Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da corrosão de aço carbono 1020 em meio de petróleo.

Emerson C. Rios[1], Alexsandro M. Zimer[2], Marcos B.J.G. de Freitas[3],
Lúcia H. Mascaro[4], Ernesto C. Pereira[5]

Abstract

The chemical attack on crude oil, which contains corrosive compounds such as H_2S, CO_2, naphthenic acids and salts dissolved in the aqueous phase, combined with effects such as: pH variation, temperature, flow and pressure have great influence on the corrosion rate of steel equipment. Whereas the aqueous phase contained in the oil, this study aim to evaluate different types of corrosion over the AISI 1020 carbon steel in 17°API oil with different amounts of emulsified sea water and in its aqueous extracts. Due to the high oil electrical resistance, the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to measurement in crude oil and polarization curves in aqueous extract. The spectra obtained using EIS have three semi-circles, and at high frequencies (> 10Hz) the capacitive and resistive effect is predominant due to the bulk of crude oil and medium (10 - 0.05 Hz) and low (<0.05 Hz) frequencies the effects of adsorption, electrical double layer and resistance transfer charge at the electrode interface are predominant. *In-situ* optical imaging was obtained during accelerated corrosion of steel in aqueous extract medium, checking the change in the morphology of the attack and corrosion rate. The methods used herein allow us to estimate the rate and identify the predominant type of corrosion in the system steel/oil.

Keywords: Corrosion, Petroleum, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Resumo

A agressão química do petróleo, o qual contém compostos corrosivos tais como H_2S, CO_2, ácidos naftênicos e sais dissolvidos em fase aquosa, combinada com efeitos de variação do pH, temperatura, fluxo e pressão, têm grande influência na taxa de corrosão em equipamentos de aço. Considerando a fase aquosa contida no petróleo, neste trabalho foram estudados os tipos de corrosão do aço carbono AISI 1020 em petróleo 17°API com diferentes quantidades de água do mar emulsionada e em seus extratos aquosos. Devido à alta resistividade elétrica do petróleo, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para a realização de medidas no petróleo bruto e curvas de polarização no extrato aquoso. Os espectros obtidos por EIE apresentam três semi-círculos, sendo que em altas freqüências (>10Hz) predomina o efeito capacitivo e resistivo do *bulk* do petróleo e em médias (10 – 0.05Hz) e baixas (< 0.05Hz) freqüências os efeitos de adsorção, dupla camada elétrica e resistência a transferência de carga na interface do eletrodo são predominantes. Imagens ópticas *in-situ* foram obtidas durante corrosão acelerada do aço/extrato aquoso, verificando-se

[1] Mestre-Bolsista – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - UFSCar
[2] Dr-Pesquisador – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - UFSCar
[3] Dr-Professor – Dept. Física e Química - Universidade Federal do Espírito Santo
[4] PHD-Professora – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - UFSCar
[5] PHD-Professor – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - UFSCar

a variação na morfologia do ataque e a taxa de corrosão. Os métodos utilizados possibilitam estimar a velocidade e identificar o tipo de corrosão predominante no sistema aço/petróleo.

Palavras chave: Corrosão, Petróleo, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Introdução

A corrosão na indústria petrolífera ocorre de forma intensa em muitas etapas da produção como, em tanques, tubulações e dutos [1]. Além de diversos compostos orgânicos corrosivos, o petróleo contém água com sais dissolvidos devido ao processo de extração, o que pode influir na taxa de corrosão. Parte dela é removida nas etapas iniciais antes do transporte do petróleo até as refinarias e parte fica misturada ao óleo. As gotículas de água que se encontram livres ou em emulsão podem entrar em contado com o duto ou serem decantadas ao longo do trajeto. A solução aquosa resultante possui composição complexa, constituída de sais e compostos orgânicos polares que se transferem do óleo para a água.

Em estudos de sistemas eletroquímicos com meios de baixa condutividade iônica, tal como o petróleo, técnicas de corrente contínua tornam-se inviáveis devido à alta contribuição da queda ôhmica na solução. Nestes casos, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) torna-se uma das poucas técnicas eletroquímicas viáveis para compreender o comportamento do sistema. Esta técnica foi utilizada para analisar as propriedades eletroquímicas de lubrificantes e foram estabelecidas relações entre a composição química destes com os dados espectrais [2, 3, 4]. Observou-se uma forte influência da temperatura, potencial dc, geometria e espaçamento dos eletrodos no perfil do espectro [2]. Esse tipo de sistema apresenta três regiões de freqüência características: altas freqüências relacionadas aos processos de relaxação que ocorrem no “bulk” da solução, médias freqüências associadas ao processo de adsorção de espécies ativas na superfície do eletrodo e, em baixas freqüências, os processos de difusão e de transferência de carga. Pela análise e modelagem desses processos foi possível propor um circuito equivalente que pode ser utilizado para a interpretação da variação do comportamento eletroquímico desse tipo de meio com as mudanças na composição química do sistema.

Considerando a agressividade química da fase aquosa contida no petróleo, neste trabalho foram estudados a corrosão do aço carbono AISI 1020 em petróleo puro 17 ^{o}API com diferentes quantidades de água do mar emulsionada e seus extratos aquosos com o auxílio de técnicas eletroquímicas e ópticas. Para a realização do trabalho foram realizadas medidas no petróleo bruto e curvas de polarização para o extrato aquoso. Imagens ópticas *in-situ* foram obtidas a partir de medidas de corrosão acelerada do aço no extrato aquoso para verificar a variação na morfologia gerada pelo ataque.

Metodologia

Preparação dos eletrodos de trabalho: A amostra de aço carbono AISI 1020 utilizada neste trabalho apresenta a composição dada na Tabela I, a qual foi determinada pelas técnicas de absorção atômica e combustão direta.

Tabela I: Composição química do aço carbono AISI 1020 utilizado neste trabalho.

Constituinte	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Zn
% (m/m)	0,0005	0,186	0,022	0,017	99,111	0,509	0,002	0,013	0,003	0,030	0,106	<0,0005

Foi feito um tratamento térmico do aço a 900 ^{o}C em um forno tubular com atmosfera de gás inerte durante 60 minutos, seguindo-se de resfriamento ao ar da amostra para aliviar as tensões mecânicas e homogeneizar o tamanho dos grãos [5]. Utilizou-se resina poliéster para embutimento das amostras mantendo-se apenas a superfície do aço exposta com área de 1 cm^2 na maioria dos casos, conforme será descrito a seguir. Após a cura da resina por 24 horas, as amostras foram lixadas em politriz com as lixas 120, 240, 400, 600 e 1200 sob fluxo de água. Para as medidas eletroquímicas com monitoramento óptico no microscópio, foi efetuado um polimento extra dos eletrodos com pasta de diamante 0,25 µm de granulometria. Antes da utilização, as amostras foram limpas em ultra-som com acetona pura e água deionizada.

Amostras de petróleo: Foram utilizadas amostras de petróleo puro com as características apresentadas na Tabela II, e emulsões feitas a partir da adição de pequenas quantidades de água do mar simulada, preparada de acordo com a recomendação de Lyman e Fleming (1940) [6], para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela II: Características do petróleo utilizado neste trabalho.

ENSAIO	TÉCNICA	PROCEDIMENTO	RESULTADO	UNIDADE
Água Livre	Decantação	Interno POP-LP-001	0,14	% v/v
BSW (emulsão – óleo)	Centrifugação	ASTM D 4007-02	0,37	% v/v
BSW Total	Calculado	Soma (água livre + BSW)	0,51	% v/v
Densidade do óleo a 20/4 ºC	Densitometria	ASTM D 1298	0,9493	g/cm^3
Grau API a 60 ºF	Densitometria	Calculado	17,0	-
Sal no óleo	Potenciometria	ASTM D 6470-99	945,5322	mg/L
Índice de Acidez Total	Potenciometria	ASTM D 664-06	3,2470	mgKOH/g
Viscosidade Cinemática a 20 ºC	Viscosimetria	Calculado	3122	cSt
Viscosidade Cinemática a 40 ºC	Viscosimetria	Calculado	557,9	cSt
Viscosidade Cinemática a 50 ºC	Viscosimetria	ASTM D 7042	280,9	cSt
Viscosidade Cinemática a 60 ºC	Viscosimetria	ASTM D 7042	154,9	cSt

A adição ao petróleo de água do mar simulada foi feita sob agitação constante por uma barra magnética em uma temperatura de 40 ºC. Após a mistura observou-se a presença de uma única fase para as seguintes quantidades de água adicionadas: 0,5; 1,0; 2,0 e 4.0 % (v/v).

Preparação do extrato aquoso do petróleo: A partir do aquecimento a 80 ºC, considerada temperatura ótima para separação da fase aquosa, [7] seguido de centrifugação da amostra de petróleo, foi possível extrair a fase aquosa do petróleo, denominada neste trabalho de extrato aquoso. Esse extrato foi utilizado para as medidas ópticas *in-situ* durante o processo de corrosão acelerado por curvas de polarização.

Medidas eletroquímicas: Devido a baixa condutividade elétrica do petróleo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as medidas feitas em petróleo e suas emulsões com água do mar. Utilizou-se uma célula eletroquímica termostatizada feita de teflon, conforme esquematizada na Figura 01, onde o eletrodo de trabalho (ET) foi o aço carbono AISI 1020, preparado conforme descrito anteriormente, e o eletrodo auxiliar (EA) foi um eletrodo de Platina desenvolvido por Pereira e col.[8] embutido em resina de poliéster. Como o fluxo de corrente elétrica que passa através do EA é muito baixo, devido a alta resistividade do petróleo, utilizou-se este eletrodo também como eletrodo de pseudo-referência (ER) [9]. A distância entre o ET e o EA foi controlada através de um espaçador de teflon disposto conforme a Figura 01. O equipamento utilizado para as medidas foi um potenciostato/galvanostato Autolab - PGSTAT 20 controlado pelo programa FRA (Frequency Response Anlyzer System) que permite aquisição e tratamento dos dados. O intervalo de freqüência foi de 50 kHz a 1 mHz distribuído logaritimamente em 10 pontos

por década, com amplitude de 350 mV a partir do potencial de circuito aberto da célula. Além do FRA também foi utilizado o programa ZView versão 3.1 para o tratamento dos dados de impedância.

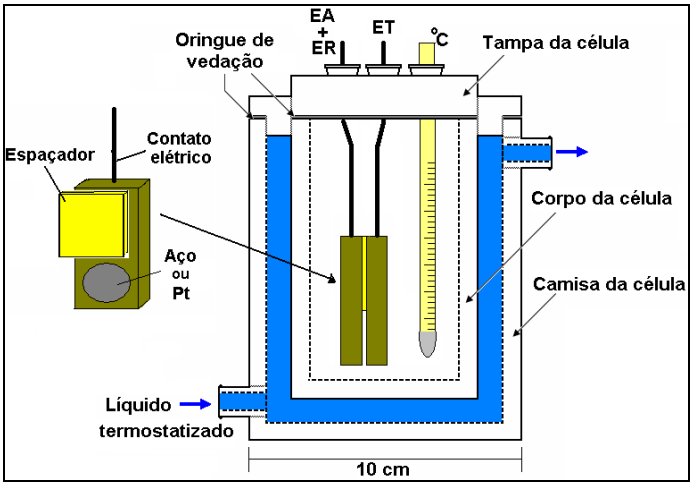


Figura 01: Célula eletroquímica utilizada para as medidas em meio de petróleo.

As medidas realizadas com o extrato aquoso do petróleo foram feitas em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, onde o aço carbono AISI 1020 foi o ET, um fio de Pt o EA e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl. As curvas de polarização foram obtidas na temperatura ambiente e a 1 $mV.s^{-1}$, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato Autolab – PGSTA 30 controlado pelo programa GPES (General Purpose Electrochemical System), que permite aquisição e tratamento dos dados.

Monitoramento óptico do processo corrosivo: A célula eletroquímica utilizada na medida de corrosão acelerada foi adaptada a um Microscópio Triocular Metalográfico Invertido da marca Opton-TNM-07T-PL, conectado a um microcomputador para aquisição e tratamento de imagens digitais com o programa Scope Photo. A Figura 02 apresenta o esquema de disposição da célula no microscópio. Foi possível a captura de imagens da superfície do eletrodo de trabalho com aumento de 200 X em intervalos de 5 segundos durante a curva de polarização. Também foram obtidas imagens microscópicas das amostras de aço após realização das medidas de EIE em meio de petróleo.

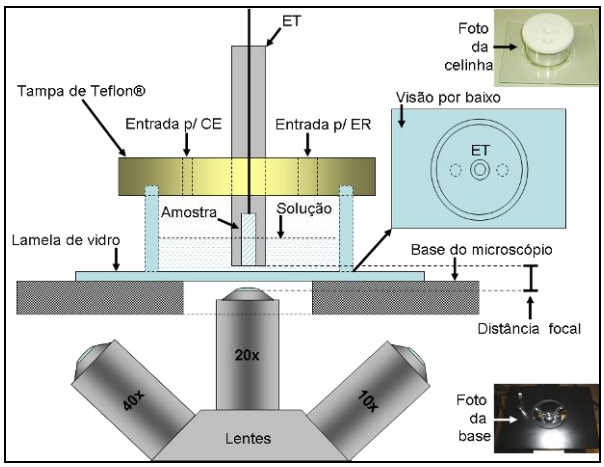


Figura 02: Esquema de disposição da célula eletroquímica no microscópio óptico metalográfico para medidas eletroquímicas *in-situ*.

Resultados e discussão

Após os ensaios de impedância eletroquímica realizados com o aço AISI 1020 em emulsões de petróleo e água do mar, nas composições descritas anteriormente, os eletrodos foram polarizados em 0,5 V acima do potencial de circuito aberto durante 1 hora e então foram limpos com gasolina pura e tolueno para a seguir serem feitas as observações ópticas. Através de observação a olho nu foi possível verificar sinais de corrosão localizada na forma de pequenos alvéolos de diâmetro variando entre 1 e 2 mm como mostra a Figura 03a, referente ao eletrodo utilizado na emulsão de petróleo/água do mar 0,5%. A Figura 03b apresenta uma micrografia da região alveolar, aspecto que também foi apresentado pelo eletrodo utilizado em emulsão com 1,0% de água. Quando exposto ao ensaio na emulsão com concentração 2,0% de água, os alvéolos não ficaram bem definidos e apresentaram um ataque não tão profundo, no entanto, ocorreu uma maior quantidade destes ataques na superfície do eletrodo. Na Figura 03c é observada a micrografia de um desses alvéolos, onde pode-se verificar a presença de pequenos pites. A morfologia dos eletrodos utilizados em emulsão de 4,0% é característica de ataque por pites, como pode ser verificado na Figura 03d.

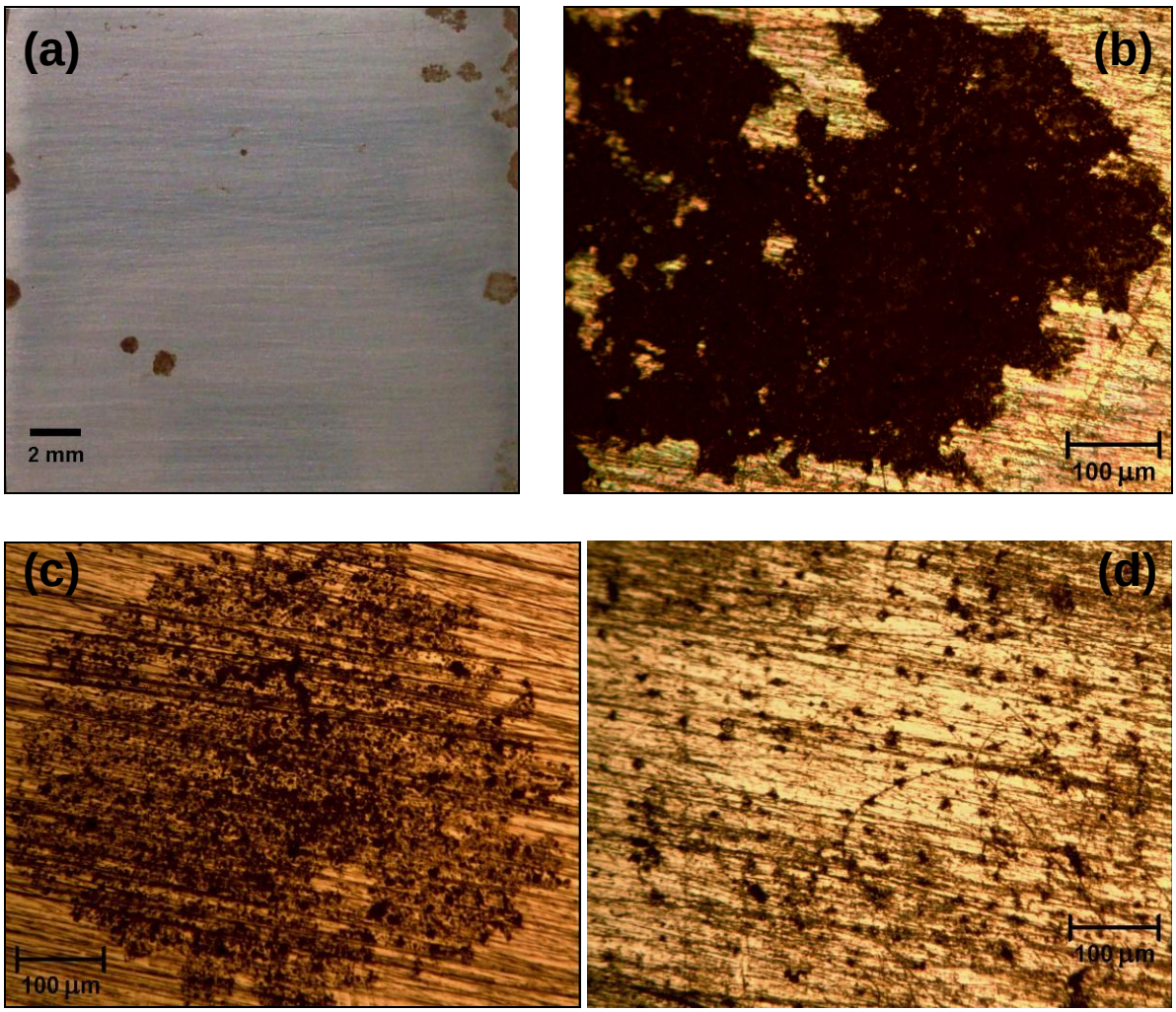


Figura 03: Fotografia e micrografias da superfície dos eletrodos de aço AISI 1020 após medidas de EIE em emulsões de petróleo: a) e b) 0,5 % de água; c) 2,0% de água e d) 4,0% de água.

Através dessa análise óptica fica evidente uma alteração no tipo de corrosão, mudando de formas alveolares para pites quando a quantidade de água no petróleo tende a aumentar. Uma explicação plausível para isto é a alteração na molhabilidade do aço quando

a composição da emulsão se torna rica em água do mar. A molhabilidade é a capacidade de adesão de gotículas de água na superfície do aço e está relacionada à composição do petróleo, ao tipo de aço, energia livre superficial do aço, rugosidade entre outras propriedades físicas. Em estudo recente a molhabilidade de oleodutos foi estudada levando em conta o ângulo de contato entre a gota e a superfície metálica, e observou-se que a presença de ácidos no petróleo associada com a baixa energia livre superficial do aço do duto são fatores que aumentam fortemente a molhabilidade [10].

Para realização das medidas de impedância eletroquímica é necessário que o sistema a ser estudado esteja em equilíbrio ou no caso de estudos de corrosão que esteja em estado estacionário. Essa estabilidade do sistema pode ser verificada pela baixa variação no valor de potencial de circuito aberto (E_{oc}), que apresenta um valor próximo ao do potencial de corrosão do sistema, durante o tempo necessário para efetuar a medida de impedância. A Figura 04 mostra as curvas do valor médio de E_{oc} para replicatas do sistema aço carbono AISI 1020 nas 12 horas após o momento de imersão do eletrodo em emulsões de petróleo e água do mar. É possível verificar uma tendência a valores de E_{oc} mais negativos quando a percentagem de água na emulsão é superior a 2,5%, indicando uma maior tendência à corrosão, como já esperado. Em emulsões com composição entre 0,5% e 2,0% de água o valor de E_{oc} não segue uma tendência, e isto pode estar relacionado à quantidade de água livre e emulsionada no petróleo. Acima da concentração de 2,5% a quantidade de água livre tende a aumentar, o que ocasiona numa maior molhabilidade do aço e portanto a uma maior tendência à corrosão. Outra característica importante que pode ser observada nesse sistema é o aumento da quantidade de ruído nas curvas de E_{oc} para emulsões com maior quantidade de água, indicando maior atividade corrosiva na superfície do eletrodo. Esse ruído é devido a processos corrosivos que apresentam natureza randômica e que se manifestam como flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário [11, 12]. Provavelmente essa variação no perfil do ruído quando se tem uma variação na quantidade de água está diretamente relacionado ao tipo e intensidade de ataque, conforme apresentado na Figura 03.

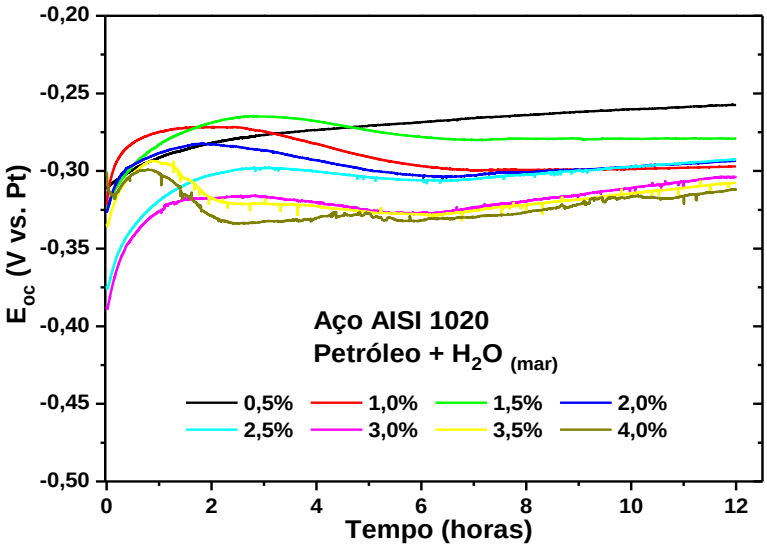


Figura 04: Curvas de potencial de circuito aberto do sistema aço/petróleo com diferentes percentagens de água do mar (v/v); T = 25 ºC.

Após 12 horas de imersão dos eletrodos no petróleo foram obtidos os espectros de impedância eletroquímica. A Figura 05 apresenta um espectro do sistema aço AISI 1020 em petróleo, sendo possível verificar a presença de 3 semi-círculos. Antes de iniciar a análise do

espectro, a qualidade dos dados de impedância foram checados através do teste de Kramers-Kronig, o qual apresentou boa correlação entre os dados de Z' e Z'' com dispersão inferior a 5%, podendo portanto ser feita uma análise com boa precisão do espectro através de circuito equivalente [13]. Foi observado que o perfil do espectro é bastante sensível a pequenas variações experimentais, o que torna necessário um controle preciso para obter reprodução das medidas. Utilizando-se dessa sensibilidade do perfil do espectro à variações experimentais é possível correlacionar o efeito que determinadas alterações nas propriedades físicas do sistema podem causar no espectro.

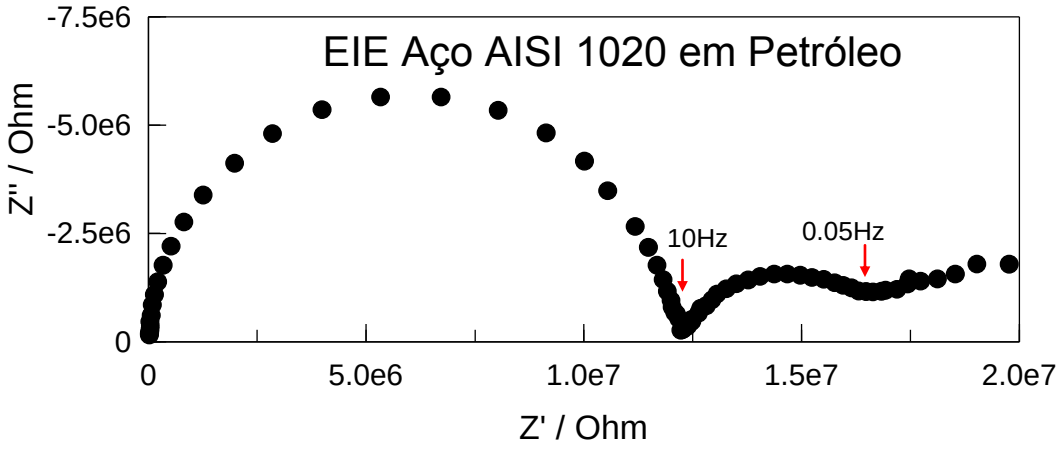


Figura 05: Espectro de impedância do aço AISI 1020 em petróleo. ER: Pt, (40ºC).

Através da variação da distância do eletrodo de trabalho ao eletrodo auxiliar foi possível verificar alteração apenas no semi-círculo de maior freqüência (>10 Hz), como pode ser observado na Figura 06. Esse semi-circulo apresenta um tempo de relaxação invariável com a distância e da ordem de 1 ms, como visto pelo diagrama de Bode. Os valores de impedância real (Z'), nos pontos onde esses semi-círculos fecham, aumentam linearmente com o aumento da distância entre os eletrodos com um coeficiente de correlação linear 0,997. Através do coeficiente angular da curva de Z' x distância foi possível obter o valor de 20,6 MΩ.mm, que é a resistividade do petróleo na célula eletroquímica aqui estudada. Fica claro a partir desse resultado que o primeiro semi-círculo no espectro de impedância desse tipo de sistema está relacionado aos efeitos resistivos e capacitivos do *bulk* do petróleo, e não da interface eletrodo/petróleo, como também já foi observado em outros trabalhos da literatura para estudos de impedância em meios coloidais semelhantes ao petróleo [2, 14]. Como já descrito nestes trabalhos, pode-se representar esse efeito de relaxação do bulk como um circuito equivalente composto de dois R|C em série (Figura 06), com ambas capacitâncias da ordem de 10 pF e resistências que podem variar de kOhm a Mohm, relacionadas a pequenas moléculas com dipolos e grandes micelas respectivamente.

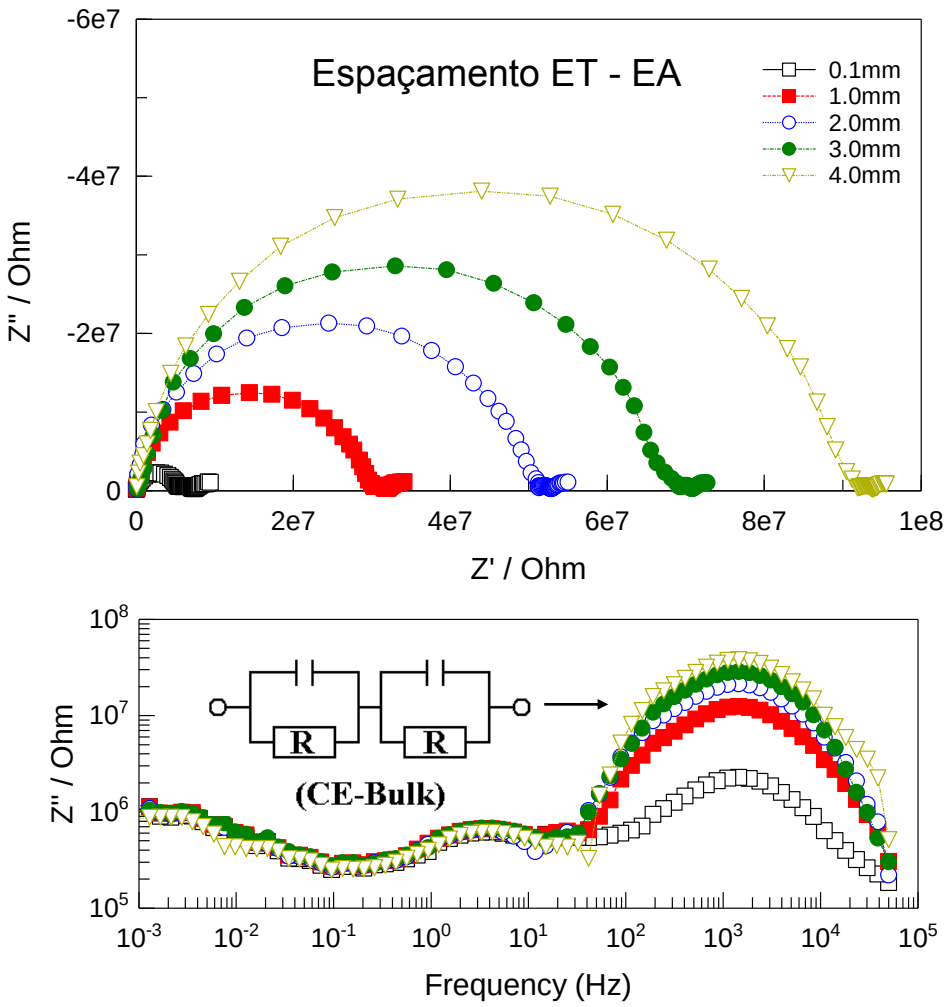


Figura 06: Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes distâncias entre EA e ER, (40ºC). Abaixo diagrama de Bode evidenciando variação em alta freqüência e circuito equivalente para o bulk do petróleo.

A região de média freqüência (10 Hz – 0,05 Hz) é representada por um semi-círculo capacitivo com pequeno ângulo de depressão, constante de relaxação da ordem de 1 s, e que pode ser ajustado por um circuito equivalente constituído de um elemento de fase constante em paralelo com um resistor (R|CPE). A impedância do CPE é dada pela seguinte equação:

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{T(i.w)^P} \qquad \text{(eq.01)}$$

onde o parâmetro CPE-T está relacionado à capacitância e CPE-P à irregularidade da superfície analisada e que tende a 1 para superfícies perfeitamente planas.

Foram realizadas medidas experimentais variando-se a área do eletrodo de trabalho e a partir do ajuste desse semi-círculo de média freqüência pôde-se observar que a sua capacitância varia proporcionalmente com a área, na razão de 0,288 $\mu F.cm^{-2}$, como pode ser verificado pelos dados experimentais e calculados mostrados na Tabela IV. Essa característica induz a associação desse semi-círculo com efeitos de adsorção de espécies químicas do petróleo na superfície do eletrodo e que pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$C_{ADS} = \frac{F^2 A\Gamma}{4RT} \qquad \text{(eq.02)}$$

onde: F é a constante de Faraday; A a área do eletrodo; Γ a quantidade de espécies adsorvidas; R a constante dos gases e T a temperatura.

Tabela IV: Valores obtidos experimentalmente e calculados dos elementos do circuito $R_{bulk}(R_{ads}|CPE_{ads})$ referentes ao semi-círculo de média freqüência para diferentes áreas do eletrodo de trabalho, A_{ET}.

A_{ET} (cm^2)	R_{bulk} (Ohm)	CPE-T (F)	CPE-P	R_{ads} (Ohm)	C^* (F)
1	$7{,}77 \times 10^{7}$	$1{,}85 \times 10^{-7}$	0,65	$1{,}32 \times 10^{7}$	$2{,}75 \times 10^{-7}$
2,44	$4{,}01 \times 10^{7}$	$4{,}39 \times 10^{-7}$	0,57	$4{,}33 \times 10^{6}$	$6{,}60 \times 10^{-7}$
4,18	$1{,}26 \times 10^{7}$	$8{,}92 \times 10^{-7}$	0,71	$2{,}78 \times 10^{6}$	$1{,}19 \times 10^{-6}$

*Capacitância real de adsorção calculada a partir da seguinte equação [15]: $C_{ads}^{P} = T\left[\frac{1}{R_{bulk}} + \frac{1}{R_{ads}}\right]^{P-1}$

O efeito da temperatura no espectro do sistema aço/petróleo foi estudado e verificaram-se alterações significativas não só na resistividade do bulk que tende a diminuir com o aumento da temperatura, mas também nas regiões de média e baixa freqüência, como se pode observar nos diagramas de Nyquist e Bode, Figura 07.

Para obter os parâmetros dos semi-círculos de média e baixa freqüência foi feito um ajuste do espectro nessas regiões utilizando-se o circuito $R_{bulk}(R_{ads}|CPE_{ads})$ mostrado anteriormente com o acréscimo de uma impedância difusional (Z_{dif}), representando o transporte de massa através das camadas de adsorção do eletrodo, e em série à R_{ads} (Figura 07). A impedância difusional contém dois elementos em paralelo: capacitância e resistência difusional (Z_{dif}-C e Z_{dif}-R), e estas se manifestam em baixas freqüências onde as espécies químicas tal como as micelas de asfaltenos contendo água do mar, e moléculas de ácidos naftênicos, contidas no bulk do petróleo, têm tempo para se rearranjar e se mover através das camadas adsorvidas na superfície do eletrodo. A Tabela V apresenta os dados experimentais referentes ao ajuste dos espectros mostrados na Figura 07, e pode-se observar um decaimento exponencial das resistências de bulk (R_{bulk}), difusional (Z_{dif}-R) e de adsorção (R_{ads}) com o aumento da temperatura. Todos esses fatores podem ser utilizados para comparar tendências de corrosão em um sistema, no entanto, ainda não foi possível estimar a taxa de corrosão apenas com esses parâmetros. Para tanto, será necessário efetuar um estudo variando a concentração de componentes corrosivos, tal como a variação na concentração de água do mar, e em temperaturas mais altas onde os processos difusionais e de transferência de carga ocorrem mais rapidamente.

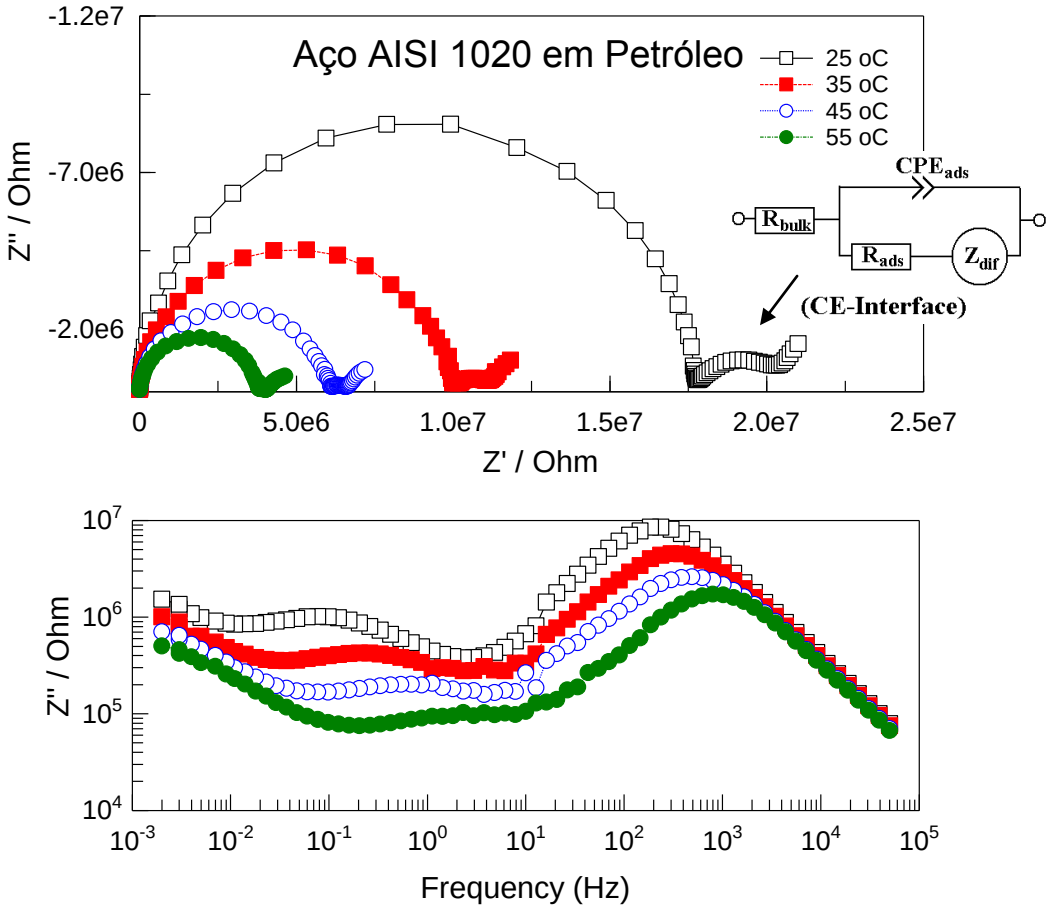


Figura 07: Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes temperaturas. Abaixo diagrama de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.

Tabela V: Valores obtidos experimentalmente dos elementos do circuito $R_{bulk}(CPE_{ads}|R_{ads}$-$Z_{dif})$ referentes ao ajuste dos semi-círculos de média e baixa freqüência para diferentes temperaturas.

T (ºC)	R_{bulk} (Ohm)	CPE_{ads}-T (F)	CPE_{ads}-P	R_{ads} (Ohm)	Z_{dif}-R (Ohm)	Z_{dif}-T (F)	Z_{dif}-P
25	1.76×10^{7}	4.77×10^{-7}	0.71	3.07×10^{6}	6.39×10^{6}	494	0.75
35	9.95×10^{6}	4.83×10^{-7}	0.78	1.10×10^{6}	3.02×10^{6}	411	0.53
45	5.98×10^{6}	3.92×10^{-7}	0.72	$0,56 \times 10^{6}$	1.99×10^{6}	341	0.52
55	3.70×10^{6}	2.88×10^{-7}	0.71	$0,30 \times 10^{6}$	1.14×10^{6}	197	0.50

As medidas de EIE realizadas com as emulsões de água do mar simulada em petróleo são apresentadas na Figura 08a, onde se pode observar o forte efeito que a variação na quantidade de água produz no perfil do espectro de impedância. Em relação à resistividade do petróleo é possível verificar uma diminuição de seu valor com o aumento da quantidade de água, o qual também apresenta variação na constante de tempo de relaxação cerca de uma ordem de grandeza maior quando a concentração de água passa de 0,5 para 4,0 %. Provavelmente, isso ocorre devido ao aumento da força iônica proveniente do aumento da quantidade de água que se encontra dentro das micelas de asfaltenos. Para facilitar a visualização e análise do perfil dos semi-círculos de frequências mais baixas no diagrama de Nyquist, a Figura 08b apresenta apenas a região espectral de média e baixa frequência, da qual foi subtraída a impedância referente ao bulk. Os semi-círculos de média e baixa

freqüência relacionados com os fenômenos de interface são alterados drasticamente e isso se deve provavelmente a uma complexa mudança na composição da camada de adsorção na superfície do eletrodo.

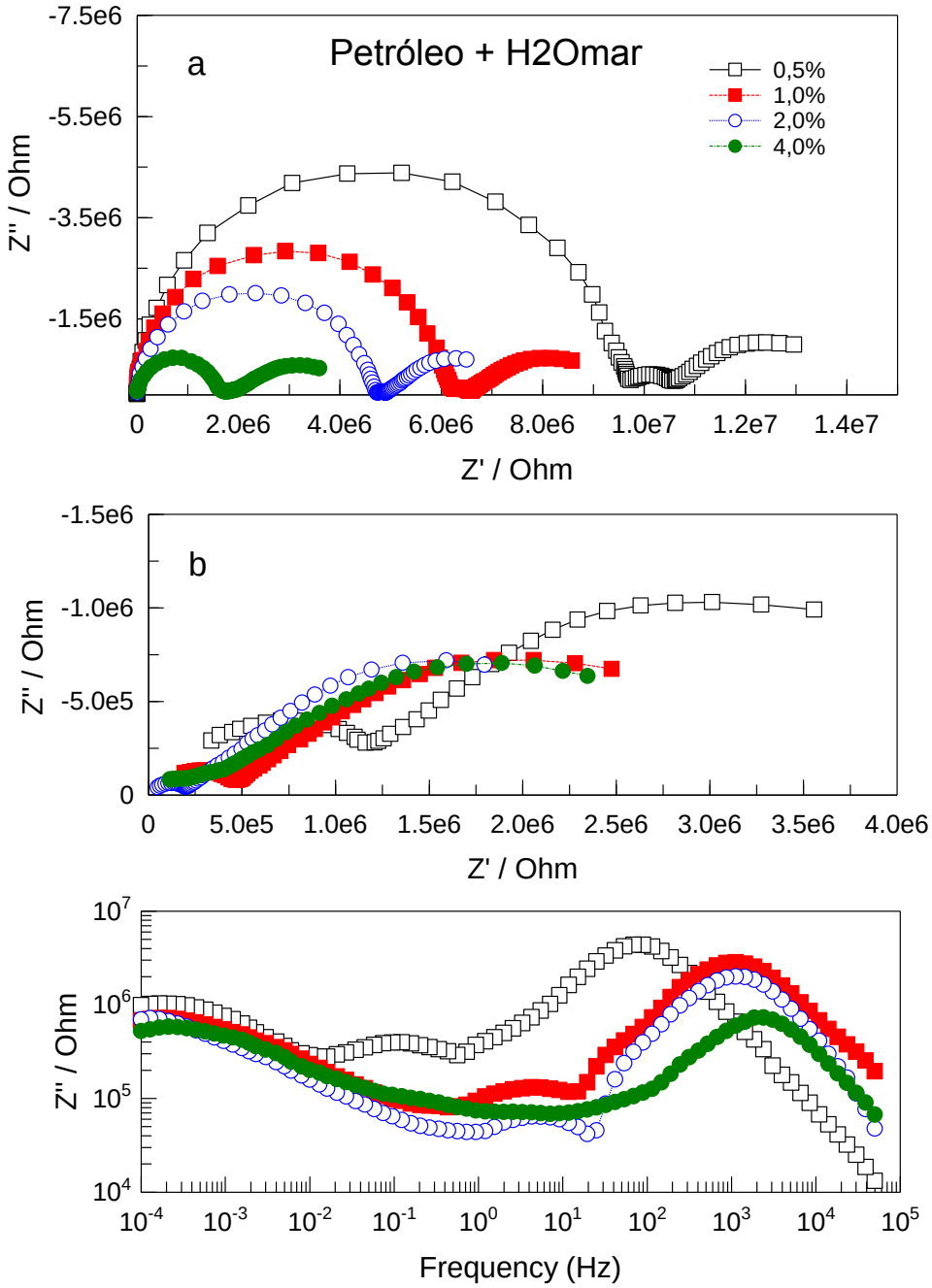


Figura 08: Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função da quantidade de água presente na emulsão (v/v), (40ºC); a) espectro completo e b) espectro sem a contribuição do bulk. Abaixo diagrama de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.

Em sistemas onde a camada difusiva adsorvida no eletrodo pode ser considerada finita, a impedância difusional é dada por:

$$Z_{\mathrm{DIFF}} = \frac{RT}{n^2 F^2 DC} \frac{\tanh\sqrt{(j\omega L^2/D)}}{\sqrt{(j\omega/D)}} \qquad \text{(eq. 03)}$$

e a frequência crítica (ω_c) é determinada por:

$$\omega_C = \frac{D}{L^2} \qquad \text{(eq. 04)}$$

onde D é o coeficiente de difusão e L a espessura da dupla camada. Em sistemas não aquosos compostos de moléculas grandes, como é o caso do petróleo, o coeficiente de difusão das espécies químicas está na ordem de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ e a dupla camada é da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} cm, o que fornece uma frequência crítica entre 0,1 e 1 mHz [2]. Desta maneira foi necessário estender a faixa de frequência utilizada nas medidas de 1 mHz para 0,1 mHz, a fim de possibilitar a análise dos dados obtidos por regressão não linear.

A resistência de transferência de carga (R_{ct}) é um elemento não linear controlada pela relação de Butler-Volmer e está relacionada a energia de ativação e distância entre espécies que irão causar a corrosão e a interface do eletrodo. Se não existir transferência de elétron entre o aço e espécies corrosivas na superfície do mesmo, o eletrodo tende a se polarizar indefinidamente. Por outro lado, se ocorrer alguma reação de corrosão R_{ct} se torna pequena e se conecta em paralelo com a capacitância da dupla camada (C_{dl}). Desse modo, tendo em vista as propriedades físico-químicas já observadas no decorrer deste trabalho e com base em trabalhos observados na literatura, pôde-se ajustar os espectros de média e baixa frequência obtidos das medidas realizadas com as emulsões, com o auxílio de regressão não linear utilizando um circuito equivalente. A Figura 09 apresenta esse circuito equivalente proposto e os espectros experimentais sobrepostos com os ajustes teóricos, dos quais foram extraídos os valores apresentados na Tabela VI.

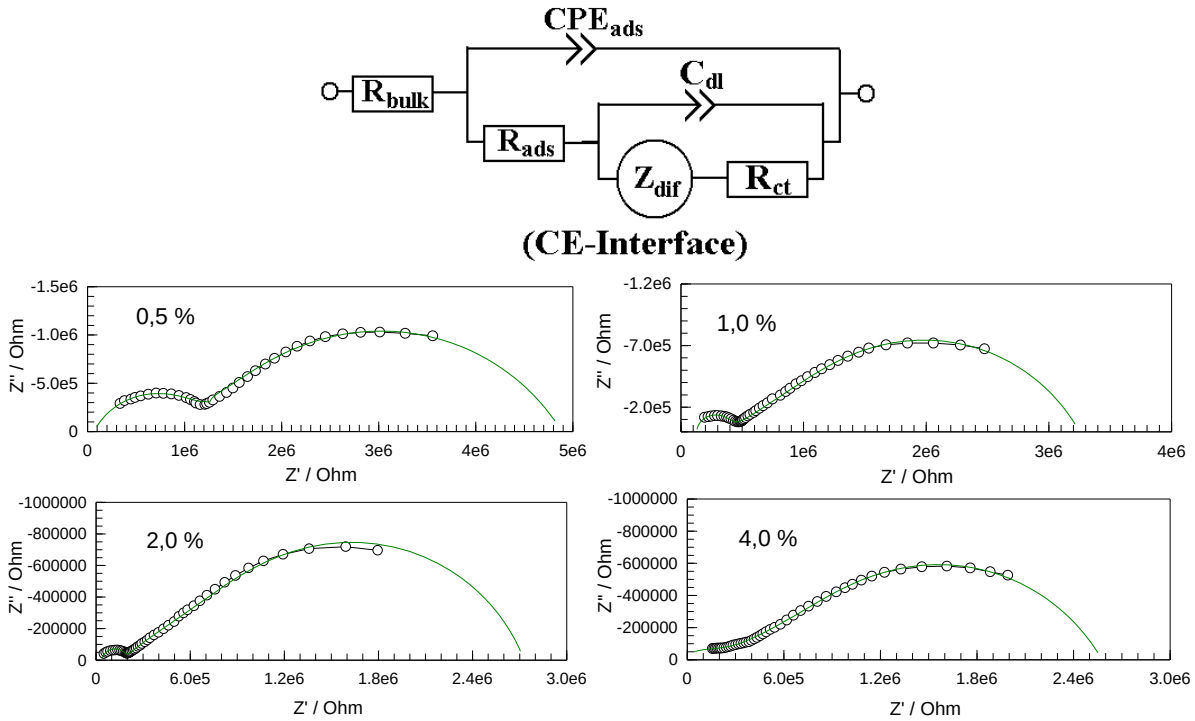


Figura 09: Acima: circuito equivalente proposto a partir das observações experimentais para a interface aço/petróleo; abaixo: dados experimentais das medidas realizadas com as emulsões petróleo/água (◦) sobrepostos pelo ajuste teórico do circuito (—).

Tabela VI: Valores obtidos experimentalmente através do ajuste dos espectros e circuito equivalente apresentados na Figura 09.

$[H_2O]$ (%)	CPE_{ads}-T (F)	CPE_{ads}-P	R_{ads} (Ohm)	CPE_{dl}-T (F)	CPE_{dl}-P	Z_{dif}-R +R_{ct} (Ohm)	Z_{dif}-T (F)	Z_{dif}-P
0,5	8.79×10^{-7}	0.70	1.23×10^{6}	$2,40 \times 10^{-6}$	0,65	3.54×10^{6}	68	0.82
1,0	1.14×10^{-7}	0.94	2.77×10^{5}	$2,53 \times 10^{-6}$	0,58	2.85×10^{6}	2667	0.35
2,0	2.23×10^{-7}	0.93	$1,56 \times 10^{5}$	$9,15 \times 10^{-6}$	0,84	2.53×10^{6}	4871	0.38
4,0	$4,08 \times 10^{-7}$	0.45	$3,21 \times 10^{5}$	$6,20 \times 10^{-7}$	0,95	2.35×10^{6}	2468	0.35

Através da extrapolação por regressão não linear do terceiro semi-círculo, quando a frequência tende a zero, é possível obter a resistência de transferência de carga que tem o seu valor somado à impedância difusional devido as duas estarem ligadas em série e serem difíceis de ser separadas neste tipo de sistema complexo. Utilizando-se o valor encontrado por extrapolação da resistência à transferência de carga foi possível obter as taxas de corrosão do aço AISI 1020 em emulsões de petróleo/água do mar, conforme apresentado na Tabela VII.

TabelaVII: Corrente de corrosão e taxa de corrosão para emulsões de petróleo/água com diferentes concentrações de água do mar.

$[H_2O]$ (%)	0,5	1,0	2,0	4,0
Taxa de corrosão (µm/ano)	$1,81 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-2}$	$3,02 \times 10^{-2}$

O ensaio de curva de polarização feito com o aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo foi realizado após 6000 segundos de estabilização em potencial de circuito aberto, conforme apresentado na Figura 10. Em torno de 1300 segundos observa-se um rápido decaimento de potencial, fator que pode estar associado à despassivação da superfície do eletrodo. A partir de então esse potencial torna-se mais estável, em um valor próximo a -0,62 V (vs. Ag/AgCl). A varredura de potencial se deu a partir de -0,82 V indo para o sentido anódico.

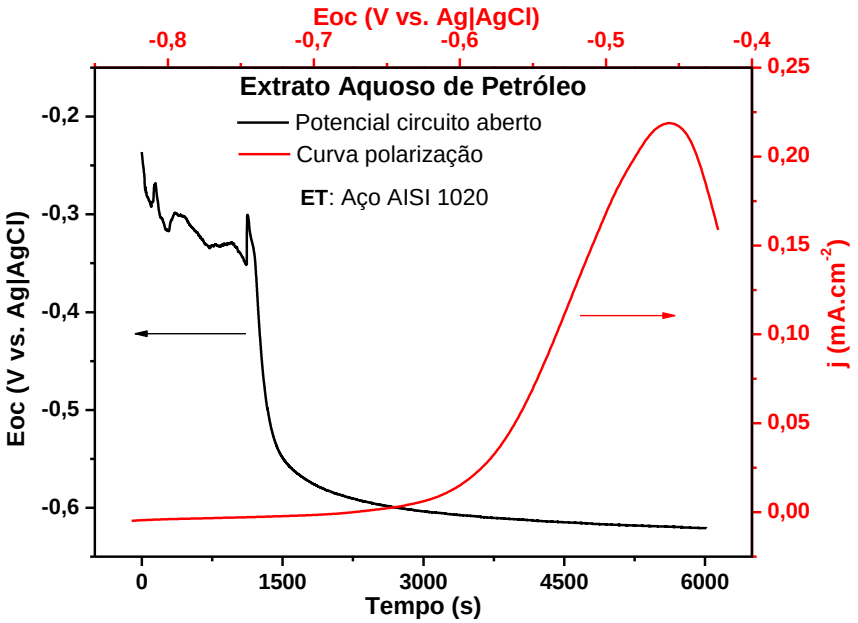
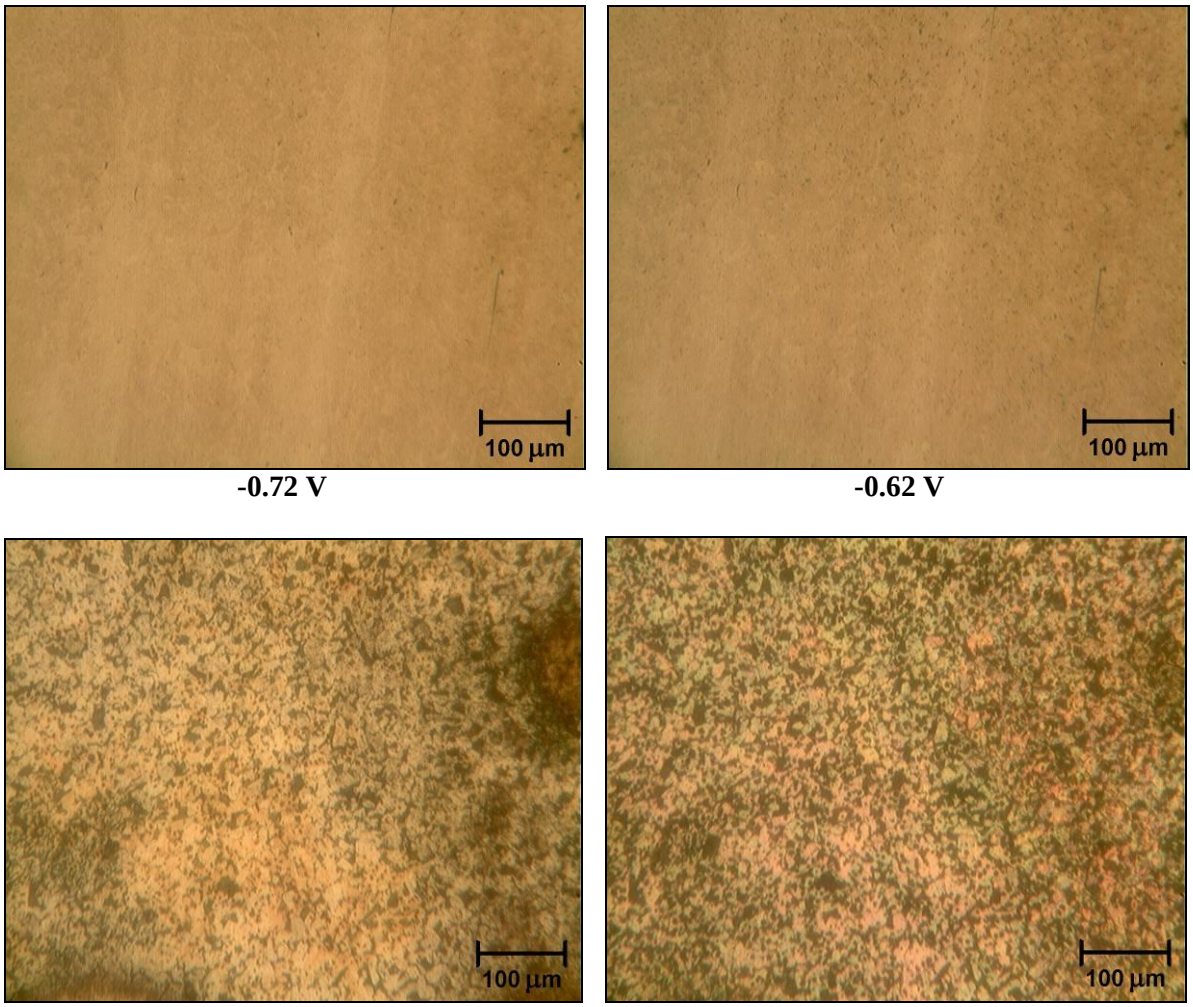


Figura 10: Curvas de potencial de circuito aberto (—) e de polarização (—) do sistema aço/extrato aquoso; v = $1mV.s^{-1}$, T = 25 ºC.

Pode ser verificado pelas imagens ópticas obtidas *in-situ* durante a curva de polarização, Figura 11, que até o potencial de -0,72 V não é evidenciada nenhuma alteração

na morfologia do eletrodo, Figura 11a. No entanto, quando o potencial atinge valores próximos a -0,62 V pequenos pites começam a ser perceptíveis, Figura 11b, que é a região da curva de polarização onde a densidade de corrente começa a aumentar significativamente. Na região acima de -0,52 V, Figuras 11c e 11d, o ataque já é intenso e pode-se observar a corrosão agindo os contornos de grão e início da formação de pequenos pites nos próprios grãos do aço.



-0.72 V **-0.62 V**

-0.52 V **-0.42 V**

Figura 11: Micrografias ópticas obtidas *in-situ* durante monitoramento da curva de polarização da figura 09, do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo em diferentes potenciais.

A partir da curva de polarização da Figura 10 foi possível obter o diagrama de Tafel, conforme apresentado na Figura 12. Através da extrapolação das retas de Tafel foi calculada a taxa de corrosão para o sistema aço/extrato aquoso de petróleo, obtendo-se um valor de 27,5 µm.ano^{-1}. Comparada com as taxas de corrosão obtidas para as emulsões, o extrato aquoso apresenta-se cerca de 3 ordens de grandeza mais corrosivo para o mesmo tipo de aço.

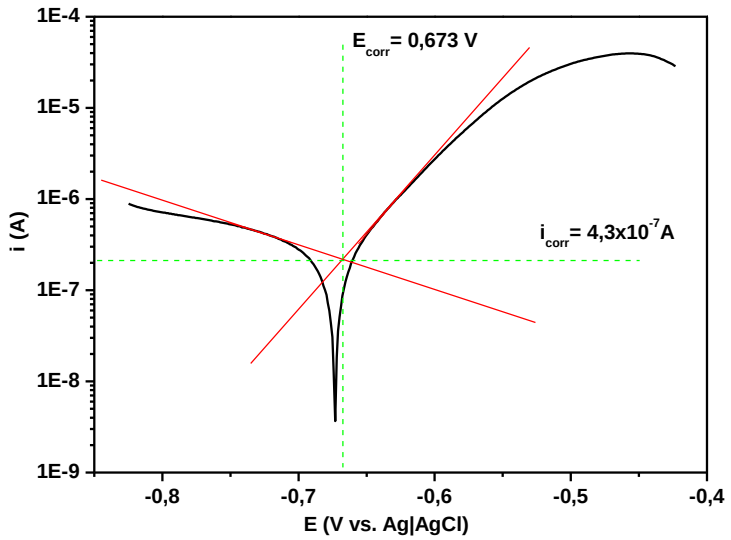


Figura 12: Diagrama de Tafel referente a curva de polarização do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo.

Conclusões

Através das imagens ópticas obtidas foi possível observar uma mudança no tipo de corrosão do aço AISI 1020 em emulsão de petróleo quando esta passa a ter uma composição mais rica em água do mar, sendo que para composições inferiores a 2,0% de água o tipo predominante de corrosão é o alveolar, e para composições superiores a essa quantidade o tipo de corrosão tende a ser por pite. Emulsões de petróleo com quantidade de água do mar superior a 2,0% tendem a apresentar menor valor de E_o após atingir estado de equilíbrio e pode ser verificado um aumento na quantidade de ruído, indicando maior atividade corrosiva e possível mudança do tipo de corrosão.

O espectro de impedância eletroquímica do aço carbono AISI 1020 em petróleo apresenta 3 semi-círculos, sendo que o semi-círculo de alta freqüência, acima de 10 Hz é referente aos efeitos resistivos e capacitivos do *bulk* do petróleo, o qual apresenta uma constante de relaxamento na ordem de 1 ms, e uma resistividade de 20,6 MΩ.mm a 40 ºC, mas que é sensível a variações de temperatura e composição. Em emulsões de petróleo / água do mar com pouca quantidade de água o espectro apresenta 3 semi-círculos, no entanto conforme a concentração de água aumenta os semi-círculos de média e baixa freqüência tendem a diminuir, evidenciando a alteração da composição química da camada de adsorção rica em espécies orgânicas provenientes do petróleo para uma composição aquosa rica em sais, na interface do eletrodo. Este aumento de água na emulsão faz com que a resistência de transferência de carga diminua e consequentemente provoca um aumento na taxa de corrosão, que se encontra na ordem de 10^{-2} µ.ano^{-1}.

As imagens obtidas durante a medida de corrosão acelerada feita em extrato aquoso de petróleo revelam uma tendência a formação de corrosão intergranular e com pequenos pites formados nos grãos metálicos e com uma taxa de corrosão de 27,5 µm.ano^{-1}.

Referências bibliográficas

[1] Restrepo, C.E., Simonoff, J.S., Zimmerman R. Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. **International Journal of Critical Infrastructure Protection**, v. 2, p. 38-50, 2009.

[2] Lvovich, V.F., Smiechowski, M.F. Impedance characterization of industrial lubricants. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1487, 2006.

[3] Smiechowski, M.F., Lvovich, V.F. Electrochemical monitoring of water_surfactant interactions in industrial lubricants. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 534, p. 171, 2002.

[4] Lvovich, V.F., Smiechowski, M.F. Non-linear impedance analysis of industrial lubricants. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7375, 2008.

[5] Machado, I.F. Technological advances in steels heat treatment. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 172, p. 169–173, 2006.

[6] Lyman, J., Fleming, R.H. Composition of sea water. **Journal of Marine Research**. v. 3, N°. 2, p. 134-146, 1940.

[7] http://www.youtube.com/watch?v=0QNf7DKJms8 (Funcionamento Plataforma de Petroleo Petrobras PARTE 1).

[8] Freitas, R.G., Oliveira, R.T.S., Santos, M.C., Bulhões, L.O.S., Pereira, E.C. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. **Materials Letters**, v. 60, Issue 15, p. 1906-1910, 2006.

[9] Bard, A.J., Faulkner, L.R. **Electrochemical Methods** – fundamentals and applications New York: John Wiley & Sons, 2001, p. 24.

[10] Aspenes, G., Høiland, S., Barth, T., Askvik, K.M., "The influence of petroleum acids and solid surface energy on pipeline wettability in relation to hydrate deposition", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, Issue 2, p. 533-539, 2009.

[11] Keddam, M.; Gabrielli, C. Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion. **Corrosion**, v. 48, p. 794, 1992.

[12] Cottis, R., Turgoose, S. **Electrochemical Impedance and Noise: Corrosion Testing Made Easy**, v. 7, Houston, TX: NACE, 1999.

[13] Boukamp, B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. **Solid State Ionics**, v. 169, p. 65–73, 2004.

[14] M.F. Smiechowski, V.F. Lvovich, Characterization of non-aqueous dispersions of carbon black nanoparticles by electrochemical impedance spectroscopy. **J. Electroanal. Chem.** V. 577, p. 67, 2005.

[15] Lasia, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. Apostila: Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, J1K 2R1, p. 39 (link: http://www.chem.uw.edu.pl/studokt/wyklady/lasia/p1.pdf).