elas.

Quando uma onda senoidal é usada como perturbação, a relação entre a corrente e o potencial aplicado pode ser caracterizada pela razão entre as amplitudes do potencial e da corrente e o deslocamento de fase entre os vetores de rotação, que representam o potencial e a corrente instantâneos. Estas duas quantidades são o módulo e o ângulo de fase do vetor (um número complexo) representando a impedância. Em termos matemáticos, a impedância é uma função de transferência relacionando (a transformada de Laplace de) uma resposta (por exemplo, corrente) para (a transformada de Laplace de) uma perturbação (por exemplo, tensão). A função de transferência só pode tornar-se uma impedância, quando as quatro condições seguintes forem atendidas (SILVERMAN, 2011):

- ✓ *Causalidade*: A resposta do sistema deve ser resultado somente da perturbação aplicada.
- ✓ *Linearidade*: A relação entre a perturbação e resposta é independente da magnitude da perturbação.

- ✓ *Estabilidade*: O sistema retorna para o estado inicial depois que a perturbação é removida.
- ✓ *Valores finitos*: A função transferência (impedância) deve ser finita quando a frequência se aproxima tanto de 0 como de ∞ e ser contínua e com valores finitos em todas as frequências intermediárias.

Um espectro de impedância consiste em um conjunto de medidas em muitas frequências. O espectro consiste numa representação complexa ortogonal em que os termos real (Z') e imaginário (Z'') da impedância são plotados em função de log frequência, ou na representação polar equivalente, em que log magnitude da impedância ($\log |Z|$) e ângulo de fase são plotados em função de log frequência ($\log$ frequência em Hz) (HUEBNER e DILLENBURG, 1995).

Três projeções de impedância são particularmente úteis para facilitar a interpretação do espectro. O diagrama de Nyquist é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde a abscissa (Z') é a parte real (termos resistivos) e a ordenada ($-Z''$) é a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os diagramas de Bode representam o log do módulo da impedância (Bode de magnitude) ou o ângulo de fase (Bode do ângulo de fase) em função do log da frequência.

Um dos aspectos mais atraentes de espectroscopia de impedância é a ligação direta que existe frequentemente entre o comportamento de um sistema real e de um modelo de circuito idealizado consistindo de componentes elétricos discretos, o que torna a técnica mais adequada para estudos de laboratório. (LAI, 2007; MONTEMOR, SIMÕES e FERREIRA, 2003). Um processo corrosivo envolve vários processos físicos simultâneos; portanto, o seu circuito equivalente é composto por diversos elementos de circuito. No entanto, os elementos do circuito também podem variar de um caso para outro na forma como eles estão interligados. Dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma ampla gama de frequências (kHz a mHz) geram configurações típicas de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante (RIBEIRO et al., 2011). Na figura 8 é possível ver alguns exemplos de circuito equivalente da função da impedância apresentada como diagrama de Bode de magnitude e diagrama de Nyquist.

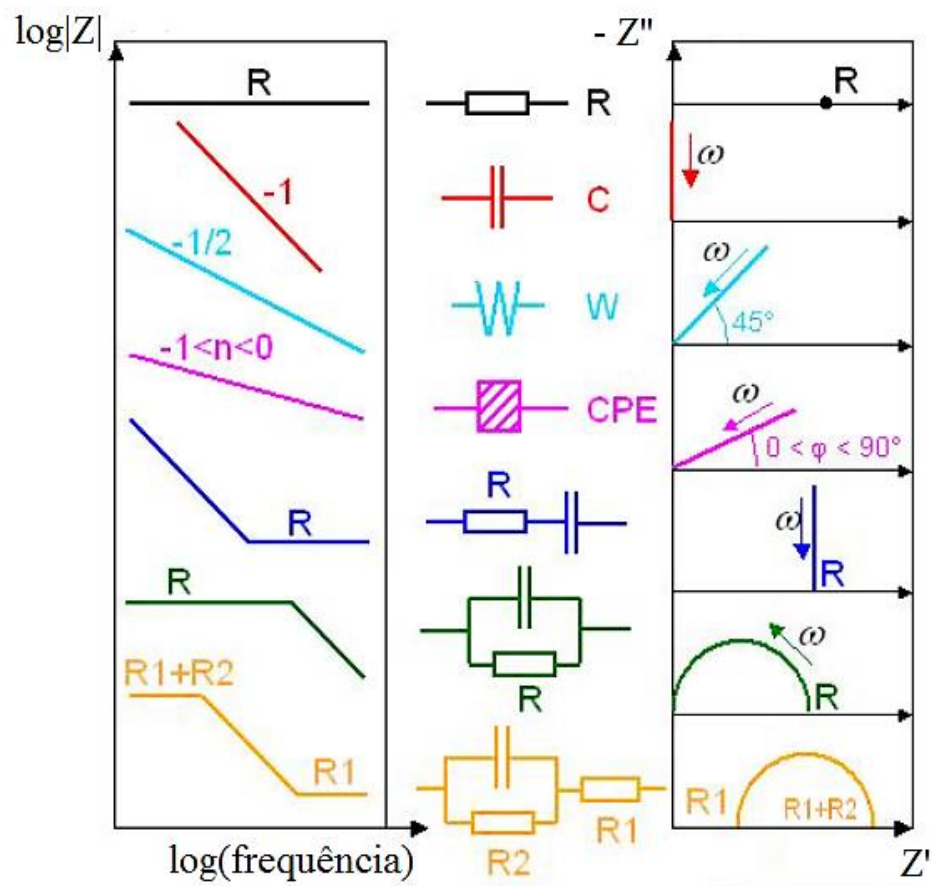


Figura 8. Representação de elementos do circuito nos diagramas de Bode ou Nyquist (AHAMER, 2014).

2. OBJETIVO

Caracterização eletroquímica da corrosão provocada por soluções contendo íons cloreto ou ácido naftênico ciclopentanóico em aço inoxidável AISI 316L e aço carbono AISI 1010 com auxílio das técnicas de polarização potenciodinâmica próximas do potencial de corrosão (extrapolação de Tafel), voltametria cíclica (VC) varrendo potenciais afastados do potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e monitoramento da variação do potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo. Caracterizar a topografia e os filmes formados sobre os eletrodos com auxílio de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (MFA).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Quantificação de Cloreto na Água de Produção

Foi feita a análise do teor de íons cloreto em amostras de água de produção com o cromatógrafo de íons Metrohm Pensalab no laboratório parceiro, Laboratório de Águas do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP). A água de produção que foi analisada é a água livre que surge do rompimento da emulsão óleo/água. As amostras de água foram retiradas pela decantação de diversas amostras de óleo coletadas de poços da bacia petrolífera do Espírito Santo. Nove amostras foram analisadas. As análises por cromatografia de íons revelaram um teor de cloreto em torno de 70.000 a 80.000 ppm na água de produção. A tabela 1 traz os valores encontrados para as nove amostras analisadas. Com base nesses valores, foi determinado o intervalo de estudo das soluções de cloreto de 1,2 a 2,8 mol.L⁻¹.

Tabela 1. Dados da análise de teor de cloreto da água de produção por cromatografia de íons.

Amostra	Teor de Cloreto (ppm)	Concentração de cloreto (mol.L ⁻¹)
AM 3546	71898,166	2,028
AM 3526	78489,755	2,214
AM 3480	77661,187	2,191
AM 3443	74744,905	2,108
AM 3404	76998,665	2,172
AM 3500	79588,15	2,245
AM 3466	76590,162	2,160
AM 3441	79252,052	2,235
AM 3420	72718,362	2,051

3.2. Materiais e soluções

Eletrodos de trabalho foram confeccionados com aço inoxidável austenítico AISI 316L e aço carbono AISI 1010 de grau comercial cujas composições são dadas na tabela 2.

Tabela 2. Composição química (em peso %) dos aços comerciais utilizados.

Aço inoxidável AISI 316L												
C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Cu	N	Al	Co	Fe
0,026	16,70	10,20	2,06	1,52	0,039	0,025	0,36	0,45	0,056	0,005	0,20	balanço
Aço carbono AISI 1010												
C	Mn	P	S	Si	Fe							
0,13	0,53	0,031	0,013	0,13	balanço							

Os aços na forma de tarugo de 3/8" (0,953 mm) foram seccionados em cilindros de aproximadamente 0,5 cm de comprimento, enrolados com um fio condutor rígido de 1,5 mm² e revestidos com resina epóxi, permitindo que somente uma área de secção transversal circular (0,71 cm²) ficasse exposta à solução de ensaio. As etapas de confecção dos eletrodos de trabalho de aço são mostradas na figura 9.

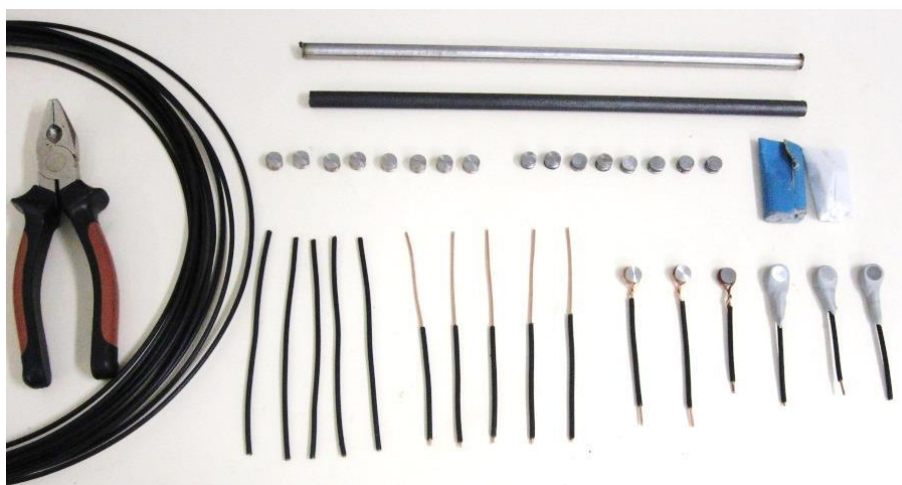


Figura 9. Fotografia mostrando na sequência as etapas para confecção dos eletrodos de trabalho de aço.

Antes de cada experiência, os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas d'água de, sequencialmente, 400, 600, 1200 e 2000, desgordurados com detergente neutro, enxaguados com água destilada e secos em fluxo de ar quente.

Foram avaliadas soluções de cloreto de sódio nas concentrações de 1,2; 1,6; 2,0; 2,4 e 2,8 mol.L⁻¹. A solução teste de ácido naftênico ciclopentanóico com 5 mmol.L⁻¹ (ACP), foi analisada em presença de 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (SS) atuando como eletrólito suporte (ACP + SS). A adição de eletrólito suporte foi necessária por se tratar de um ácido orgânico fraco de baixa condutividade. Para todas as medidas, a solução de sulfato de sódio de 0,5 mol.L⁻¹ (SS) foi analisada como branco. Os valores de condutividade elétrica e pH das soluções são dados na tabela 3.

Tabela 3. Valores de condutividade elétrica e pH das soluções utilizadas.

Solução	Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	pH (25 °C)
Ác. Ciclopentanóico 5 mmol.L ⁻¹ (ACP)	0,07665	----
Sulfato de sódio 0,5 mol.L ⁻¹ (SS)	28,41	9,64
Ác. Ciclopentanóico + Sulfato de sódio (ACP + SS)	28,66	4,46

A inibição da corrosão naftênica pelo inibidor otimizado composto de monoetanolamina e trietanolamina na razão de 1:7 em volume (MEA–TEA 1:7) foi avaliada. MEA-TEA 1:7 foi solubilizado na solução aquosa de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) nas concentrações de 0,1% e 1% v/v.

O potencial do eletrodo de trabalho foi referenciado em relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Uma placa de platina (1,8 x 2,0 cm²) foi usada como contra eletrodo. O arranjo da célula eletroquímica é mostrado na figura 10.

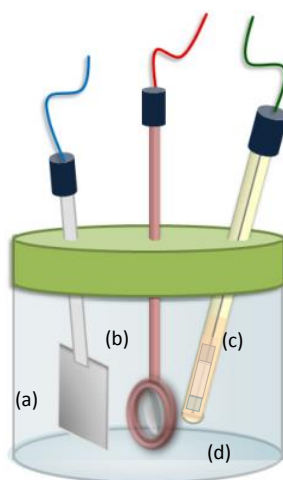


Figura 10. Diagrama esquemático da célula eletroquímica: (a) Pt como contra eletrodo, (b) aços AISI 316L ou AISI 1010 como eletrodo de trabalho, (c) eletrodo de referência de calomelano saturado, (d) solução eletrolítica.

3.3. Medidas eletroquímicas

Os estudos de potencial de circuito aberto (PCA) foram conduzidos monitorando o potencial do sistema eletroquímico sem a aplicação de um sinal externo durante 24 horas.

Medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , com os potenciais inicial e final correspondentes a -250 e +250 mV vs PCA, respectivamente. As extrapolações das curvas de Tafel foram realizadas no software *General Purpose Electrochemical System* (GPES) do potenciostato/galvanostato AUTOLAB.

Medidas de Voltametria Cíclica (VC) foram registradas avançando em sentido anódico a partir de -0,9 V até um potencial de vértice superior de 0,1 V, e depois uma varredura inversa, retornando em sentido catódico, até -0,9 V no caso do aço AISI 1010. Nas varreduras com aço AISI 316L, os potenciais de partida e vértice superior foram respectivamente -0,34 V e 0,8 V. A taxa de varredura foi estabelecida em 1 mV.s^{-1} para todos os ensaios após ter sido avaliado o efeito da velocidade de 1, 10 e 50 mV.s^{-1} sobre os resultados.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com variação de frequência de 10 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV do PCA, foram feitas após PCA. Os dados de EIE foram analisados pelo ajuste a um modelo de circuito equivalente por meio do software ZVIEW versão 3.3 (Derek Johnson, Scribner Associates, INC).

Manteve-se o sistema sempre, antes de cada teste de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, em potencial de circuito aberto por 24 horas a fim de se alcançar o estado estacionário. Todos os testes foram realizados em soluções aquosas expostas ao ar, à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$), sob condição de estagnação. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em um potenciostato/galvanostato Metrohm

Autolab PGSTAT 302N equipado com modulo FRA (*Frequency Response Analyser*) de impedância.

3.4. Preparação das amostras para caracterização da superfície

Após os ensaios de VC realizados em solução de cloreto $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ no aço AISI 316L com velocidades de varredura de 1, 10 e 50 mV.s^{-1} , um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu/SX-550, do Laboratório de Plasma Térmico (LPT) DFIS/UFES, foi usado para a observação da morfologia do produto de corrosão sobre a superfície dos espécimes.

Uma câmera fotográfica digital Samsung de 8 megapixels na função macro foi utilizada para registrar o estado das superfícies dos eletrodos de aço AISI 316L após os testes de VC quando se variou a concentração de Cl^- entre 1,2 a $2,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Foram preparadas para caracterização morfológica e estrutural amostras dos aços AISI 1010 e AISI 316L submetidas ao teste de PCA por 24 horas em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS). Espécimes dos aços após o polimento foram analisados como brancos. As amostras foram removidas das soluções teste, lavadas com água destilada, secas em fluxo de ar quente e colocadas em atmosfera inerte de argônio. As amostras foram analisadas por espectroscopia de Raman e microscopia de força atômica (MFA) imediatamente após terem sido preparadas. A composição e topografia da superfície dos eletrodos foi determinada pelo sistema de imageamento micro espectroscópico cofocal Raman equipado com MFA Alpha 300R (WITec GmbH, Ulm, Alemanha). Para medições de MFA, as imagens topográficas foram feitas no modo sem contato, com pontas cantilever de Si_3N_4 , constante nominal de 42 Nm^{-1} ; frequência de ressonância de 285 kHz, taxas de varredura de 0,3–1,0 Hz e tamanho de varredura de 2500–10.000 nm. A excitação Raman foi realizada com um laser de 532 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a organização e o entendimento, a parte de resultados e discussão foi dividida em duas partes de acordo com o eletrólito estudado: corrosão por cloreto e corrosão naftênica. Essas partes, por sua vez, foram divididas em outros subitens de acordo com as técnicas empregadas para caracterização da corrosão.

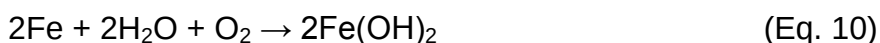
4.1 Avaliação da corrosão por cloreto nos aços AISI 1010 e AISI 316L

4.1.1 Medidas do Potencial de Circuito Aberto com o tempo

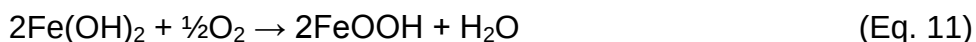
Foi feito o monitoramento do PCA com o tempo por 24 horas para o aço AISI 1010, figura 11, e para o aço AISI 316L, figura 12, em soluções de cloreto de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹.

No caso do aço AISI 1010 (fig.11) observa-se para todas as concentrações de cloreto que o potencial decresce rapidamente em ~100 mV na primeira hora de monitoramento. Nas horas seguintes, o potencial decresce lentamente em ~40 mV até que, depois de 18 horas, o potencial tende a um valor constante, isto é, atinge potencial estacionário. O mecanismo da corrosão que ocorre durante o PCA pode ser comparado ao descrito no experimento da gota salina (SCULLY, 1975), no qual uma gota de solução de 3% NaCl (~0,6 mol.L⁻¹) é colocada em contato com uma superfície de ferro.

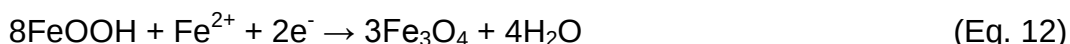
Ocorre dissolução do ferro desde o início da imersão, conforme reação dada pela equação 10:



Conforme o tempo de exposição avança, tem-se a formação de precipitado marrom, mais conhecido como ferrugem, que possui uma composição complexa, porém é basicamente constituído por compostos da forma FeOOH e Fe_3O_4 . A formação do primeiro composto ocorre por uma reação não eletroquímica do tipo:



enquanto o segundo seria formado a partir do primeiro por uma reação eletroquímica catódica do tipo:



Conforme as reações se processam cria-se, então, condições favoráveis à formação de uma película aderente de óxido na superfície do metal que o passiva e leva ao estado estacionário.

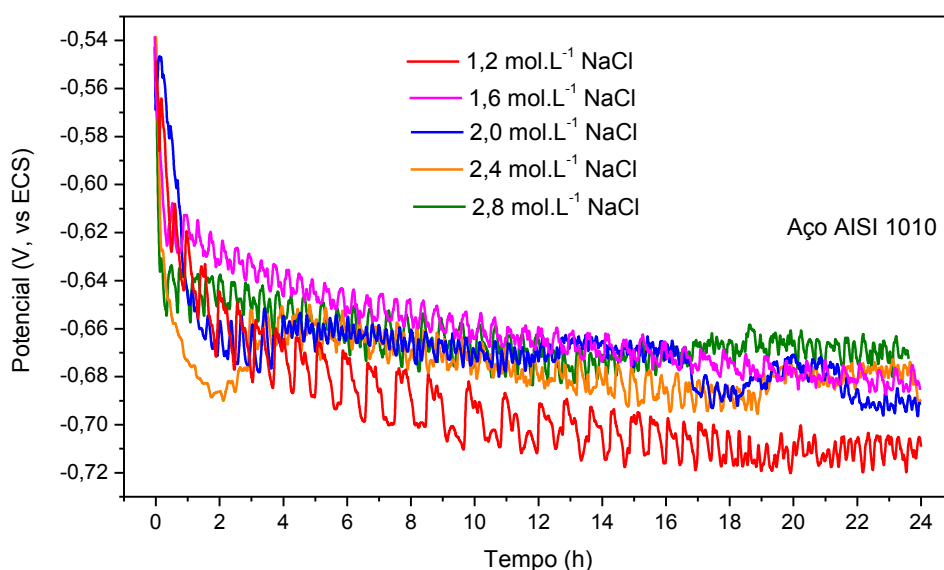
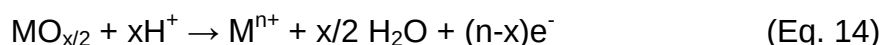


Figura 11. Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 1010 imerso em soluções aquosas de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹ de cloreto de sódio a 25 °C.

Para o aço AISI 316L (fig. 12), no início do cronopotenciograma, nos primeiros minutos de imersão, ocorre um transiente de potencial devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Em seguida, o potencial torna-se mais positivo devido ao crescimento de um filme anódico sobre a superfície do metal. Nessa etapa, a velocidade da reação de crescimento do filme anódico (equação 13) é maior do que

a velocidade da reação de dissolução do filme anódico (equação 14) (MACDONALD, 1992). Verifica-se que ocorrem oscilações no potencial provocadas por sucessivos crescimento e rupturas do filme. Após 21h de monitoramento, o potencial tende a um valor constante, isto significa que o sistema tende ao estado estacionário. No estado estacionário a velocidade de crescimento é igual à velocidade de dissolução do filme anódico (VETTER, 1971).



O potencial na interface filme/solução depende do pH. A teoria da dupla camada elétrica pode explicar como o pH influencia no efeito danoso do cloreto. Quando um metal (ou liga) passivo, como o aço inoxidável, entra em contato com uma solução aquosa, a superfície interage ativamente com H^+ ou OH^- da solução resultando na dissolução ou na formação de um filme passivo. A superfície externa do filme passivo é coberto com H^+ e/ou OH^- , e os processos de formação e dissolução do filme são regidos pelo valor do pH da solução. (HA e KWON, 2012).

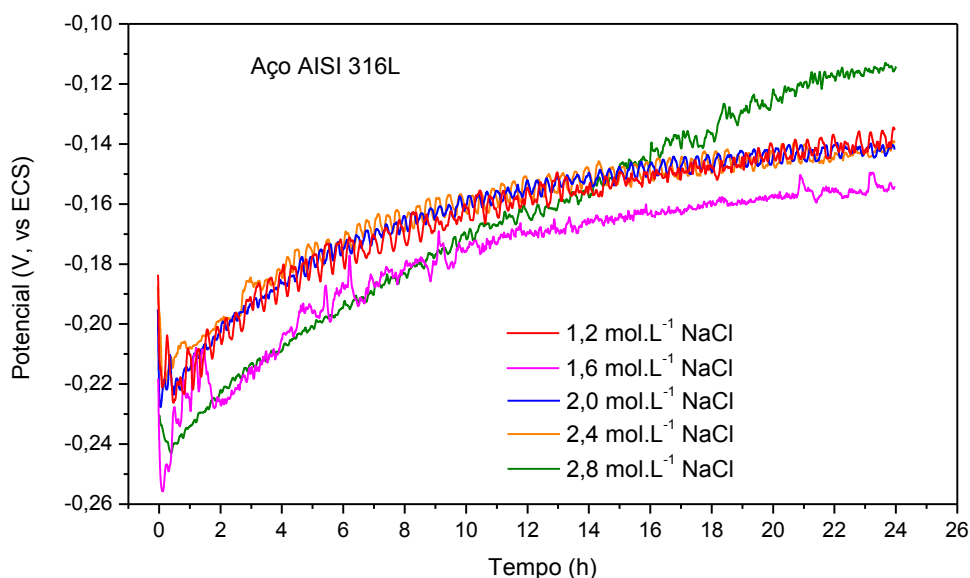


Figura 12. Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 316L imerso em soluções aquosas de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹ de cloreto de sódio a 25 °C.

4.1.2 Análise da corrosão por voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura

Primeiramente, para verificar o efeito da velocidade de varredura sobre o formato da curva de polarização anódica e sobre a intensidade da corrosão provocada na superfície do aço, foram realizadas VC para o aço AISI 316L em solução de NaCl 2,0 mol.L⁻¹ nas velocidades de 1, 10 e 50 mV.s⁻¹ (fig. 13) e os espécimes de aço após cada teste foram analisados por MEV (fig. 14).

Pelas curvas de VC na figura 13 é possível verificar que velocidades de varredura maiores deslocam E_{pit} e E_{rep} para valores mais positivos, como mostrado na tabela 4. Portanto, a fim de comparação, sistemas em estudo devem ser avaliados com a mesma velocidade de varredura. Adicionalmente, velocidades menores fornecem uma curva melhor definida, o que favorece a identificação dos E_{pit} e E_{rep} .

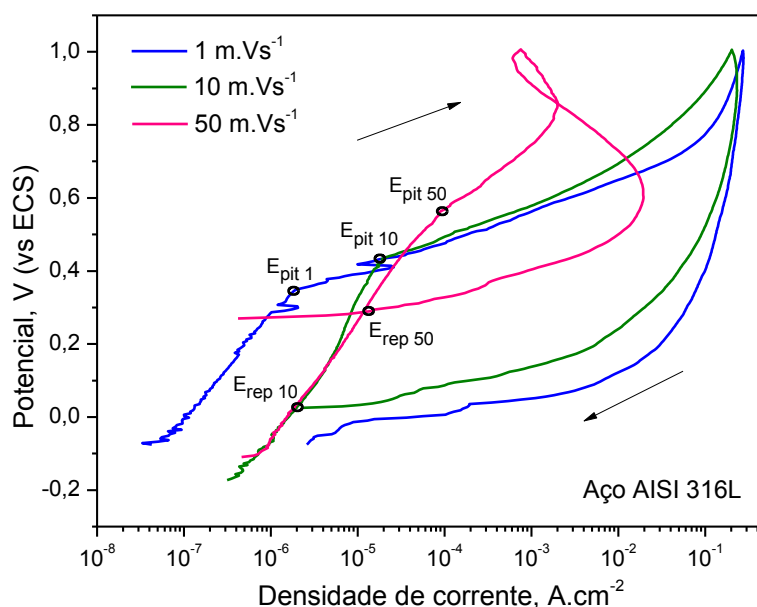


Figura 13. Voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 1 mV.s⁻¹, 10 mV.s⁻¹ e 50 mV.s⁻¹ para o aço AISI 316L em solução de NaCl 2,0 mol.L⁻¹.

Tabela 4. Dados de E_{pit} e E_{rep} obtidos dos voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 1 mV.s^{-1} , 10 mV.s^{-1} e 50 mV.s^{-1} para o aço AISI 316L em solução de NaCl 2,0 mol.L^{-1} .

Velocidade de varredura (mV.s^{-1})	E_{pit} (V)	E_{rep} (V)
1	$E_{\text{pit } 1} = 0,34$	$E_{\text{rep } 1} < -0,1$
10	$E_{\text{pit } 10} = 0,43$	$E_{\text{rep } 10} = 0,02$
50	$E_{\text{pit } 50} = 0,56$	$E_{\text{rep } 50} = 0,29$

Na figura 14 são mostradas as micrografias com ampliação de 100x e de 2000x (da região indicada) das amostras de aço AISI 316L após as VC em NaCl 2,0 mol.L^{-1} realizadas com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} (fig. 14a), 10 mV.s^{-1} (fig. 14b) e 50 mV.s^{-1} (fig. 14c). Observa-se que a corrosão por pites foi progressivamente mais expressiva com a diminuição da taxa de varredura, isto porque o sistema ficou por mais tempo sobre o efeito de polarização externa e, portanto, a carga anódica total que passou pelo sistema durante a medida aumentou. São observadas regiões vizinhas aos pites sem qualquer alteração morfológica. Para amostras com velocidades de varredura mais lentas, visualiza-se a coalescência de pontos de corrosão levando a grandes cavidades na superfície.

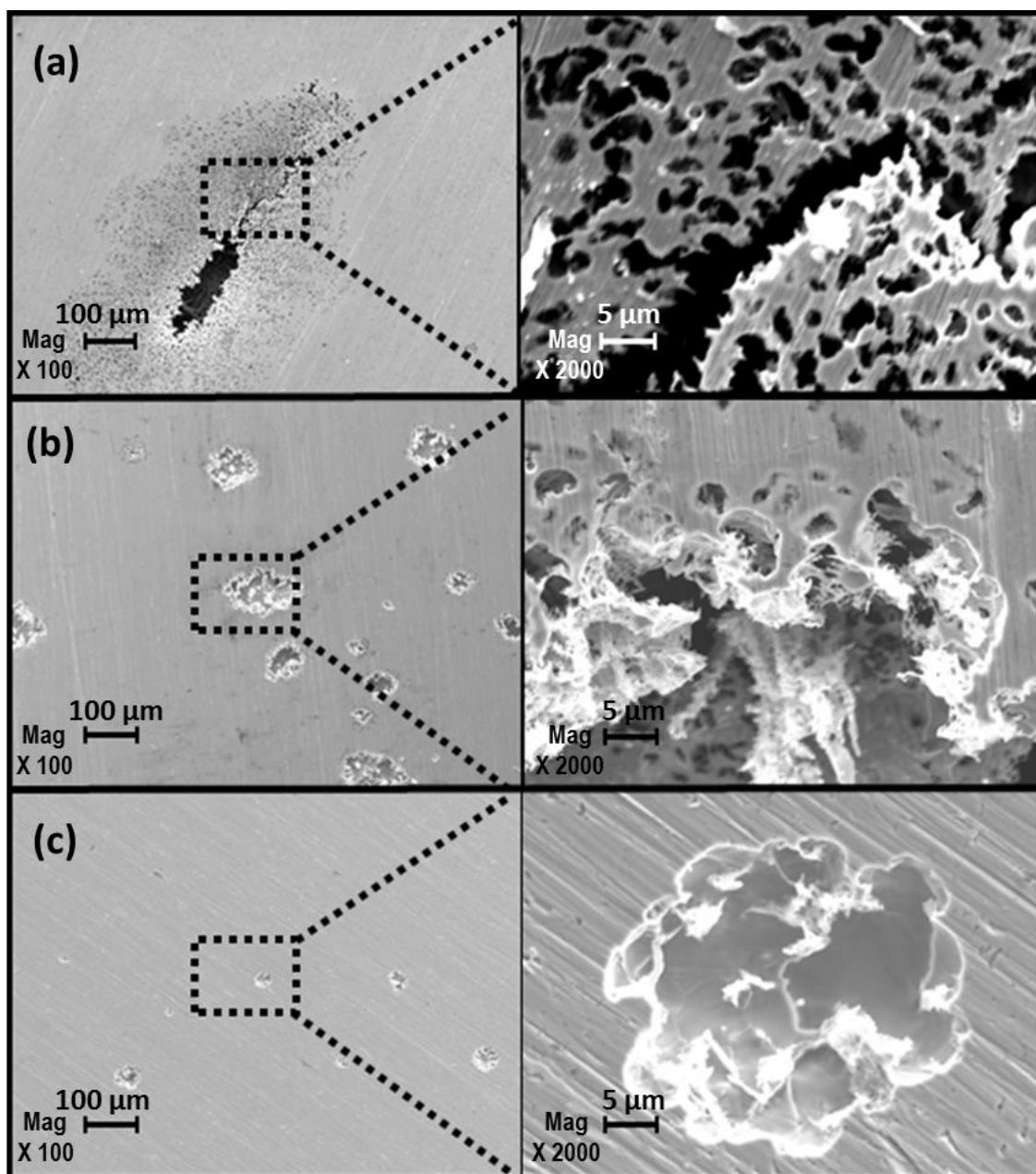


Figura 14. Imagens de MEV do aço AISI 316L após VC em NaCl 2,0 mol.L⁻¹ com velocidade de varredura de: (a) 1 mV.s⁻¹, (b) 10 mV.s⁻¹ e (c) 50 mV.s⁻¹ em ampliação de 100x e de 2000x.

Foram determinadas as curvas experimentais de voltametria cíclica (VC) para o aço AISI 316L (figura 15) e para o aço AISI 1010 (figura 17) em soluções de cloreto de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Nas figuras 15 e 17 são mostrados os dados das voltametrias cíclicas plotados em (a) como potencial em função do log(densidade de corrente) como estipula a norma ASTM (ASTM G61 -86, 2009) para avaliação da susceptibilidade de ligas a base de ferro, níquel ou cobre à

corrosão localizada; e em (b) são plotados no formato convencional de VC, tendo a densidade de corrente em função do potencial.

Para o aço AISI 316L, uma ampla faixa de passividade pode ser vista nas soluções de NaCl, em aproximadamente -0,3 V a 0,4 V. Adicionalmente, nesta faixa de potenciais as curvas das diferentes concentrações de cloreto não se distinguem e praticamente se sobrepõem, indicando que o aumento de íons cloreto não altera os processos catódicos e anódicos perto do E_{corr} . O aumento do potencial na faixa de passividade não leva à ruptura do filme passivo e promoção da corrosão, produz apenas uma mudança na densidade de elétrons na superfície do eletrodo e, simultaneamente, a uma modificação da distribuição dos íons na solução para manter o balanço das cargas na interface (BANICA, 2012). A densidade de corrente permanece em níveis muito baixos na região passiva (10^{-8} a 10^{-5} A.cm⁻²) e só aumenta em potenciais muito positivos quando a evolução de oxigênio e a formação de pites estáveis tornam-se possíveis.

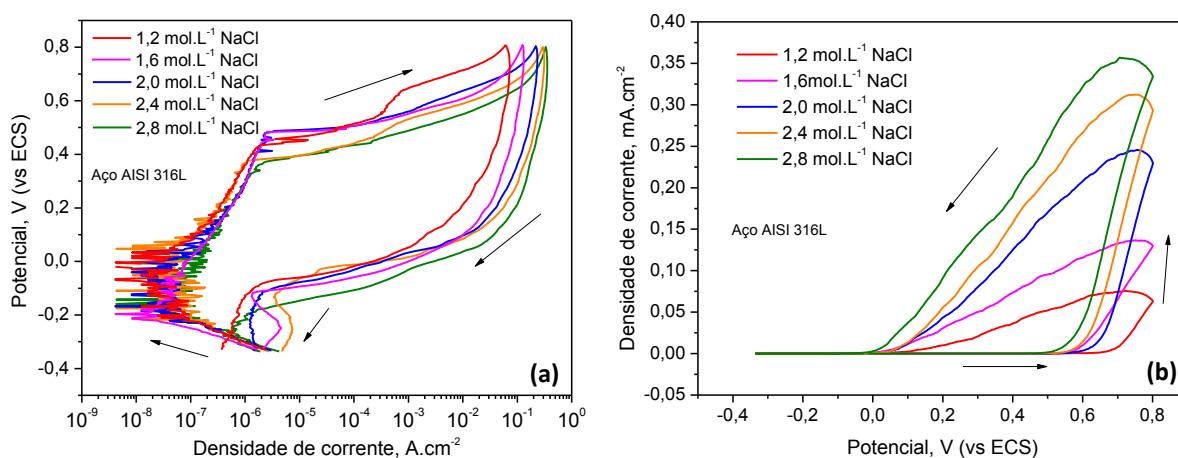


Figura 15. Voltamogramas cíclicos para o aço AISI 316L nas soluções de Cl⁻ de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹ plotados em (a) como potencial em função do log(densidade de corrente) e em (b) são plotados no formato convencional de VC, tendo a densidade de corrente em função do potencial.

O valor de E_{pit} tende a diminuir com o aumento de [Cl⁻] (fig. 15a). Para um potencial qualquer acima de E_{pit} , a densidade de corrente associada a este potencial arbitrário é maior com o aumento da concentração de Cl⁻ (fig.15b). A quantidade de carga anódica (Q_{+}) que passa pelo sistema durante a VC também aumentou com o aumento de [Cl⁻], o que indica maior extensão das reações de oxidação com o

aumento de concentração de Cl^- . A quantidade de carga anódica corresponde à área sob o gráfico de $E \times i$ da curva anódica, ou ainda, de outra forma, é a integral da corrente em relação ao tempo, $Q = \int i \, dt$ e foi calculada automaticamente pelo software GPES do AUTOLAB. A relação da $[\text{Cl}^-]$ com a quantidade de carga anódica total que passou pelo sistema e com a variação da massa após o ensaio é mostrada na tabela 5.

Tabela 5. Dados da quantidade de E_{pit} , carga anódica e variação da massa dos eletrodos de aço AISI 316L após VC a 1 mV.s^{-1} em várias concentrações de Cl^- .

Concentração de NaCl (mol.L^{-1})	E_{pit} (V)	Carga anódica Q^+ (C)	Variação da massa/ Área (mg.cm^{-2})
1,2	0,45	2,40 E+01	- 2,11
1,6	0,47	5,09 E+01	- 2,25
2,0	0,47	8,41 E+01	- 26,90
2,4	0,37	1,11 E+02	- 35,07
2,8	0,36	1,41 E+02	- 35,77

Em concordância com o que foi discutido, a inspeção visual das amostras de aço AISI 316L após os teste de VC a 1 mV.s^{-1} mostram a intensificação dos danos por corrosão na superfície do aço com o aumento da concentração de cloreto como pode ser visto nas fotografias da figura 16; o tamanho e a densidade de pites aumentaram.

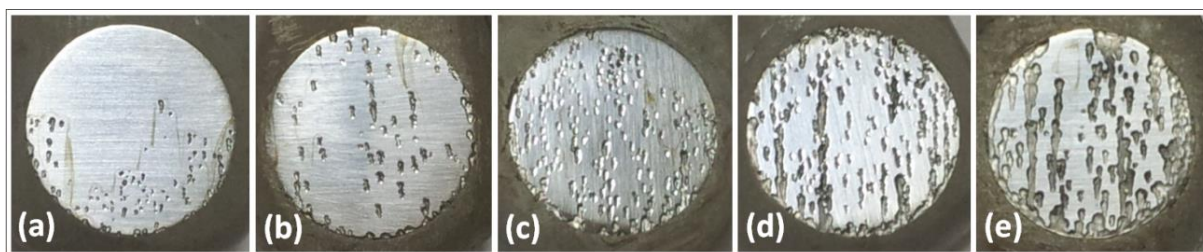


Figura 16. Fotografias dos eletrodos de aço inoxidável AISI 316L (~1 cm de diâmetro) após ensaios de voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em diferentes concentrações de NaCl: (a) $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $2,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $2,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ao contrário do que acontece com o aço inoxidável, o aço carbono AISI 1010 não possui uma faixa de potenciais de passividade nas soluções de NaCl. Somente em potenciais muito próximos do E_{corr} a corrente está a níveis de passividade (10^{-6} a 10^{-5} A.cm⁻²), como pode ser visto na figura 17a. Também não se observa o aumento brusco na densidade de corrente que caracteriza a formação de pites estáveis no E_{pit} , como ocorre no aço AISI 316L. Conforme o potencial avança em sentido anódico, mesmo para pequenos sobrepotenciais, a densidade de corrente aumenta continuamente. Em potenciais mais anódicos, observa-se que a densidade de corrente associada a um potencial arbitrário é maior com o aumento da concentração de Cl⁻ (fig.17b).

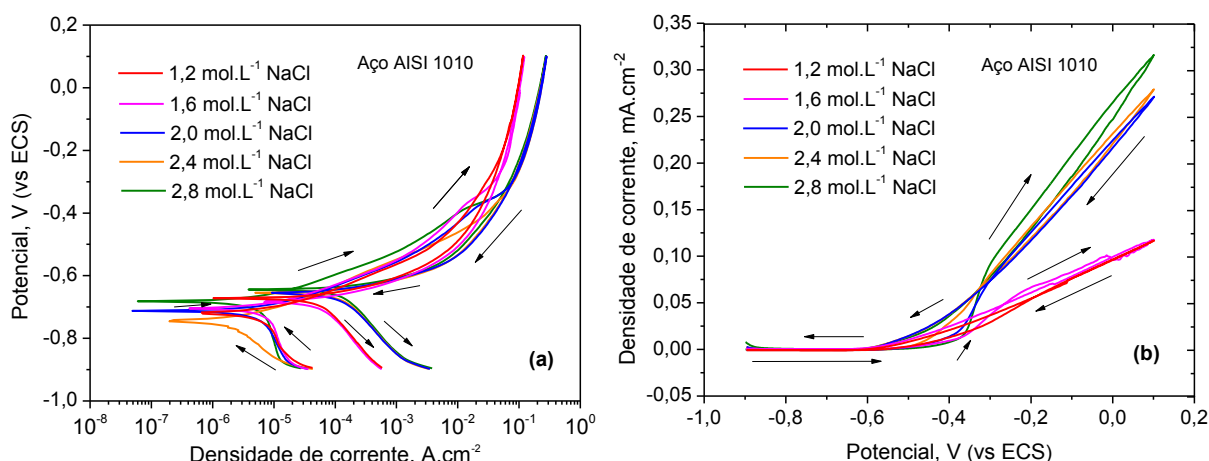


Figura 17. Voltamogramas cíclicos para o aço AISI 1010 nas soluções de Cl⁻ de 1,2 – 2,8 mol.L⁻¹ plotados em (a) como potencial em função do log(densidade de corrente) e em (b) são plotados no formato convencional de VC, tendo a densidade de corrente em função do potencial.

A quantidade de carga anódica (Q^+) que passa pelo sistema durante a VC também aumentou com o aumento de [Cl⁻]. Também foi observada a intensificação da corrosão com o aumento do teor de cloreto. A relação da variação da massa do eletrodo com a [Cl⁻] mostrada na tabela 6 confirma isto.

Tabela 6. Dados da quantidade de carga anódica e variação da massa dos eletrodos de aço AISI 1010 após VC a 1 mV.s^{-1} em várias concentrações de Cl^- .

Concentração de NaCl (mol.L^{-1})	Carga anódica Q+ (C)	Variação da massa/ Área (mg.cm^{-2})
1,2	4,932 E+01	- 6,20
1,6	5,168 E+01	- 13,80
2,0	1,080 E+02	- 36,06
2,4	1,120 E+02	- 37,61
2,8	1,213 E+02	- 48,87

A corrosão nas amostras de aço carbono AISI 1010 se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura, como pode ser visto nas fotografias da figura 18. Pela simples inspeção visual das amostras não é possível relacionar a intensidade dos danos por corrosão na superfície do aço com o a concentração de cloreto.

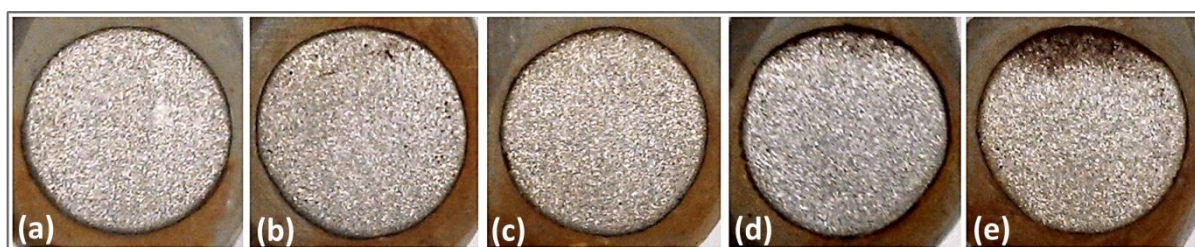


Figura 18. Fotografias dos eletrodos de aço carbono AISI 1010 (~1 cm de diâmetro) após ensaios de voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em diferentes concentrações de NaCl: (a) $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $2,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $2,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2 Avaliação da corrosão por ácido naftênico ciclopentanóico nos aços AISI 1010 e AISI 316L

4.2.1 Medidas do Potencial de Circuito Aberto com o tempo

Na figura 19 é mostrada a variação do potencial com o tempo para o aço AISI 1010 imerso em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS). Como pode ser visualizado na figura 19, nos trinta minutos iniciais de imersão do aço AISI 1010 na solução contendo apenas sulfato de sódio, o potencial decresce passando de -0.55 V a -0.63 V. A seguir, o potencial decresce gradualmente de -0.63 V a -0.77 V até atingir 21 h. Nesse período, a velocidade de dissolução do filme anódico é maior do que sua velocidade de formação sobre o metal. Verifica-se que ocorrem oscilações no potencial provocadas por sucessivos crescimento e rupturas do filme. Após 21 horas de imersão o potencial se estabiliza em -0.77 V e o sistema atinge o estado estacionário. No estado estacionário, a velocidade de formação é igual à velocidade de dissolução do filme anódico (VETTER, 1971). Na solução com ácido naftênico, verifica-se um aumento de 10 mV nas primeiras 4 horas e a seguir, o potencial atinge um valor constante durante o tempo restante do monitoramento, isto é, o sistema atinge o estado estacionário.

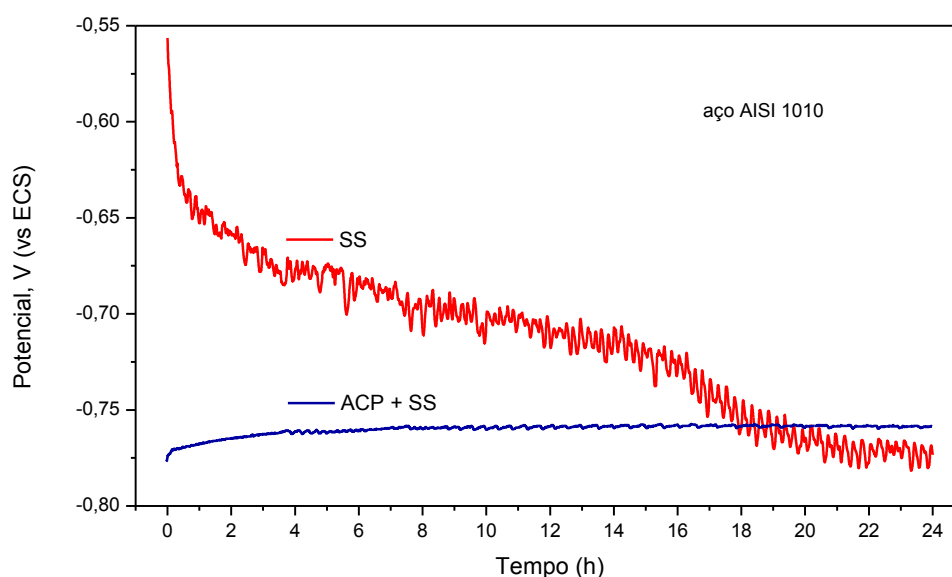


Figura 19. Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 1010 imerso em soluções aquosas de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) a 25°C.

Na figura 20 está representada a dependência do potencial com o tempo para o aço AISI 316L imerso em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS). Para ambas as soluções, verifica-se um aumento do potencial até atingir o tempo de 21 horas. Nesse período, a velocidade de dissolução é menor do que a velocidade de formação de um filme anódico sobre o metal. A partir de 21 horas de monitoramento, o potencial atinge um valor constante, isto é, o sistema atinge o estado estacionário (VETTER, 1971). Observa-se que a curva para a solução de ácido ciclopentanóico ocorre em potenciais menos nobres do que a de sulfato de sódio.

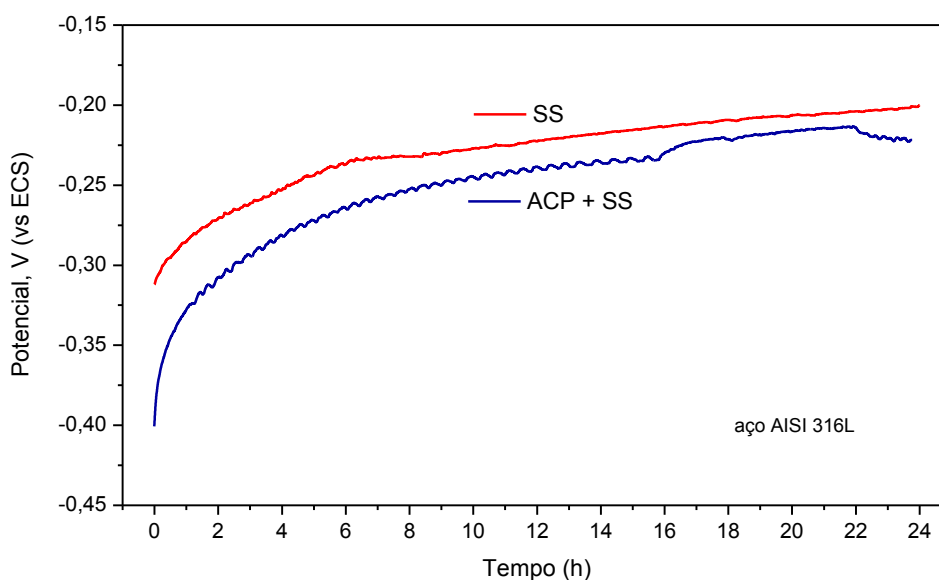


Figura 20. Variação do PCA com o tempo para o aço AISI 316L imerso em soluções aquosas de sulfato de sódio e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) a 25°C.

4.2.1.1 Medida de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de óxido formados após potencial de circuito aberto

Para ter melhor entendimento sobre os processos que ocorreram na superfície dos eletrodos após 24 horas de imersão foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para o aço AISI 1010 após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) estão representados os diagramas de Nyquist na figura 21a e os diagramas de Bode do ângulo de fase e do módulo da impedância na figura 21b. No diagrama de Nyquist, a curva para a solução de sulfato de sódio aparece como um semicírculo achatado e para a solução de ácido ciclopentanóico verifica-se a formação de um semicírculo achatado e um loop indutivo na região de baixa frequência (frequências menores do que 0,1 Hz). A ocorrência de um loop indutivo em baixas frequências para ligas de ferro em meio ácidos já foi citada diversas vezes na literatura (EPELBOIN, KEDDAM e TAKENOUTI, 1972; LORENZ e MANSFELD, 1981; KEDDAM, MATTOS e TAKENOUTI, 1981). O uso de um indutor no circuito equivalente não tem sentido físico e é considerado meramente como uma operação matemática, no entanto o aparecimento do loop indutivo em baixas frequências vêm sendo associado à dissolução do metal (ELKIN et al., 2011) e à dissolução do filme de óxido com o tempo time (HAMLAOUI, PEDRAZA e TIFOUTI, 2007). Na figura 21b pode-se visualizar que o ângulo de fase é positivo para frequências menores do que 0,1 Hz para a solução de ácido ciclopentanóico e para ambas as soluções observa-se apenas uma constante de tempo. No diagrama de Bode do módulo da impedância é possível identificar as regiões que são dominadas por elementos resistivos, que aparecem como retas com inclinação zero, e regiões dominadas por elementos capacitivos por retas com inclinação de -1 no caso de capacitor ideal (MANSFELD et al., 1993). Na figura 21b (módulo de impedância), para frequências menores do que 0,1 Hz verifica-se que a impedância representa a resistência de polarização, que é maior para o aço AISI 1010 imerso na solução de sulfato de sódio. Nas frequências maiores do que 10^3 Hz, a impedância representa a resistência da solução. Na faixa de frequência entre 0,1 Hz – 10^3 Hz observa-se o comportamento de um capacitor não ideal representado por um elemento de fase constante (EFC). A presença de um elemento de fase constante está relacionada com as irregularidades das superfícies dos filmes, como pode ser visualizado nas imagens de microscopia de força atômica (figuras 25 e 27). Quando um elemento de fase constante está presente no circuito elétrico, o cálculo para obter o valor da capacitância é feito pela equação 15 (RAISTRICK, MACDONALD e FRANCESCHETTI, 1987):

$$C = (QR^{n-1})^{1/n} \quad (\text{Eq. 15})$$

onde C é a capacitância, Q é o elemento de fase constante (um fator proporcional), R é a resistência à polarização e o valor de n é usado para diferenciar entre o comportamento de um capacitor ideal ($n = 1$) e de um elemento de fase constante ($n < 1$).

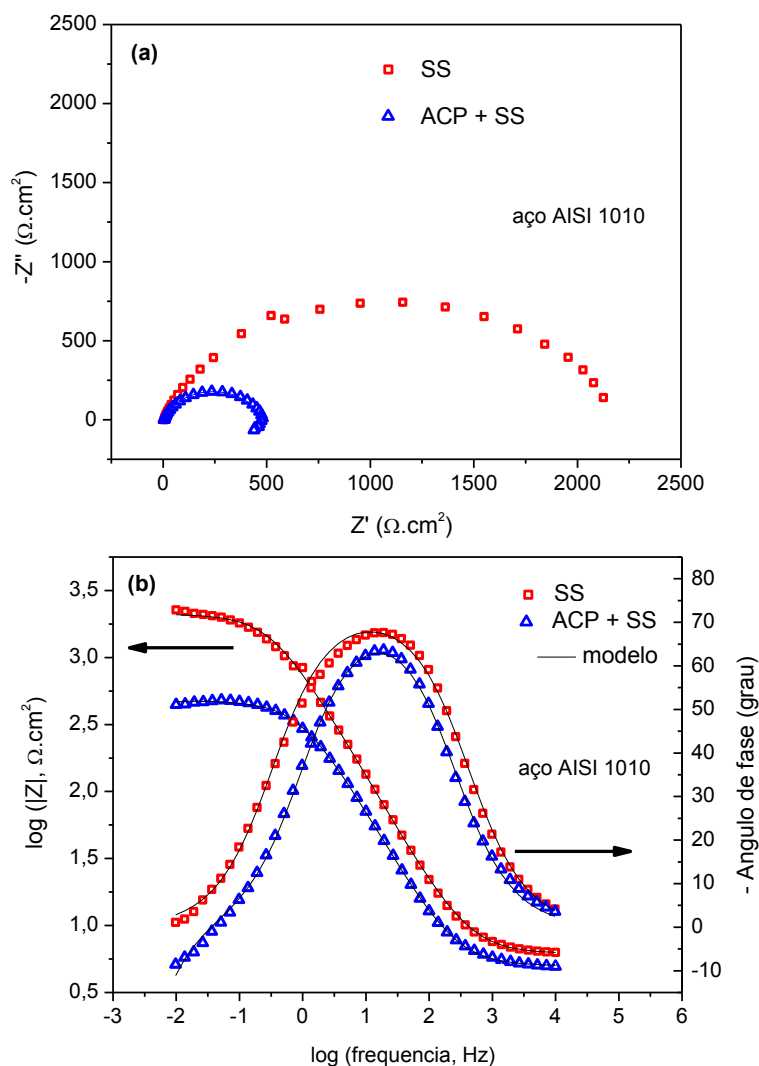


Figura 21. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 1010 após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Os diagramas de Nyquist (figura 22a) para o aço AISI 316L após imersão de 24 horas na solução de sulfato de sódio e em ácido ciclopentanóico apresentam o mesmo comportamento e se mostram como arcos capacitivos incompletos. Para sistemas muito resistentes à corrosão (altos valores de R) muitas vezes não é possível coletar pontos suficientes na região de baixa frequência com um tempo experimental realista, o que dá origem aos arcos capacitivos incompletos no diagrama de Nyquist. Isso, no entanto, não impede o cálculo dos valores de R_p , que

são obtidos por método de integração a partir dos dados coletados. (MANSFELD et al., 1993; LUO E XIA, 2014). Pode-se visualizar nos diagramas de Bode, na figura 22b, que o ângulo de fase independe da frequência no intervalo entre $0,1 - 10^2$ Hz e as curvas para o módulo da impedância se mostram como retas com inclinação negativa na faixa de frequência entre $10^{-2} - 10^3$ Hz. Esses comportamentos caracterizam a presença do elemento de fase constante.

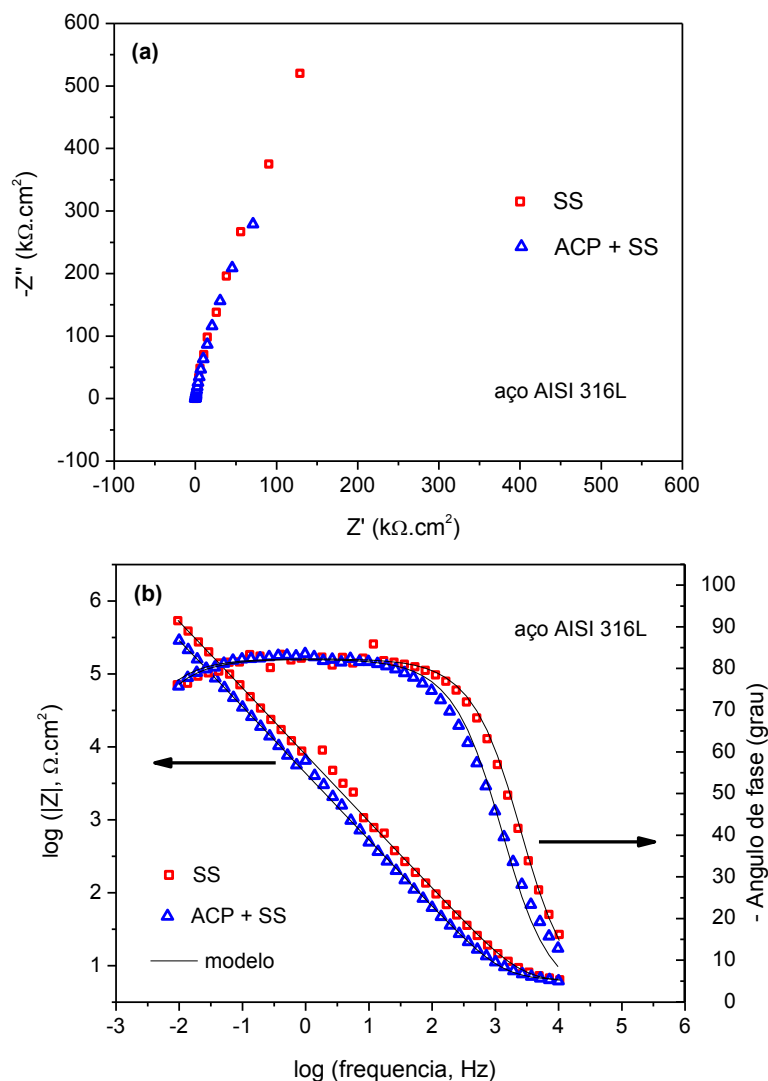


Figura 22. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 316L após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Os parâmetros da espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos pela modelagem dos dados experimentais nos circuitos equivalentes mostrados na figura 23a e 23b, que incluem a resistência da solução (R_s), a resistência do filme de óxido

(R_f), um EFC, e um indutor (L). Os dados de EIE para o aço AISI 1010 na solução de sulfato de sódio e para o aço AISI 316L nas soluções de sulfato de sódio e ácido naftênico foram modelados com o circuito equivalente da figura 23a. Os dados de EIE para o aço AISI 1010 na solução de ácido naftênico foram modelados pelo circuito da figura 23b. Os valores dos parâmetros estão apresentados na tabela 7.

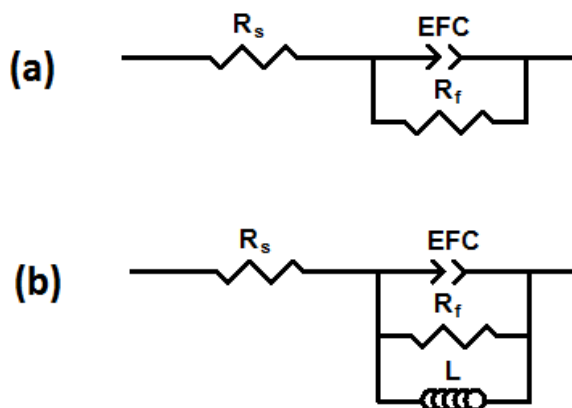


Figura 23. Circuitos equivalentes usados para modelar os dados de EIE. O aço AISI 1010 em solução de sulfato de sódio (SS) e o aço AISI 316L nas soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido naftênico com sulfato de sódio (ACP + SS) foram modelados com o circuito equivalente (a). O aço AISI 1010 em solução de ácido naftênico com sulfato de sódio (ACP + SS) foi modelado com o circuito equivalente (b).

Tabela 7. Valores numéricos para os parâmetros de impedância modelados das medidas de EIE para os aços AISI 1010 e AISI 316L após PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Solução	Aço	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EFC			R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L ($\text{kH} \cdot \text{cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
			Q 10^{-6} ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$)	n	C ($\text{s} \cdot \Omega^{-1}$)			
SS	AISI 1010	6,15	254	0,820	7,68	2,12	-----	9,9
ACP + SS	AISI 1010	4,98	468	0,822	22,49	0,473	34	3,3
SS	AISI 316L	5,90	23,8	0,916	2,15	5327	-----	71
ACP + SS	AISI 316L	6,30	42,8	0,914	4,13	2657	-----	45

O teste estatístico do chi-quadrado (χ^2) é usado para avaliar o grau de correspondência entre um modelo (valor esperado) e os valores experimentais

correspondentes. Um ajuste ideal de um modelo ao conjunto de dados resultaria em um χ^2 estatístico igual a zero. Valores típicos de χ^2 obtidos quando circuitos equivalentes são usados para modelar os dados de EIE ficam tipicamente na faixa de 10^{-3} a 10^{-5} (TAIT et al., 1993). Os valores de χ^2 em torno de 10^{-3} e 10^{-4} mostram que a modelagem pelos circuitos da figura 22 foi boa para os dados de EIE dos aços AISI 1010 e AISI 316L.

A resistência de polarização é menor e a capacitância é maior para o filme de óxido crescido no aço AISI 1010 na solução contendo ácido ciclopentanóico quando comparada com a solução de sulfato de sódio. Este fato se deve à maior taxa de corrosão provocada pelo ácido ciclopentanóico que leva à diminuição da espessura do filme de óxido.

Para os filmes de óxido crescidos no aço AISI 316L, a presença do ácido ciclopentanóico provoca uma ligeira diminuição da resistência do filme quando comparada à solução contendo apenas sulfato de sódio, mas não altera de forma apreciável os processos na interface metal/solução. As altas resistências medidas para o aço AISI 316L (da ordem de $M\Omega \cdot cm^2$) pode ser atribuída à presença de um filme prévio crescido no contato do aço AISI 316L com a umidade do ar.

Para determinar a composição do filme superficial crescido sobre os aços AISI 1010 e AISI 316L foram realizadas as medidas de espectroscopia Raman.

4.2.1.2 Caracterização dos filmes de óxido formados após potencial de circuito aberto por espectroscopia Raman

Os espectros Raman da superfície dos aços AISI 1010 após PCA estão representados na figura 24. Na figura 24a observa-se que a superfície polida do aço AISI 1010 (branco) não apresenta resposta no espectro Raman devido à espessura limitada dos filmes prévios crescidos no contato do aço com a umidade do ar. As fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), Fe_3O_4 (magnetita) e $\delta\text{-FeO(OH)}$ (ferroxita) foram identificadas nos espectros de Raman da superfície do aço AISI 1010 após PCA.

Os espectros para os filmes crescidos em solução de sulfato de sódio (fig. 24b) e de ácido naftênico (fig. 24c) exibiram as mesmas bandas fortes em $\sim 227\text{ cm}^{-1}$, $\sim 293\text{ cm}^{-1}$, $\sim 410\text{ cm}^{-1}$, $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 610\text{ cm}^{-1}$, $\sim 665\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1315\text{ cm}^{-1}$. Pesquisas anteriores (ZHANG et al., 2011; BETANCUR et al., 2012; LI et al., 2014) mostraram que as bandas mais representativas da hematita estão em torno de $228,6\text{ cm}^{-1}$ e $295,02\text{ cm}^{-1}$. Outras bandas são encontradas em torno de $413,8\text{ cm}^{-1}$, $500,2\text{ cm}^{-1}$, $614,5\text{ cm}^{-1}$ e $1317,8\text{ cm}^{-1}$. É importante notar que a banda da hematita em $1317,8\text{ cm}^{-1}$ é próxima à banda da magnetita em $\sim 1304,9\text{ cm}^{-1}$. Isto causa uma sobreposição nas vibrações quando estas duas fases estão misturadas, aumentando a dificuldade de identificação dessas fases usando essas bandas. No caso da magnetita, a banda mais representativa é encontrada em cerca de 667 cm^{-1} (FARIA, SILVA e OLIVEIRA, 1997; BETANCUR et al., 2012; NIEUWOUDT, COMINS e CUKROWSKI, 2012), a qual pode ser encontrada também em cerca de 676 cm^{-1} (DÜNNWALD e OTTO, 1989; JIN et al., 2010). As bandas de Raman reportadas por Oh e colaboradores (OH, COOK e TOWNSEND, 1998) para ferroxita ocorrem em 297 cm^{-1} , 666 cm^{-1} com a banda principal em 392 cm^{-1} , o que também foi observado por outros autores (KEISER, BROWN e HEIDERSBACH, 1983; BOUCHERIT, HUGOT LE GOFF e JOIRET, 1992; FARIA, SILVA e OLIVEIRA, 1997).

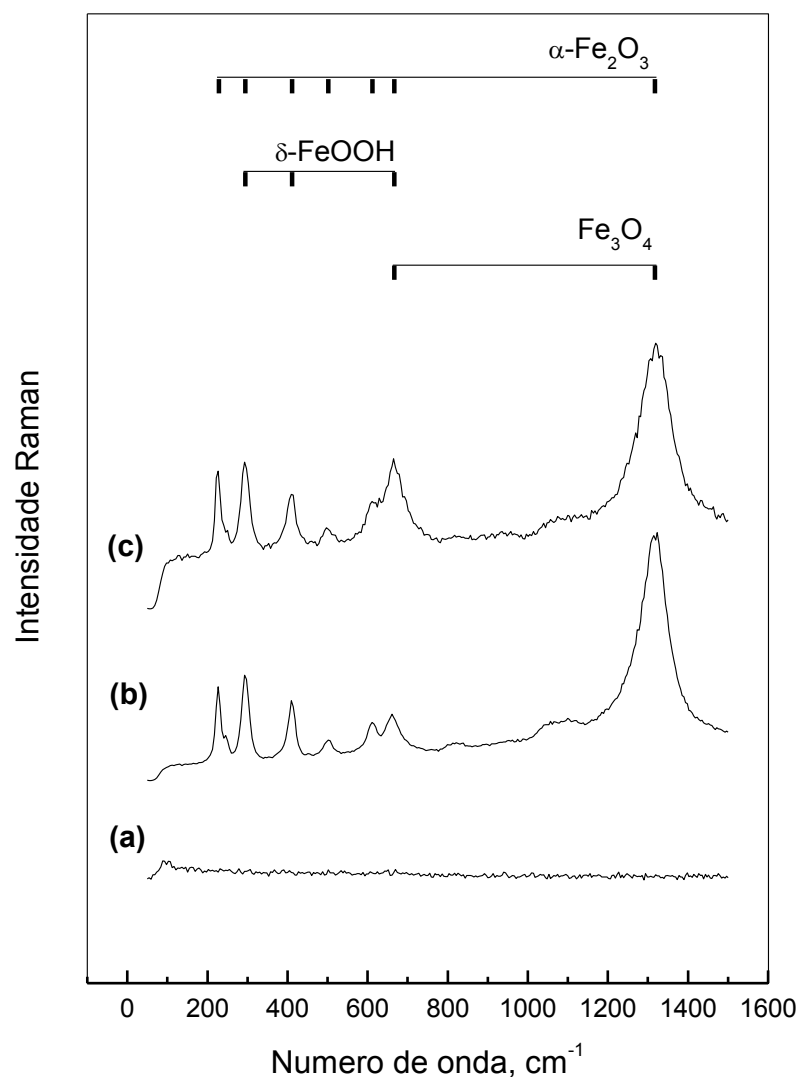


Figura 24. Espectros Raman do aço AISI 1010 após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (c).

Os espectros Raman do aço AISI 316L estão representados na figura 25. O espectro Raman para o aço AISI 316L polido não mostrou picos definidos para os filmes de óxido formados pelo contato do aço com a umidade do ar devido a sua espessura limitada (figura 25a). Os espectros de Raman para as soluções de sulfato de sódio (figura 25b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (figura 25c) não são representativos de toda a extensão da superfície, foram obtidos de regiões pontuais. A maior parte da superfície se comportou como o branco, sem resposta Raman. Os

espectros apresentam uma banda larga em $\sim 674\text{ cm}^{-1}$ a qual foi atribuída à formação de Fe_3O_4 nos defeitos do filme de óxido prévio presente na superfície do aço AISI 316L.

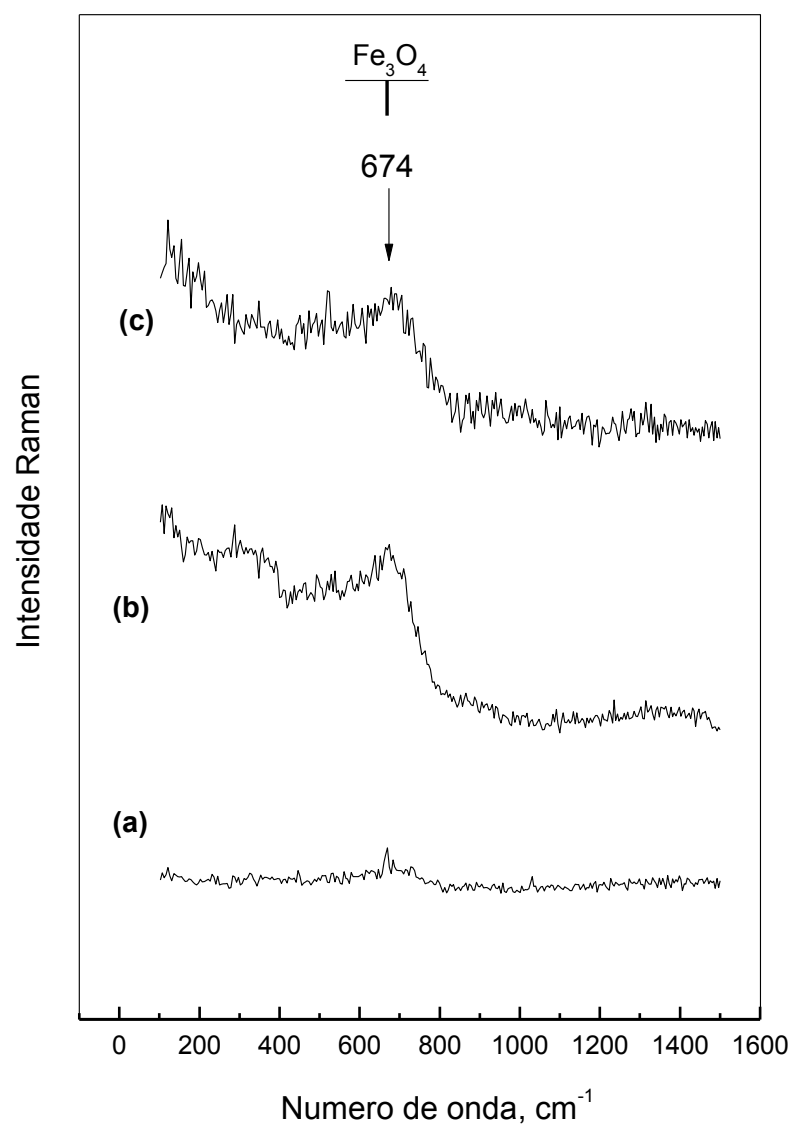


Figura 25. Espectros Raman do aço AISI 316L após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (c).

4.2.1.3 Caracterização da superfície dos aços após potencial de circuito aberto por microscopia de força atômica

Foram realizadas imagens topográficas por microscopia de força atômica para complementar a caracterização da superfície dos aços.

A figura 26 mostra as análises de MFA para a superfície do aço AISI 1010 após polimento (branco) (fig. 26a), após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) (fig. 26b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (fig. 26c) e o perfil da rugosidade do aço na secção transversal (linha azul) para esses casos (fig. 26d). Para o aço AISI 1010 (branco) (fig.26a) são observadas as ranhuras oriundas do polimento mecânico com lixas d'água. Após as 24h de imersão em ambas as soluções (fig. 26b,c), não se nota mais as ranhuras de lixa, a morfologia da superfície do aço AISI 1010 se altera devido à dissolução do metal e subsequente crescimento de filme de óxido. Toda a área analisada foi afetada, mostrando que houve corrosão generalizada. O perfil topográfico da secção transversal (fig.26d) foi profundamente alterado, as irregularidades da superfície tornaram-se mais acentuadas.

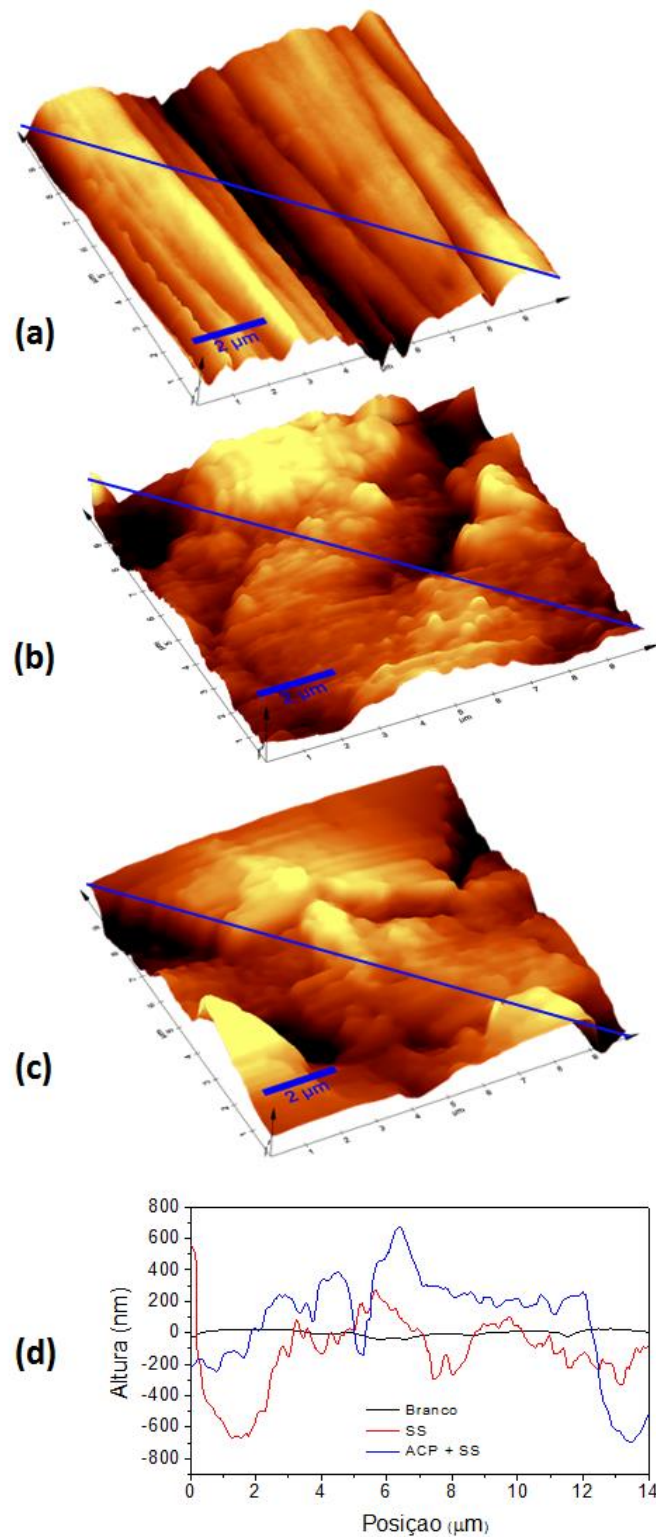


Figura 26. Imagens de MFA do aço AISI 1010 após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (c). O perfil topográfico do aço na secção transversal (linha azul) para esses casos é dado em (d).

Uma das formas de caracterizar a rugosidade é através do parâmetro da rugosidade média (R_a), que é descrita pela equação 16:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (\text{Eq. 16})$$

onde $Z(x)$ é a função que descreve o perfil da superfície analisada em termos de altura (Z) e posição (x) da amostra ao longo do comprimento avaliado (L). Assim, a R_a é a média aritmética dos valores absolutos da altura do perfil da superfície $Z(x)$. A rugosidade média, como dito, é apenas a média absoluta do perfil, não fazendo distinção entre picos e vales. Outro parâmetro para auxiliar na avaliação da topografia é o da altura pico-a-pico, também chamado máxima altura do perfil (R_T), que é a soma da altura do mais alto pico (a partir da linha de base) presente no perfil topográfico com o vale mais profundo (a partir da linha de base) presente no perfil topográfico (OLIVEIRA et al., 2012). Esquemas gráficos que mostram o que representam os parâmetros R_a e R_T são dados nas figuras 27a e 27b, respectivamente.

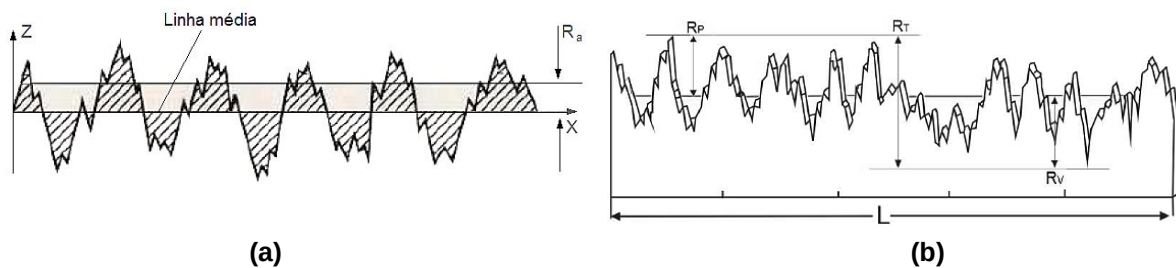


Figura 27. Esquemas representativos da: (a) rugosidade média (R_a) do perfil de uma superfície (Z), e (b) máxima altura do perfil (R_T) para o perfil de uma superfície de comprimento L (adaptado de OLIVEIRA et al., 2012).

Os valores de R_a e R_T para o aço AISI 1010 referente às varreduras das áreas de $100 \mu\text{m}^2$ (mostradas nas imagens de MFA) foram obtidos diretamente do software WITec Project do MFA e são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de rugosidade R_a e R_T para as amostras de aço AISI 1010 após polimento (branco) e após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Aço AISI 1010	R_a (nm)	R_T (nm)
Polido (branco)	12,63	94,53
SS	216,76	1684,91
ACP + SS	249,25	2139,02

Os dados de rugosidade na tabela 8 confirmam as alterações ocorridas na superfície do aço AISI 1010 após PCA, a rugosidade média e a distância pico-a-pico aumentaram em cerca de 20x quando comparados ao branco. Fica evidenciado também, pelos maiores valores de R_a e R_T , que a corrosão foi mais expressiva no meio de ácido ciclopentanóico do que na solução contendo apenas sulfato de sódio.

Na figura 28 são mostradas as análises de MFA para o aço AISI 316L. As irregularidades da superfície oriundas do pré-tratamento com lixas d'água (fig.28a) permanecem evidentes na superfície do aço AISI 316L após PCA nas soluções de sulfato de sódio (SS) (fig.28b) de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (fig.28c). Essas irregularidades são observadas nos perfis topográficos das secções transversais (fig.28d), que não se alteram apreciavelmente do branco para as amostras após PCA.

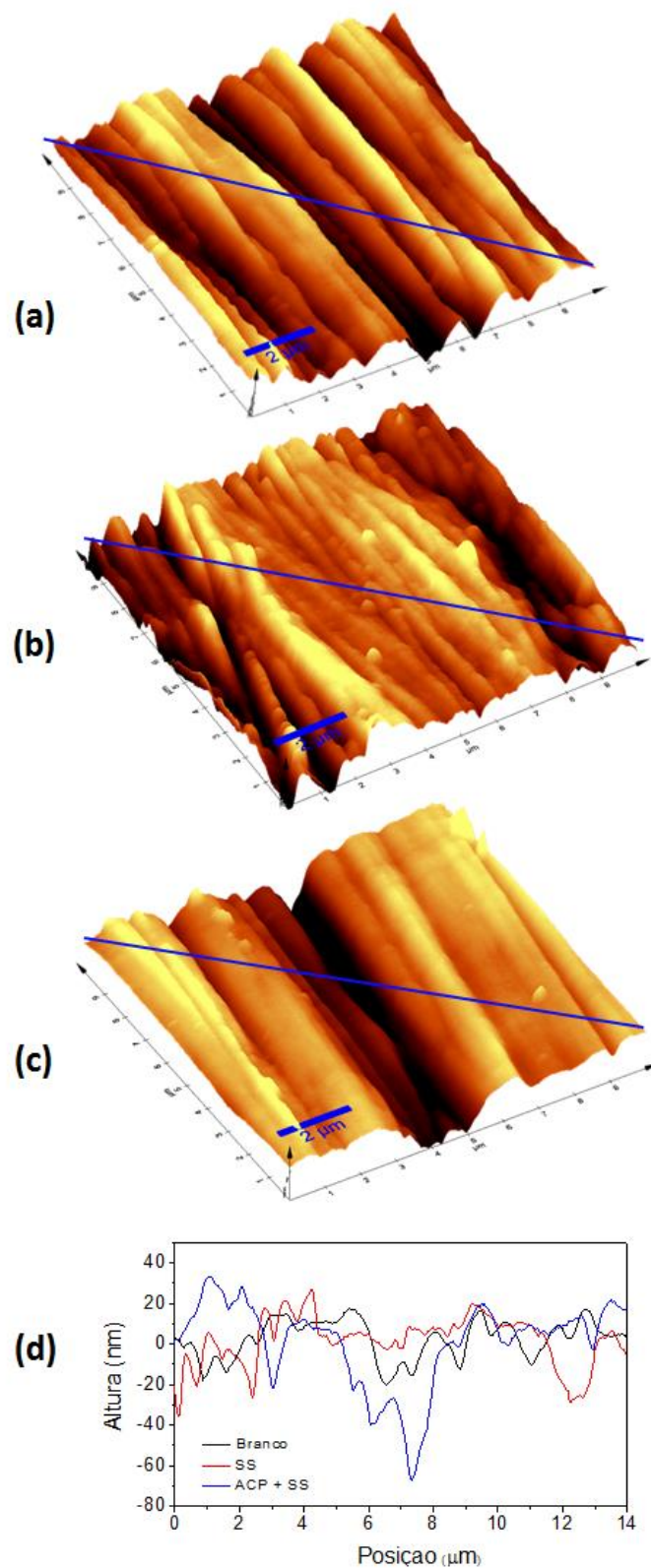


Figura 28. Imagens de MFA do aço AISI 316L após polimento (branco) (a) e após 24h de PCA em soluções de sulfato de sódio (SS) (b) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) (c). O perfil topográfico do aço na secção transversal (linha azul) para esses casos é dado em (d).

Apesar da formação de defeitos não ter sido evidenciada na superfície do aço AISI 316L em contato com as soluções de sulfato de sódio e ácido ciclopentanóico, o aumento da rugosidade observada nos parâmetros de R_a e R_T disponíveis na tabela 9, mostram que a ocorrência de processos corrosivos não pode ser desconsiderada, existindo neste caso, com menor taxa. Os maiores valores de R_a e R_T para o meio com ácido ciclopentanóico do que para a solução de sulfato de sódio indicam que a taxa de corrosão foi maior para o aço inoxidável imerso em solução de ácido ciclopentanóico, ainda que as taxas de corrosão sejam bastante pequenas para ambas as soluções.

Para determinar a taxa de corrosão e verificar a eficiência de inibidores foram feitas as curvas de polarização.

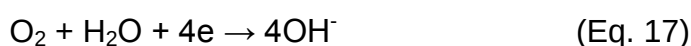
Tabela 9. Parâmetros de rugosidade R_a e R_T para as amostras de aço AISI 316L após polimento (branco) e após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

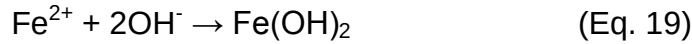
Aço AISI 316L	R_a (nm)	R_T (nm)
Polido (branco)	8,57	53,21
SS	9,50	77,45
ACP + SS	17,63	166,39

4.2.2 Mecanismo de corrosão proposto para os aços AISI 1010 e AISI 316L em condição de potencial de circuito aberto em solução de ácido naftênico ciclopentanóico

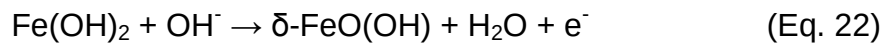
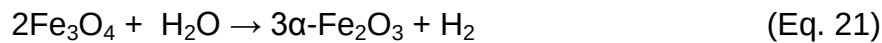
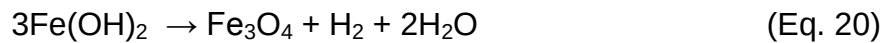
De acordo com as medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica, a corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L pode ser explicada com o seguinte mecanismo:

1. Formação de um filme de hidróxido de ferro por uma reação eletroquímica do tipo:

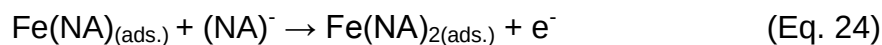
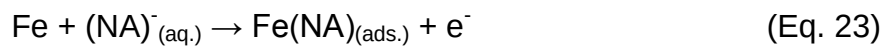




2. O filme constituído por $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é termodinamicamente instável (BHANDARI et al., 2007), vai se transformando com o tempo numa mistura das fases Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$ detectadas por espectroscopia Raman.



3. O mecanismo da corrosão em soluções de ácidos naftênicos pode ser explicada como uma série de reações de adsorção envolvendo catálise pelos íons naftenatos $(\text{NA})^-$ nos sítios ativos da superfície seguida pela desorção das espécies solúveis formadas. Regiões da superfície com Fe metálico ou óxidos de ferro podem atuar como sítios ativos. Wu e colaboradores (WU et al., 2004), através de medidas de energia de estabilização do campo cristalino, mostraram que Fe e Fe^{2+} quando comparados com os átomos de Cr, Ni, Mo, Mn, e seus íons Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Mn^{2+} possuem maior afinidade com o ligante $\text{R}[\text{CH}_2]_n\text{COO}^-$. Concluiu-se que o $\text{Fe}(\text{R}[\text{CH}_2]_n\text{COO})_2$ corresponde ao complexo mais estável, o qual é formado a partir de sítios ativos ricos em ferro. Desse modo, a adição dos elementos de liga citados ao aço irá reduzir o número de sítios ativos de Fe e retardar a ligação entre o Fe e o ligante $\text{R}[\text{CH}_2]_n\text{COO}^-$. As equações a seguir representam as reações nos sítios ativos ricos em ferro (DEYAB et al., 2007):



4.2.3 Determinação da taxa de corrosão e avaliação da inibição da corrosão pela mistura MEA-TEA 1:7

As figuras 29 e 30 mostram as curvas de Tafel das medidas de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 1010 e aço AISI 316L respectivamente.

Os parâmetros eletroquímicos, tais como: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade da corrente de corrosão (I_{corr}) e taxa de corrosão estão apresentados na tabela 10, para o aço AISI 1010 e tabela 11 para o aço AISI 316L.

Para o aço AISI 1010, a presença do ácido naftênico aumenta a densidade da corrente de corrosão e conseqüentemente a taxa de corrosão, que passam a ser cerca de 4x maior que aquelas obtidas para a solução de sulfato de sódio.

Para o aço AISI 316L, a taxa de corrosão é extremamente pequena, na ordem de dezenas de nanômetros por ano. Isto porque a corrosão está localizada somente nos defeitos do filme passivo prévio, nos sítios onde se formaram os filmes de óxido de ferro. A densidade da corrente de corrosão é pequena na ausência e na presença de ácido naftênico, na ordem de $nA.cm^{-2}$. No entanto, o aumento de I_{corr} da solução de sulfato de sódio para a solução de ácido ciclopentanóico mostra que o aço AISI 316L é mais susceptível à corrosão no meio com ácido naftênico, ainda que a taxas muito pequenas.

Para inibição da corrosão foi testada uma mistura otimizada contendo monoetanolamina e trietanolamina na proporção de volume de 1/7 (MEA-TEA 1:7). O inibidor MEA-TEA 1:7 testado para o aço AISI 1010 por apresentar maior taxa de corrosão. Os eletrodos do aço AISI 1010 ficaram imersos nas soluções com inibidores nas concentrações de 0,1%, 1% v/v em meio com ácido ciclopentanóico por 24h, em regime de potencial de circuito aberto, antes de cada teste.

A eficiência da inibição (EI) foi estimada de acordo com:

$$EI = 100 \times [1 - (I_{corr}^i / I_{corr}^o)] \quad (Eq. 26)$$

onde I_{corr}^i e I_{corr}^o são as densidades de corrente de corrosão na presença e ausência de inibidor, respectivamente.

Foram determinadas uma EI de 53,3% para o inibidor na concentração de 0,1% v/v e uma EI de 79,8% para a concentração de 1% v/v. Assim, a inibição da corrosão para o aço AISI 1010 atinge o valor máximo para a concentração de 1% v/v do inibidor. O inibidor mostrou-se eficiente no combate à corrosão provocada pelo ácido naftênico ciclopentanóico.

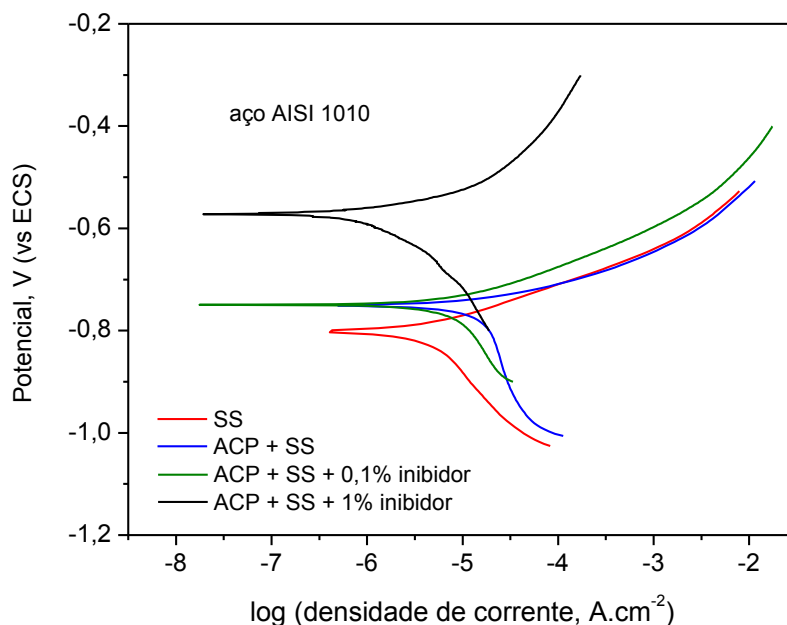


Figura 29. Curvas de Tafel para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS), ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% de inibidor.

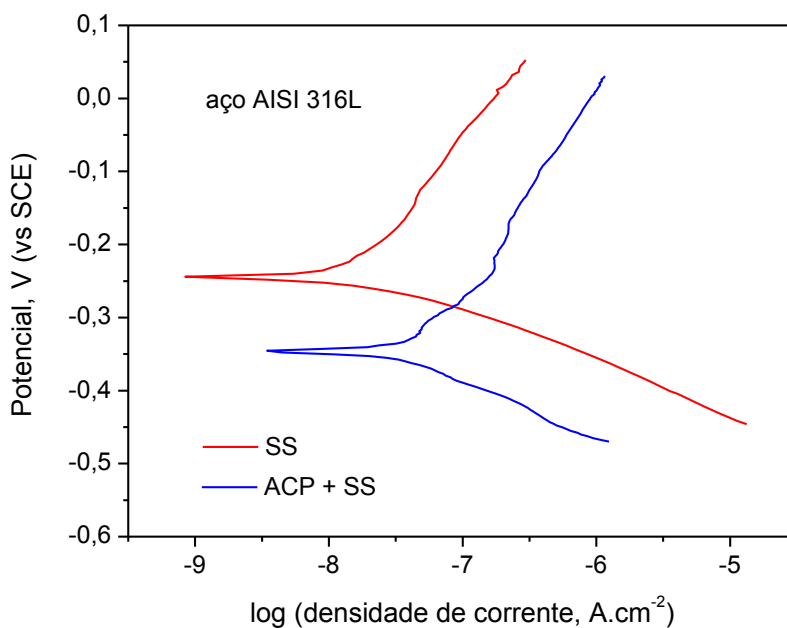


Figura 30. Curvas de Tafel para o aço AISI 316L após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS), ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% de inibidor.

Tafel AISI 1010	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (V, vs ECS)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)
SS	4,055	-0,798	47,50
ACP + SS	17,72	-0,768	207,6
ACP + SS + 0,1% inibidor	8,272	-0,75	94,39
ACP + SS + 1% inibidor	3,575	-0,591	40,79

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o aço AISI 316L após 24h de imersão em soluções de sulfato de sódio (SS) e ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS).

Tafel AISI 316L	I_{corr} ($nA.cm^{-2}$)	E_{corr} (V, vs ECS)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)
SS	19,57	-0,236	0,0229
ACP + SS	55,11	-0,365	0,0646

4.2.3.1 Avaliação da inibição da corrosão pela mistura MEA-TEA 1:7 no aço AISI 1010 por espectroscopia de impedância eletroquímica

Os dados de EIE para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em soluções de ácido ciclopentanóico sem e com MEA-TEA 1:7 nas concentrações de 0,1% e 1 % v/v estão representados nos diagramas de Nyquist (fig. 31a) e de Bode (fig. 31b).

No diagrama de Nyquist (fig. 31a) verifica-se para as curvas de inibidor a formação de dois semicírculos capacitivos sobrepostos em toda faixa de frequência. Os semicírculos para ambas as concentrações de inibidor são de maior diâmetro do que o semicírculo para o ácido sem inibidor. Isto implica que a taxa de corrosão é reduzida uma vez que maiores magnitudes de impedância criam menos atividade na interface, portanto, menos elétrons ou íons são transferidos através da interface. A partir do diagrama de Bode do ângulo de fase (fig. 31b), pode ser reconhecido um comportamento capacitivo pela curva na forma de “montanha”.

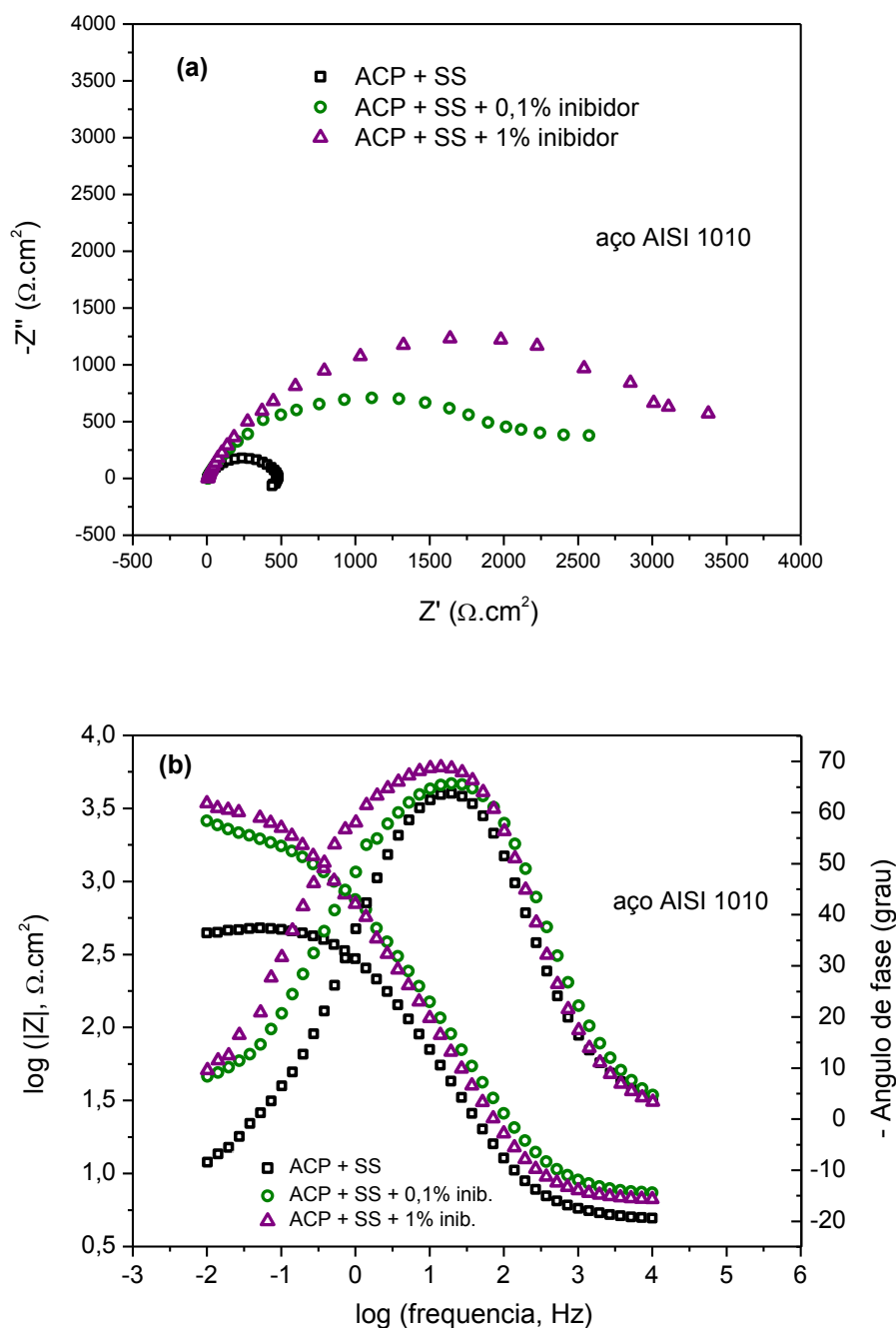


Figura 31. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as medidas de EIE conduzidas no aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio (ACP + SS) sem e com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7.

No que diz respeito à análise quantitativa do espectro de EIE, o circuito equivalente utilizado para ajustar os dados é apresentado na figura 32. Este circuito indica a presença de duas camadas sobre o metal, como mostrado esquematicamente na fig. 32. A camada exterior é formada pelas moléculas de inibidor adsorvidas e a

camada interior, onde a corrosão ocorre, refere-se à dupla camada eléctrica e à camada de óxido.

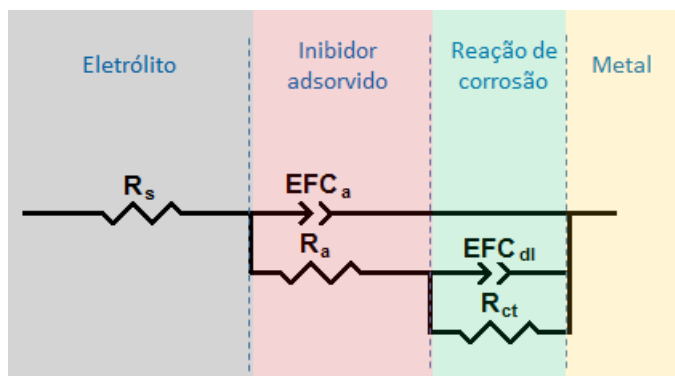


Figura 32. Circuito equivalente usado para modelar os dados de EIE do aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7.

O circuito equivalente inclui a resistência da solução (R_s), a resistência da camada de moléculas do inibidor adsorvidas (R_a), um elemento de fase constante (EFC_a), e os elementos destinados a modelar as propriedades da superfície de aço nu, que são a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e o EFC relacionado à capacitância da dupla camada eléctrica (EFC_{dl}). Os valores obtidos para os elementos do circuito equivalente são apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Valores numéricos para os parâmetros de impedância modelados das medidas de EIE para o aço AISI 1010 após 24h de imersão em solução de ácido ciclopentanóico com sulfato de sódio com 0,1% e 1% v/v de MEA-TEA 1:7.

EIE AISI 1010	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_a $10^{-6} (\text{s}^n \cdot \Omega^{-1})$	n_a	R_a ($k\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} $10^{-6} (\text{s}^n \cdot \Omega^{-1})$	n_{dl}	R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
0,1 % inibidor	7,28	216	0,822	1,05	622	0,42	1,82	3,4
1 % inibidor	6,70	245	0,857	1,01	261	0,58	2,63	3,2

Considerando-se que a densidade da corrente de corrosão é diretamente proporcional à R_f^{-1} e R_{ct}^{-1} , a eficiência Inibição (EI) foi estimada de acordo com:

$$EI = 100 \times [1 - (R_f/R_{ct})] \quad (\text{Eq. 27})$$

onde R_f e R_{ct} são as resistências de transferência de carga na ausência e na presença de inibidor, respectivamente.

Foi encontrado uma EI de 74% para o inibidor na concentração de 0,1% v/v e uma EI de 82% para a concentração de 1% v/v.

MEA-TEA 1:7 inibe a dissolução do aço carbono pelo ácido naftênico via adsorção na interface metal/solução ácida. A inibição pelas moléculas adsorvidas pode ser explicada pelo bloqueio dos sítios ativos disponíveis para as reações de dissolução (SEKINE et al., 1992; DEYAB et al., 2007).

5. CONCLUSÕES

5.1 Corrosão por cloreto nos aços AISI 1010 e AISI 316L

Quando o aço 1010 é imerso em solução de NaCl ocorre dissolução livre do ferro até que, conforme as reações se processam, cria-se condições favoráveis à formação de uma película aderente de óxido na superfície do metal. No aço AISI 316L ocorre crescimento de um filme anódico sobre a superfície do metal até que a velocidade de crescimento se iguala à velocidade de dissolução do filme. O aumento da $[Cl^-]$ na faixa de 1,2–2,8 mol.L⁻¹ não altera os processos catódicos e anódicos perto do E_{corr} para ambos os aços.

Quando se deseja conhecer o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente de E_{corr} , pelo uso de voltametria cíclica, os sistemas em estudo devem ser avaliados com a mesma velocidade de varredura. A velocidade de varredura implica no tempo de exposição do sistema à polarização externa e precisa ser otimizada para que a VC forneça as respostas desejadas.

Em condições de sobrepotenciais afastados do E_{corr} , o aumento de $[Cl^-]$ aumenta os processos oxidativos de corrosão, o que é expresso pelas maiores densidades de corrente e carga anódica e aumento da perda de massa sofrida pelos eletrodos de ambos os aços. Portanto, os danos da corrosão são mais intensos quando se aumenta a $[Cl^-]$.

O aço AISI 1010 é ativo nas soluções de NaCl, conforme o potencial avança em sentido anódico, a densidade de corrente aumenta continuamente. A corrosão se propaga livremente de forma uniforme.

Para o aço AISI 316L, uma ampla faixa de passividade pode ser vista nas soluções de NaCl, em aproximadamente -0,3 V a 0,4 V (vs ECS). No E_{pit} ocorre a ruptura do filme passivo e o crescimento de pites estáveis. Os pites se iniciam como cavidades circulares microscópicas e vão se tornando mais profundos e com maior diâmetro

conforme a corrosão se processa. A coalescência de diversos pontos de corrosão leva a grandes cavidades na superfície, os pites macroscópicos observados a olho nu. A corrosão por pite é altamente localizada e regiões vizinhas aos pites são observadas sem qualquer alteração morfológica.

5.2 Corrosão por ácido naftênico ciclopentanóico nos aços AISI 1010 e AISI 316L

Durante a imersão por 24 horas em condição de potencial de circuito aberto em soluções de sulfato de sódio e de ácido naftênico ciclopentanóico ocorre crescimento de filme de óxido na superfície do aço AISI 1010. O eletrólito não influenciou nas fases formadas. As fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 e $\delta\text{-FeO(OH)}$, foram identificados no aço AISI 1010 por espectroscopia Raman. A resistência de polarização, medida por EIE, é menor para o filme de óxido crescido no aço AISI 1010 na solução contendo ácido ciclopentanóico quando comparada com a solução de sulfato de sódio. Este fato se deve à maior taxa de corrosão provocada pelo ácido ciclopentanóico que leva à diminuição da espessura do filme de óxido. A presença do ácido naftênico aumenta a taxa de corrosão, que passa a ser cerca de 4x maior que aquela obtida para a solução de sulfato de sódio, e estão na ordem de $\mu\text{m/ano}$, como constatado por polarização potenciodinâmica.

Após as 24h de imersão em ambas as soluções a morfologia da superfície do aço AISI 1010, como visto nas imagens de MFA, se altera devido à dissolução do metal e subsequente crescimento de filme de óxido. Toda a área analisada foi afetada, mostrando que houve corrosão generalizada. Os dados de rugosidade, a rugosidade média e a distância pico-a-pico, aumentaram em cerca de 20x quando comparados ao branco. Ficou evidenciado também que a corrosão foi mais expressiva no meio de ácido ciclopentanóico do que na solução contendo apenas sulfato de sódio.

O inibidor MEA-TEA 1:7 demonstrou ser eficaz no combate à corrosão por ácido naftênico ciclopentanóico no aço AISI 1010 e atinge a inibição máxima de 82% na concentração de 1% v/v.

Para os filmes de óxido crescidos no aço AISI 316L após o PCA, a maior parte da superfície se comportou como o branco, sem resposta Raman, e somente em regiões pontuais, nos defeitos do filme de óxido prévio, houve formação de Fe_3O_4 . A presença do ácido ciclopentanóico provoca uma ligeira diminuição da resistência do filme quando comparada à solução contendo apenas sulfato de sódio, mas não altera de forma apreciável os processos na interface metal/solução. As altas resistências medidas por EIE para o aço AISI 316L (da ordem de $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) podem ser atribuídas à presença de um filme prévio crescido no contato do aço AISI 316L com a umidade do ar.

Pelas imagens de MFA observou-se que as irregularidades da superfície oriundas do pré-tratamento com lixas d'água permanecem evidentes na superfície do aço AISI 316L após PCA nas soluções de sulfato de sódio de ácido ciclopentanóico. Apesar da formação de defeitos não ter sido evidenciada, o aumento da rugosidade observada nos parâmetros de R_a e R_T , mostram que a ocorrência de processos corrosivos não pode ser desconsiderada, existindo nestes casos, com pequena taxa.

Os maiores valores de R_a e R_T e taxa de corrosão (obtidos por polarização potenciodinâmica) para o meio com ácido ciclopentanóico do que para a solução de sulfato de sódio indicam que o aço AISI 316L é mais susceptível à corrosão no meio com ácido naftênico, ainda que as taxas de corrosão sejam extremamente pequenas para ambas as soluções, na ordem nm/ano. As taxas de corrosão são bastante pequenas porque a corrosão está localizada somente nos defeitos do filme passivo prévio, nos sítios onde se formaram os filmes de óxido de ferro.

Um mecanismo de corrosão para os aços AISI 1010 e AISI 316L em condição de potencial de circuito aberto em solução de ácido naftênico ciclopentanóico foi proposto. A presença do ácido naftênico muda a forma como a reação de corrosão se procede e contribui para o aumento da corrosão. A corrosão naftênica foi mais pronunciada no aço carbono porque a presença dos elementos de liga no aço inoxidável reduz o número de sítios ativos ricos em Fe e tornam menos oportuna a ligação do Fe com o naftenato.

6. REFERÊNCIAS

- ABD EL MEGUID, E. A.; MAHMOUD, N. A.; GOUDA, V. K. Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions. *Br. Corros. J.* **33**, 42–48, 1998.
- ABINOX – Associação Brasileira do Aço inoxidável. Artigo Técnico. Comparação dos aços 304 ou 316 e 304L ou 316L: Composição química e o efeito na resistência à corrosão. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/index.php>>. Acesso em: abril/2014.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: abril de 2014.
- AHAMER, Christoph. Tutorial for the Vienna Impedance Exercises (VIE). Solid State Electrochemistry and Electroceramics Laboratory. Vienna University of Technology. Disponível em: <info.tuwien.ac.at/echem/VIE3/tutorials/tutorial_06_solid_electrolytes.pdf>. Acesso em: abril/2014.
- ALVISI, P. P.; LINS, V.F.C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Eng. Fail. Anal.*, **18**, 1403–1406, 2011.
- AMEER, M. A.; FEKRY, A. M.; OTHMAN, A. Electrochemical Investigation of Green Inhibitor Adsorption on Low-Carbon Steel in Produced Water. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 1964–1985, 2014.
- AOUINA, N.; BALBAUD-CÉLÉRIER, F.; HUET, F.; JOIRET, S.; PERROT, H.; ROUILLARD, F.; VIVIER, V. Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of SO_4^{2-} and ClO_4^- anions. *Electrochim. Acta*, **104**, 274–281, 2013.
- Assoación Regional de Empresas del Sector Petróleo, Gas y Biocombustibles en Latinoamérica y el Caribe (ARPEL). Guía Ambiental de ARPEL N° 1: Guía para la disposición y el tratamiento del agua producida. 1992.

- ASTM G61 - 86(2009) Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. ASTM International
- Autolab Application Note COR01 (2011) - Corrosion Part 1 – Basic concepts. Disponível em: <<http://www.ecochemie.nl/Applications/>>. Acesso: setembro/2013.
- BABAIAN-KIBALA, E.; CRAIG, H.L.; RUSK, G.L.; BLANCHARD, K.V.; ROSE, T.J.; UEHLEIN, B.L.; QUINTER, R.C.; SUMMERS, M.A. Naphthenic acid corrosion in refinery settings. *Mater. Performance*, **32**, 50–55, 1993.
- BABAIAN-KIBALA, E.; NUGENT, M. J. Naphthenic acid corrosion literature survey. *Corrosion/99*. Paper No. 378, NACE, 1999.
- BAKKE, Torgeir; KLUNGSØYR, Jarle; SANNT, Steinar. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research*, **92**, 154–169, 2013.
- BANICA, Florinel-Gabriel. **Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications**. Department of Chemistry, Norwegian university of Technology. Norway: John Wiley & Sons, 2012.
- BETANCUR, A. F.; PÉREZ, F. R.; CORREA, M. M.; BARRERO, C. A. Quantitative approach in iron oxides and oxyhydroxides by vibrational analysis. *Opt. Pura Apl.*, **45**, 269–275, 2012.
- BHANDARI, A.; SURAMPALLI, R. Y.; CHAMPAGNE, P.; ONG, S. K.; TYAGI, R. D.; LO, I. M. C. Remediation Technologies for Soils and Groundwater. Reston: ASCE (American Society of Civil Engineers), 2007.
- BOUCHERIT, N.; HUGOT LE GOFF, A.; JOIRET, S. In Situ Raman Identification of Stainless Steels Pitting Corrosion Films. *Mater. Sci. Forum*, **111**, 581-588, 1992.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia (MME). Matriz Energética Nacional 2030. Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Brasília: MME e EPE, 2007.

- BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOYLE, M. N. **Naphthenic acids**. In: KROSCHWITZ, J. I. (Ed.), **Encyclopedia of Chemical Technology**, vol. 16, fourth ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, 1017–1029.
- CARDOSO, Luiz Cláudio. **Petróleo: do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.
- CHEN, H. J.; HONG, T.; JEPSON, W. P. High temperature corrosion inhibition performance of imidazoline and amide. *Corrosion/2000*, Paper No. 00035, Nace, 2000.
- CHIAVERINE, V. **Aços e ferros fundidos: Características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7ª edição. São Paulo: Editora ABM, 2002.
- CLEMENTE, J. S.; PRASAD, N. G. N.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. A statistical comparison of naphthenic acids characterized by gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere*, **50**, 1265–1274, 2003.
- CLEMENTE, Joyce S.; FEDORAK, Phillip M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, **60**, 585–600, 2005.
- CRAIG, H.L. Naphthenic Acid Corrosion in the Refinery. *Corrosion/95*, Paper No. 333, NACE (1995).
- DAVIES, D. Eurof; LOTLIKAR, M. M. Passivation and pitting characteristics of zinc. *Brit. Corros. J.*, **1**, 149–155, 1966.
- DERUNGS, W. A. Naphthenic Acid Corrosion - An Old Enemy of the Petroleum Industry. *Corrosion*, **12**, 41–46, 1956.
- DEYAB, M. A.; ABO DIEF, H. A.; EISSA, E. A.; TAMAN, A. R. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. *Electrochim. Acta*, **52**, 8105–8110, 2007.
- DILLON, C. P. (Ed.). **Forms of Corrosion: Recognition and Prevention**. NACE Handbook 1, Volume 1. Houston: NACE International, 1982.
- DÜNNWALD, J.; OTTO, A. An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy. *Corros. Sci.*, **29**, 1167–1176, 1989.

- ELKIN, V. V.; MARSHAKOV, A. I.; RYBKINA, A. A.; MALEEVA, M. A. Interpretation of the Impedance Comprising Negative Capacitance and Constant Phase Elements on Iron Electrode in Weakly Acidic Media. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 136–146, 2011.
- EL-NAGGAR, M. M. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} anions on the anodic behavior of carbon steel in deaerated 0.50M NaHCO_3 solutions. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 6179–6194, 2006.
- EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 71–79, 1972.
- EVANS, U. R. Stress Corrosion: Its Relation to Other Types of Corrosion. *Corrosion*, **7**, 238–244, 1951.
- FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 873–878, 1997.
- FLEGO, C.; GALASSO, L.; MONTANARI, L.; GENNARO, M.E. Evolution of Naphthenic Acids during the Corrosion Process. *Energ. Fuel.*, **28**, 1701–1708, 2014.
- FONTANA, M. G., GREENE, N.D. **Corrosion Engineering**. New York, N.Y.: McGraw Hill, 1967.
- FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2186–2198, 1998.
- FRANKEL, G. S. **Pitting Corrosion**. In: CRAMER, Stephen D.; COVINO Jr, Bernard S. (ed). **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM Handbook Volume 13A, ASM International, 2003, 236–241.
- FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W., DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE V. G.; FREITAS, M. B. J. G. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, **104**, 656–663, 2013.
- GALVELE, J.R.; De MICHELI, S.M.; MULLER, I.L.; De WEXLER, S.B.; ALANIS, I.L. **Critical Potentials for localized corrosion of aluminum alloys**. In:

- Localized Corrosion.** STAEHLE, R.W.; BROWN, B.F.; KRUGER, J.; AGRAWAL, A. (ed). Houston: NACE, 1974, 580-599.
- GALVELE, Jose R. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 464–474, 1976.
 - GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5^a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
 - GREWER, David M.; YOUNG, Rozlyn F.; WHITTAL, Randy M.; FEDORAK, Phillip M. Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured? *Sci Total Environ.*, **408**, 5997–6010, 2010.
 - GUTZEIT, J. Naphthenic Acid Corrosion In Oil Refineries. *Mater. Performance*, **16**, 24–35, 1977.
 - HA, Heon-Young; KWON, Hyuk-Sang. Effects of pH Levels on the Surface Charge and Pitting Corrosion Resistance of Fe. *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C416–C421, 2012.
 - HACK, H.; SCULLY, J. **Electrochemical Tests**. In: BABOIAN, Robert (ed). **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**. 2nd ed. ASTM International, 2005.
 - HALL, N. Passing the acid test. *Frontiers*, 26–29, 2001.
 - HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; TIFOUTI, L. Comparative Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) On the Corrosion Resistance of Industrial and Laboratory Zinc Coatings. *American Journal of Applied Sciences*, **4**, 430–438, 2007.
 - HASS, F.; ABRANTES, A.C.T.G.; DIOGENES, A.N.; PONTE, H.A. Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. *Electrochim. Acta*, **124**, 206–210, 2014.
 - HE, W.; KNUDSEN, O; DIPLAS, S. Corrosion of stainless steel 316L in simulated formation water environment with CO₂–H₂S–Cl⁻. *Corros. Sci.*, **51**, 2811–2819, 2009.
 - HISAMATSU, Y.; YOSHII, T.; MATSUMURA, Y. **Electrochemical and Microscopical Study of Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel**. In:

Localized Corrosion. STAEHLE, R.W.; BROWN, B.F.; KRUGER, J.; AGRAWAL, A. (ed). Houston: NACE, 1974, 427-436.

- HORVATH J.; UHLIG, H. H. Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels. *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 791–795, 1968.
- HUANG, B.S.; YIN, W.F.; SANG, D.H.; JIANG, Z.Y. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 664–670, 2012.
- HUEBNER, J. S.; DILLENBURG, R. G. Impedance spectra of hot, dry silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Am. Mineral.*, **80**, 46–64, 1995.
- JEYAPRABHA, C.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion inhibition of pure iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions by ethanolamines. *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 108–116, 2005.
- JIN Q.; LI, J.; XU, Y.; XIAO, X.; ZHANG, W.; JIANG, L. High-temperature oxidation of duplex stainless steels S32101 and S32304 in air and simulated industrial reheating atmosphere. *Corros. Sci.* **52**, 2846–2854, 2010.
- KANE, R.D.; CAYARD, M.S. Understanding critical factors that influence refinery crude corrosiveness. *Mater. Perform.* **38**, 48–54, 1999.
- KEDDAM, Michel; MATTOS, Oscar Rosa; TAKENOUTI, Hisasi. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: II. Determination of the Reaction Model. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 266–274, 1981.
- KEISER, J. T.; BROWN, C. W.; HEIDERSBACH, R. H. Characterization of the Passive Film Formed on Weathering Steel. *Corros. Sci.*, **23**, 251–259, 1983.
- LAI, Wei. **Impedance Spectroscopy as a Tool for the Electrochemical Study of Mixed Conducting Ceria**. Tese de doutorado. California Institute of Technology Pasadena, California, 2007.
- LAITINEN, T. Localized corrosion of stainless steel in chloride, sulfate and thiosulfate containing environments. *Corros. Sci.*, **42**, 421–441, 2000.

- LECKIE, H. P.; UHLIG, H. H. Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262–1267, 1966.
- LEGAT, A.; DOLECEK, V. Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise. *Corrosion*, **51**, 295–300, 1995.
- LI, H.; WAN, J.; MA, Y.; HUANG, M.; WANG, Y.; CHEN, Y. New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions. *Chem. Eng. J.*, **250**, 137–147, 2014.
- LORENZ, W. J.; MANSEELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corros. Sci.*, **21**, 647–672, 1981.
- LUO, Bing; XIA, Da-Hai. Characterization of pH Effect on Corrosion Resistance of Nuclear Steam Generator Tubing Alloy by In-situ Scanning Electrochemical Microscopy. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **30**, 59–66, 2014.
- MACDONALD, Digby D. The Point Defect Model for the Passive State. *Electrochem. Soc.*, **139**, 3434–3449, 1992.
- MAHGOUB, F.M.; ABD EL-NABEY, B.A.; EL-KHARASHI, S.A.; ATTEYA, M.; RAMADAN, M. SH.; KHAMIS, E. Inhibition of corrosion of steel in produced water of Western Desert crude oil. *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 775–781, 2002.
- MALIK, A.U.; MAYAN KUTTY, P.C.; SIDDIQI, N. A.; ANDIJANI, I. N.; AHMED, S. The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. *Corros. Sci.* **33**, 1809–1827, 1992.
- MANSFELD, F.; SHIH, H.; GREENE, H.; TSAI, C. **Analysis of EIS Data for Common Corrosion Processes**. In: SCULLY, John R.; SILVERMAN, David C.; KENDIG, Martin W. (Eds.). **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**. ASTM STP 1188. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1993, 37–53.
- MARSHALL, Alan G.; RODGERS, Ryan P. Petroleomics: Chemistry of the underworld. *PNAS*, **105**, 18090–18095, 2008.
- MARTIN, J.W.; HAN, X.; PERU, K. M.; HEADLEY, J. V. Comparison of high- and low-resolution electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of

- naphthenic acid mixtures in oil sands process water. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 1919–1924, 2008.
- MARTÍNEZ, D.; GONZALEZ, R.; MONTEMAYOR, K.; JUAREZ-HERNANDEZ, A.; FAJARDO, G.; HERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. A. L. Amine type inhibitor effect on corrosion–erosion wear in oil gas pipes. *Wear*, **267**, 255–258, 2009.
 - MATTOS, H.S.C.; PAIM, L. M.; REIS, J. M. L. Analysis of burst tests and long-term hydrostatic tests in produced water pipelines. *Eng. Fail. Anal.*, **22**, 128–140, 2012.
 - MATTOS, O. R.; GARCIA, L. A. C.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratoty and field results. *Electrochim. Acta*, **46**, 3879–3886, 2001.
 - MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cem. Concr. Compos.*, **25**, 491–502, 2003.
 - NEWMAN, Roger. Pitting Corrosion of Metals. *J. Electrochem. Soc. Interface-Spring*, 39-42, 2010.
 - NIEUWOUDT, M. K.; COMINS, J. D.; CUKROWSKI, I. Analysis of the composition of the passive film on iron under pitting conditions in 0.05M NaOH/NaCl using Raman microscopy in situ with anodic polarisation and MCR-ALS. *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 928–938, 2012.
 - OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interact.*, **112**, 59–65, 1998.
 - OLIVEIRA, R. R .L.; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S.; YAMAJI, F. M.; LEITE, F. L. **Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications.** In: BELLITTO, Victor (Ed.), **Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale.** InTech, 2012.
 - OSOKOGWU, U.; OGHENEKARO, E. Evaluation of corrosion inhibitors effectiveness in oilfield production operations. *International Journal of Scientific & Technology Research*, **1**, 19–23, 2012.

- PAPA VINASAM, S. **Corrosion Inhibitors**. In: REVIE, R. Winston (Ed.), 3^a ed. **Uhlig's Corrosion Handbook**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011, 1089–1105.
- PAPA VINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. First ed. San Diego: Gulf Professional Publishing, 2014, 133–177.
- PAPA VINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. First ed. San Diego: Gulf Professional Publishing, 2014.
- PIEHL, R.L. Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units. *Mater. Performance*, **27**, 37–43, 1988.
- RAISTRICK, I.D.; MACDONALD, J.R.; FRANCESCHETTI, D.R. In: MACDONALD, J.R. (Ed.), **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**. New York: J. Wiley & Sons, 1987.
- RAMANA K.V.S.; ANITA, T.; SUMANTRA MANDAL, KALIAPPAN, S.; SHAIKH, H.; SIVAPRASAD, P.V.; DAYAL, R.K.; KHATAK, H.S. Effect of different environmental parameters on pitting behavior of AISI type 316L stainless steel: Experimental studies and neural network modeling. *Mater. Des.*, **30**, 3770–3775, 2009.
- RAMYA, S.; ANITA, T.; SHAIKH, H.; DAYAL, R. K. Laser Raman microscopic studies of passive films formed on type 316LN stainless steels during pitting in chloride solution. *Corros. Sci.*, **52**, 2114–2121, 2010.
- RIBEIRO, D. V.; ROVERE, C. A. D.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E.; LABRINCHA, J. A.; ABRANTES, J. C. C.; MORELLI, M. R. Effect of Red Mud on the Corrosion of Reinforced Concrete Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ISRN Materials Science*, 1-11, 2011.
- RIGGS Jr, O. L. **Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition**. In: NATHAN, C.C. (ed). **Corrosion Inhibitors**. Houston: NACE, 1973, 7–27.
- ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.
- ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative

treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. *Fuel Process. Technol.*, **96**, 80–87, 2012.

- SASTRI, V. S. **Corrosion Inhibitors: Principles and Applications**. John Wiley and Sons, 1998.
- SATO, Norio. **Basics of Corrosion Chemistry**. In: Sanjay K. Sharma (Ed.) **Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges**. Wiley, 2011, 1–32.
- SCATTERGOOD, G.; STRONG, R.; LINDLEY, W. Naphthenic acid corrosion, an update of control methods. *Corrosion/87*, Paper No.197, NACE, 197–209, 1987.
- SCHMITT, G. Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *Br. Corros. J.*, **19**, 165–176, 1984.
- SCULLY, J. C. **The Fundamentals of Corrosion**. 2nd edition. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- SEKINE, I.; SANBONGI, M.; HAGWDE, H.; OSHIBE, T.; YUASA, M.; IMAHAMA, T.; SHIBATA, Y.; WAKE, T. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Cationic and Anionic Polymers in Cooling Water System. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3167–3173, 1992.
- SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**. Volume I - Metal/Environment Reactions, 3Rev.ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1994.
- SHUKLA, S. K.; SINGH, A. K.; QURASHI, M. A. Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of N-Phenylhydrazine-1,2-Dicarbothioamide on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 5779 – 5791, 2011.
- SILVERMAN, D. C. **Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques**. In: REVIE, R. Winston (Ed.), 3^a ed. Uhlig's Corrosion Handbook. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011, 1129-1166.
- SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *Br. Corros. J.*, **34**, 125–131, 1999.
- SOHN, I.; BINAGHI, C.; GUNGOR, P. Long-term energy projections: What lessons have we learned? *Energy Policy* **35**, 4574–4584, 2007.

- STREHBLOW, H. -H.; MARCUS, Philippe. **Mechanisms of Pitting Corrosion**. In: MARCUS, Philippe (ed). **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 3rd Ed. New York: Marcel Dekker, 2002, 349–394.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. *Corros. Sci.*, **44**, 1143–1149, 2002.
- TAIT, W. S.; HANDRICH, K. A.; TAIT, S. W.; MARTIN, J. W. **Analyzing and Interpreting Electrochemical Impedance Spectroscopy Data from Internally Coated Steel Aerosol Containers**. In: SCULLY, John R.; SILVERMAN, David C., KENDIG, Martin W. (Eds.). **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**. ASTM STP 1188. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1993, 428–437.
- TEBBAL, S. Critical Review of Naphtenic Acid Corrosion. *Corrosion/99*, Paper No. 380, NACE (1999).
- THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- TRASATTI, S. P.; GABETTA, G. Study of naphthenic acid corrosion by neural network. *Corros. Eng., Sci. Technol.*, **41**, 200 – 211, 2006.
- TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corros. Sci.*, **49**, 1394–1407, 2007.
- TURNBULL, A.; SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, **54**, 922–930, 1998.
- VEIL, John A.; PUDER, Markus G.; ELCOCK, Deborah; REDWEIK, Robert J. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. Argonne National Laboratory for U.S. Department of Energy, 2004. Disponível em: <<http://www.evs.anl.gov/pub/doc/producedwaterswp0401.pdf>>. Acesso em: julho 2012.
- VETTER, K.J. General kinetics of passive layers on metals. *Electrochem. Acta*, **16**, 1923–1937, 1971.

- WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
- World Corrosion Organization (WCO). Now is the Time. A paper presented by George F. Hays, PE, Director General, World Corrosion Organization. Disponível em: <http://www.corrosion.org/images_index/nowisthetime.pdf>. Acesso em: junho de 2012.
- WU, X.Q.; JING, H.M.; ZHENG, Y.G.; YAO, Z.M.; KE, W. Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion. *Corros. Sci.*, **46**, 1013–1032, 2004.
- YAMAMOTO, T.; FUSHIMI, K.; SEO, M.; TSURI, S.; ADACHI, T.; HABAZAKI, H. Depassivation–repassivation behavior of type-312L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation. *Corros. Sci.*, **51**, 1545–1553, 2009.
- YAZDANFAR, K.; ZHANG, X.; KEECH, P. G.; SHOESMITH, D. W.; WREN, J.C. Film conversion and breakdown processes on carbon steel in the presence of halides. *Corros. Sci.*, **52**, 1297–1304, 2010.
- YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*, **84**, 97–104, 2005.
- YIN, Y.; NIU, L.; LU, M.; GUO, W.; CHEN, S. In situ characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9193–9199, 2009.
- ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO₂-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production. *Corros. Sci.*, **51**, 87–94, 2009.
- ZHANG, X.; XIAO, K.; DONG, C.; WU, J.; LI, X.; HUANG, Y. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. *Eng. Fail. Anal.* **18**, 1981–1989, 2011.
- ZHAO, L.; TENG, H. K.; YANG, Y. S.; TAN, X. Corrosion inhibition approach of oil production systems in offshore oilfields. *Mater. Corros.*, **55**, 684–688, 2004.
- ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. Rio de Janeiro: *Bol. Téc. PETROBRAS*, **45**, 21–25, 2002.

ANEXO B

Certificado de Qualidade do aço carbono



Gerdau - Aço para
Indústria

CERTIFICADO DE QUALIDADE

Gerdau Aços Longos S.A. - Barão de Cocais

Av. Getúlio Vargas, 1555 CEP 35970-000 - BARÃO DE COCAIS/MG
Fone: (31) 3837-8100 Fax: (31) 3837-8223

CERTIFICAMOS QUE O PRODUTO ESTÁ DE ACORDO COM OS REQUISITOS DA NORMA TÉCNICA CITADA.													
Cliente				Nota Fiscal			Certificado No						
CEDISA CENTRAL DE AÇO S/A				230655			648107 - BCOC						
Descrição do Produto				Data Emissão			Folha No						
BARRA REDONDA				02.10.2013			1 DE 1						
Norma/Qualidade													
ASTM A36 / NBR7007 MR250													
Bitola	Corrida	Peso (kg)	C %	Mn %	Si %	S %	P %	LE N/mm2	LR N/mm2	Alng %			
3/8	46647023	1093	0,13	0,53	0,13	0,013	0,031	308	444	31,00			
Código das Propriedades Mecânicas											Observações		Responsável pela Qualidade
LE Limite de Escoamento LR Limite de Resistência Alng Alongamento													Leonardo Radicchi Soares Cunha CREA 86580/D