

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico**  
Juliane B. Marcolino<sup>a</sup>, Eleani M. da Costa<sup>b</sup>, Felipe Dalla Vecchia<sup>c</sup>

**Abstract**

The steel corrosion by CO<sub>2</sub> has received more attention in the last years specially when considered the frequent usage of the technique for enhanced oil recovery and gas by the oil industry. The CO<sub>2</sub> corrosion can lead to failure of pipe conduction, coatings and equipment, resulting in huge economic losses and accidents such as CO<sub>2</sub> leakage. It is estimated that approximately 60% of failures in oil fields are related to corrosion and one of the alternatives to control this problem is the use of corrosion inhibitors that can lower the corrosion rate of carbon steels. However, some inhibitors have a high cost and/or are harmful to the environment and their operators. This work aims at evaluating the potential tannin usage from the bark of black wattle as inhibitor of the low carbon steel corrosion process in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>, since the tannin class of compounds is natural, biodegradable and nontoxic. The inhibitor was evaluated in two distinguished corrosive environments (with and without oxygen) in the conditions of 15 MPa and 70 °C. Under these conditions, the vegetable tannin acts as an inhibitor of the corrosion process, producing a compact and adhering film of corrosion product, only in the environment with O<sub>2</sub>.

**Keywords:** carbon steel corrosion, natural inhibitor, tannin, supercritical CO<sub>2</sub>

**Resumo**

Com o uso mais frequente das técnicas de recuperação avançada de óleo e gás pela indústria petrolífera, a corrosão de aços carbono por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) recebeu nos últimos anos maior atenção. A corrosão por CO<sub>2</sub> pode conduzir à falha de tubulações de condução, revestimentos e equipamentos, resultando em grandes perdas econômicas e acidentes como vazamentos. Estima-se que aproximadamente 60 % das falhas em campos de petróleo estão relacionadas com a corrosão e uma das alternativas para controlar este problema é o emprego de inibidores de corrosão que podem diminuir as taxas de corrosão nos aços carbono. Porém, alguns inibidores possuem custo elevado e/ou são danosos ao meio ambiente e aos operadores. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço com baixo teor de carbono em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico, posto que o tanino constitui uma classe de compostos naturais, biodegradáveis e não tóxicos. Este inibidor foi avaliado em dois meios corrosivos distintos (com e sem oxigênio), para as condições de 15 MPa e 70 °C. Sob estas condições, o tanino vegetal atua como inibidor do processo de corrosão, formando um filme de produto de corrosão compacto e aderente, apenas no meio com a presença de O<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** corrosão aço carbono, inibidor natural, tanino, CO<sub>2</sub> supercrítico.

<sup>a</sup> Mestre, Bolsista Capes - PUCRS

<sup>b</sup> PHD, Professora - PUCRS

<sup>c</sup> Mestre, Professor - PUCRS

---

## Introdução

---

A utilização de estruturas de aço carbono pelo setor petrolífero em tubulações para poços e na exploração e no transporte de óleo e gás tornou-se fundamental o estudo dos processos corrosivos com o intuito de minimizar e controlar os mesmos. Neste cenário, um elevado número de modelos empíricos e semi-empíricos realizados em campo ou em laboratórios para prever a resistência à corrosão dos aços carbonos já foi relatado na literatura. Contudo, mesmo com mais de 25 anos de estudo nesta área, ainda não há modelos confiáveis devido aos diversos parâmetros e suas correlações que influenciam no processo de corrosão, especialmente quando se considera o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico. Outros problemas relacionados à utilização de aços carbonos são a dificuldade em descrever os mecanismos envolvidos no processo de corrosão e o pouco conhecimento das condições de campo, (1-4).

Uma das alternativas para o controle de corrosão é, quando possível, utilizar inibidores de corrosão que, quando adicionadas em concentrações adequadas em meios corrosivos, reduzem ou previnem a corrosão do metal exposto. A inibição do processo de corrosão, em meios ácidos, ocorre por efeito de adsorção, criando um filme protetor sobre a superfície do metal, uma vez que o inibidor aumenta o comportamento de polarização anódica ou catódica (curvas de Tafel), reduz o movimento ou a difusão de íons para a superfície metálica e aumenta a resistência elétrica da superfície metálica (5). Porém, alguns inibidores são caros e/ou danosos ao meio ambiente e aos operadores, por este motivo a indústria do petróleo, que já utiliza alguns inibidores, pesquisa novos inibidores de corrosão, mais eficazes, com custos acessíveis e menos danosos.

Este trabalho estudou uma linha inovadora de produto anticorrosivo a base de tanino vegetal da acácia negra com o objetivo de avaliar o potencial de utilização deste como inibidor no processo de corrosão em meio com e sem a presença de O<sub>2</sub> para alta pressão e alta temperatura com CO<sub>2</sub> supercrítico. Para caracterização dos corpos de prova foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação das morfologias e das espessuras dos filmes de produto de corrosão formados. As taxas médias de corrosão foram obtidas por ensaios de perda de massa, conforme a norma ASTM G-1:2003.

---

## Metodologia

---

Os ensaios de corrosão em aço com baixo teor de carbono, em ambiente com CO<sub>2</sub> supercrítico, com aplicação do tanino vegetal da acácia negra como inibidor, foram realizados no laboratório do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). O tanino utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa TANAC, do Rio Grande do Sul.

Foram realizados experimentos com amostras de aço carbono 1020, no reator da marca Parr, (Figura 1), por um período de 7 dias a alta temperatura e a alta pressão (70 °C e 15 MPa) em diferentes meios, com e sem a presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), totalizando 22 amostras. Para a avaliação da eficácia do inibidor, foram utilizadas três diferentes concentrações, tanino 1, de maior concentração, tanino 2, de concentração intermediária e tanino 3, de menor concentração, sendo que, os testes seguiram uma ordem, começando-se em ambiente com a presença de O<sub>2</sub>. Neste ambiente, foram realizados 4 experimentos, sendo o primeiro, o teste

denominado de branco, ou seja, o aço foi colocado no interior do reator em solução de água destilada e CO<sub>2</sub> supercrítico, para que fosse analisado o filme de produto de corrosão sem a presença de tanino. Posteriormente, foram realizados 3 experimentos, variando-se a concentração de tanino, os quais foram denominados de, tanino 1, tanino 2 e tanino 3, respectivamente, adicionados a solução descrita acima. Para o ambiente sem a presença de O<sub>2</sub>, foram repetidos experimentos e na mesma ordem. Os corpos de prova foram lixados e limpos em acetona por 5 min em ultra-som para remoção de quaisquer impurezas na superfície da amostra, bem como foram pesados antes e depois de saírem do reator. O pH da solução foi medido antes e após a reação.



**Figura 1 - Reator Parr utilizado para realização dos experimentos.**

Para caracterização dos filmes de produto de corrosão, analisaram-se os corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as diferentes concentrações de tanino. Também para a caracterização dos corpos de prova, foi realizado o teste de perda de massa, segundo a norma (6) para que se pudesse calcular a taxa média de corrosão. Para a realização do teste, pesou-se inicialmente cada amostra e então, mergulhou-se cada amostra em uma solução ácida (1:1 HCl e água destilada e 0,9 g de hexametilenotetramina) durante 10 min. A cada 30 s a amostra era retirada desta solução, limpa em água destilada, seca em acetona e, novamente pesada. A taxa de corrosão foi calculada pela Equação 1.

$$(TC) = \frac{k \cdot w}{A \cdot t \cdot d} \quad (1)$$

Onde:

k = constante ( $8,76 \cdot 10^4$ ) em mm/ano

w = perda de massa em gramas

A = área em cm<sup>2</sup>

t = tempo de exposição em horas

d = densidade do aço em g/cm<sup>3</sup>

---

## Resultados e discussão

---

Para o experimento sem adição de tanino, observou-se que o aço carbono após 7 dias em reator apresentou um filme de produto de corrosão característico de degradação por corrosão, como observado na Figura 2. Também, verificou-se a formação de borra ao final desta reação, apresentado na Figura 3.

Para as três diferentes concentrações de tanino vegetal da acácia negra, notou-se a formação de um filme resistente e de coloração preta, conforme observado na Figura 4. Sabe-se que taninos vegetais são capazes de formar quelatos de ferro e outros cátions metálicos devido à proximidade de grupos hidroxilas nos anéis aromáticos. Também são referidos como conversores de ferrugem, pois em sua presença a ferrugem ativa é convertida em óxidos protetores não reativos, resultado das propriedades de proteção das reações entre as partes polifenólicas da molécula de tanino e os íons férricos, formando uma rede reticulada de ferro tanatos. O tanino pode atuar sobre os íons de ferro disponíveis formando complexos com os íons de  $Fe^{2+}$ , conhecidos por tanatos ferrosos, que podem ser facilmente oxidados em tanatos férricos, de coloração preta azulada quando em contato com oxigênio (7).

Para a concentração de tanino 1, duas amostras foram utilizadas. Após a pesagem dos corpos de prova, mediu-se uma redução de massa de aproximadamente 0,138 g para a amostra 1 e de 0,121 g para a amostra 2. Como, também houve formação de borra ao final do experimento, conforme observado na Figura 5 optou-se por reduzir a quantidade de tanino adicionado.

O experimento com a segunda concentração de tanino, tanino 2, também foram utilizadas duas amostras. Após pesagem dos corpos de prova, mediu-se uma redução de massa de aproximadamente 0,054 g para a amostra 1 e de 0,071 g para a amostra 2. Como também houve formação de borra ao final do experimento, no entanto, menos do que no anterior, foi realizado outro experimento, diminuindo-se ainda mais a concentração de tanino.

No último experimento realizado, tanino 3, foram ensaiadas três amostras. Após pesagem dos corpos de prova, verificou-se que a redução de massa ficou entre 0,04 g e 0,02 g. Também houve formação de borra ao final do experimento.



**Figura 2 - Aço carbono, teste branco, após 7 dias em reator.**



**Figura 3 - Borra formada no experimento sem adição de tanino.**



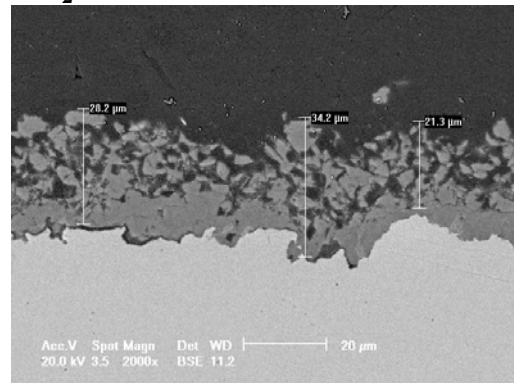
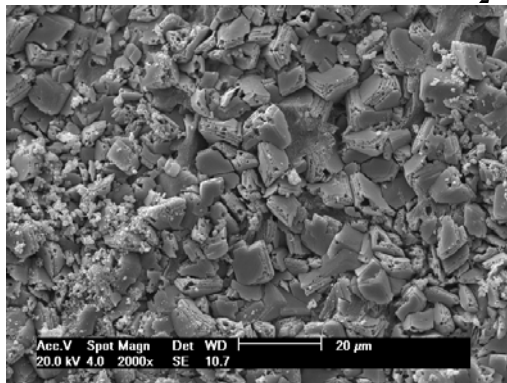
**Figura 4 - Aço carbono, tanino, após 7 dias em reator.**



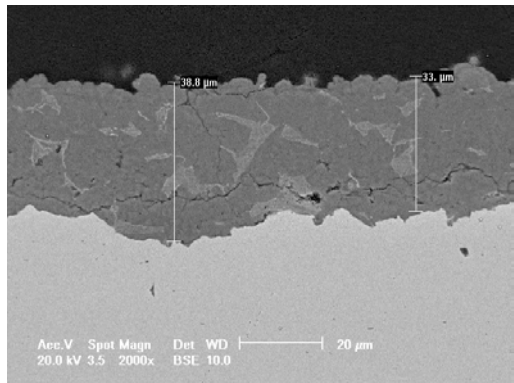
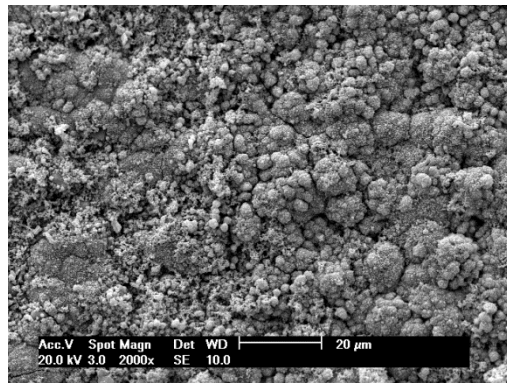
**Figura 5 - Borra formada com a adição de tanino 1.**

Foram realizadas imagens superficiais de topo, para visualização da uniformidade e porosidade do filme formado e, também, foram realizadas imagens da secção transversal para análise de espessura, uniformidade, porosidade e quão compacto era o filme formado, conforme Figura 6.

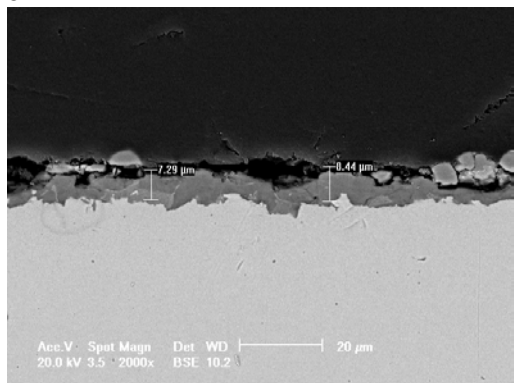
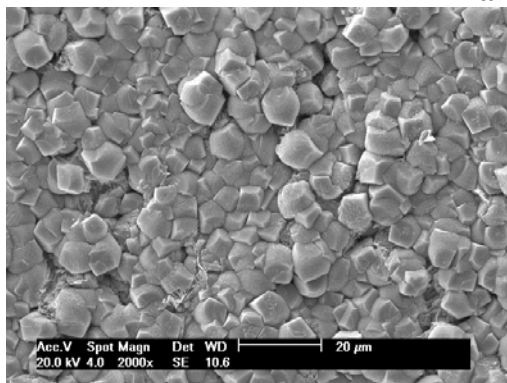
**H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>**



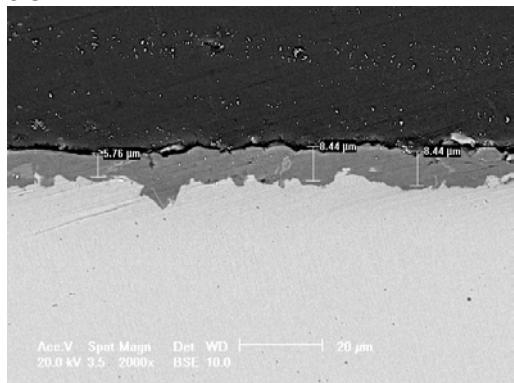
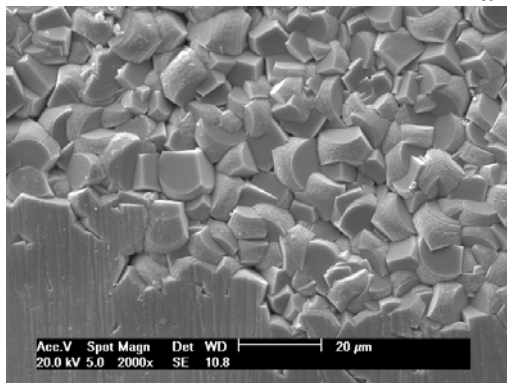
**Tanino 1**



**Tanino 2**



**Tanino 3**



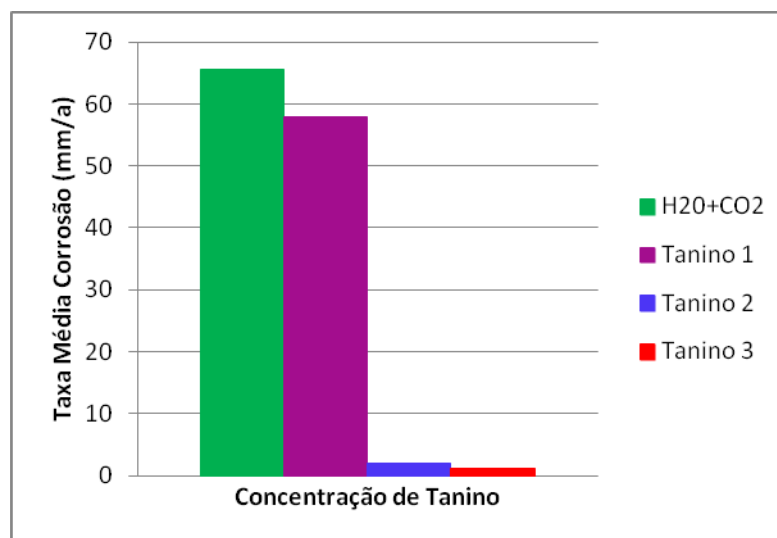
**Figura 6 - Imagens do topo e da secção transversal dos aços carbonos para os 4 experimentos realizados em ambiente com oxigênio.**

Os valores de pH foram medidos para os experimentos realizados antes e após as reações e podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Valores da medição de pH antes e após as reações em ambiente com a presença de O<sub>2</sub>.**

<b>H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub></b>	
Antes Reação	Após Reação
6,0	5,5
<b>Tanino 1</b>	
Antes Reação	Após Reação
5,5	5,1
<b>Tanino 2</b>	
Antes Reação	Após Reação
5,5	5,7
<b>Tanino 3</b>	
Antes Reação	Após Reação
5,5	5,1.

A taxa média de corrosão para o meio de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, sem tanino, foi de 65,5 mm/a. Para o meio com tanino 1, o valor foi de 57,96 mm/a. Para os meios com tanino 2 e com tanino 3, foram de 1,94 mm/a e 1,09 mm/a, respectivamente. Conforme observado na Figura 7.



**Figura 7 - Taxa média de corrosão em função das concentrações de tanino para ambiente oxigenado.**

Em ambiente sem oxigênio, também foram realizados 4 experimentos. Os testes realizados foram idênticos ao do ambiente com oxigênio para que se pudesse analisar a influência do mesmo. No experimento sem adição de tanino, o teste branco, o aço carbono após 7 dias em reator, apresentou um filme de coloração preta, como observado na Figura 8. Verificou-se a formação de borra ao final desta reação, apresentado na Figura 9, no entanto, observou-se que a quantidade era menor quando comparada com o teste branco do meio em presença de oxigênio.

O primeiro experimento, tanino 1, foi realizado com três amostras. Após a pesagem dos corpos de prova, mediu-se uma redução de aproximadamente 0,047 g para a amostra 1, 0,064 g para a amostra 2 e 0,050 g para a amostra 3. Ao final do experimento, observou-se a formação de borra, como pode ser visto na Figura 10. No entanto, foi menor em quantidade quando comparado com a borra que sobrou ao fim da reação do ambiente em presença de oxigênio.

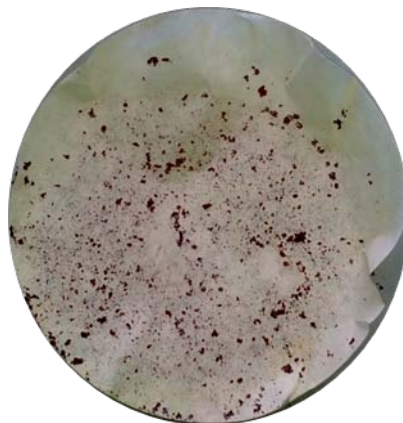
O experimento com tanino 2 também foi realizado com três amostras. Após pesagem dos corpos de prova, mediu-se uma redução de aproximadamente 0,068 g para a amostra 1, de 0,079 g para a amostra 2 e de 0,081 g para a amostra 3.

No último experimento, tanino 3, utilizou-se três amostras. Após pesagem dos corpos de prova, verificou-se que houve uma redução de massa de, aproximadamente, 0,037 g para as amostras 1 e 2 e de 0,045 g para a amostra 3. Para todas as concentrações de tanino, observou-se a formação de um filme de coloração preta no aço carbono, conforme Figura 11.

Para este meio, sem a presença de oxigênio, também foi realizada a caracterização dos filmes de produto de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as diferentes concentrações de tanino, conforme Figura 12.



**Figura 8 - Aço carbono, teste branco, após 7 dias em reator.**



**Figura 9 - Borra formada em ambiente sem oxigênio, sem a adição de tanino.**



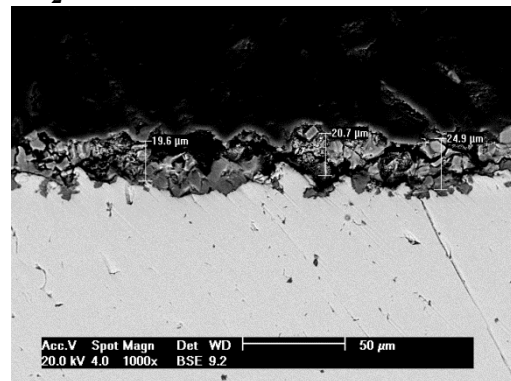
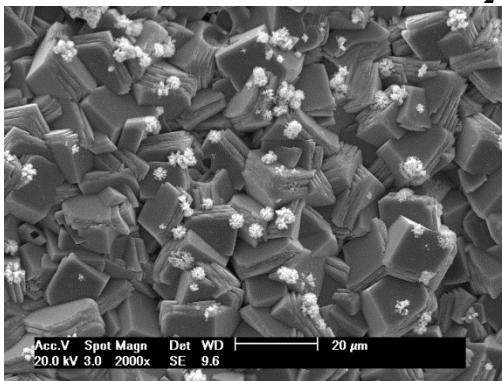


**Figura 10 - Borra formada em ambiente desoxigenado e com a adição de tanino.**

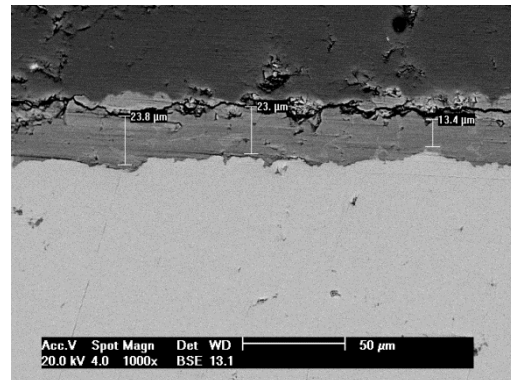
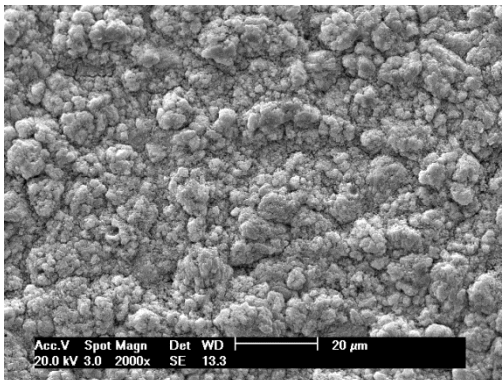


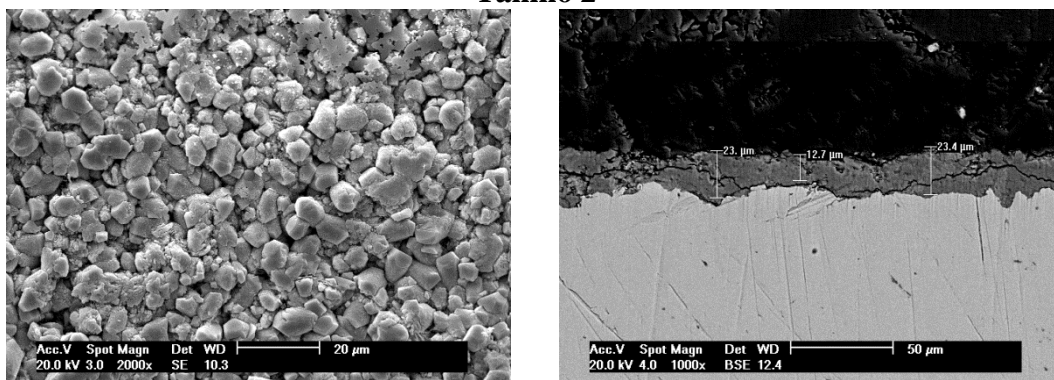
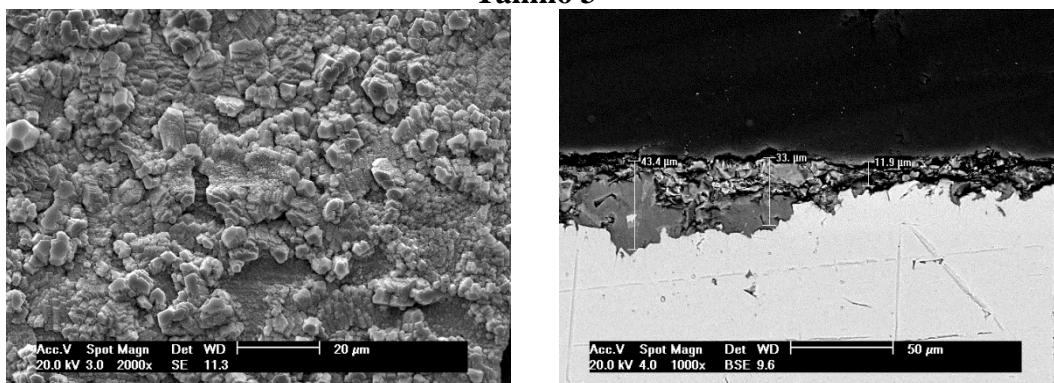
**Figura 11 - Aço carbono com tanino em solução desoxigenada.**

**H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>**



**Tanino 1**



**Tanino 2****Tanino 3**

**Figura 12 - Imagens do topo e da secção transversal dos aços carbonos para os 4 experimentos realizados em ambiente sem oxigênio.**

Os valores de pH foram medidos para os experimentos realizados antes e após as reações sem a presença de oxigênio e podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Valores da medição de pH antes e após as reações em ambiente sem a presença de O<sub>2</sub>.**

<b>H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub></b>	
Antes Reação	Após Reação
6,0	6,2
<b>Tanino 1</b>	
Antes Reação	Após Reação
5,3	6,4
<b>Tanino 2</b>	
Antes Reação	Após Reação
5,5	6,2
<b>Tanino 3</b>	
Antes Reação	Após Reação
6,0	6,3.

Após a realização do teste de perda de massa, segundo a norma (6), foi calculado a taxa média de corrosão, também, segundo Equação 1. O procedimento adotado para estas amostras foi o mesmo realizado para ambiente com oxigênio. A taxa média de corrosão para o meio de H<sub>2</sub>O

e CO<sub>2</sub> sem tanino, foi de 1,63 mm/a, para tanino 1, foi de 2,98 mm/a. Para tanino 2 e tanino 3 foram de 2,03 mm/a e 1,73 mm/a, respectivamente. Conforme observado na Figura 13.

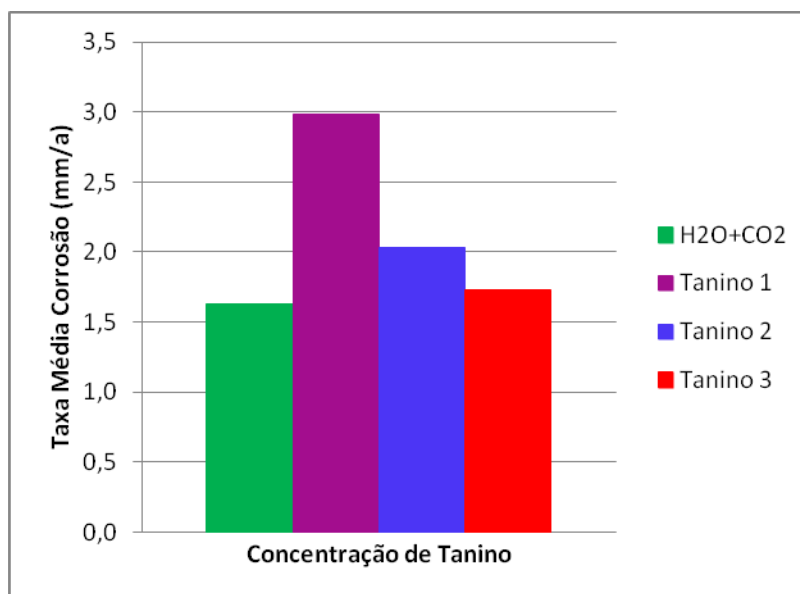


Figura 13 - Taxa média de corrosão em função das concentrações de tanino para ambiente sem oxigênio.

## Conclusões

Sob condições de alta pressão e temperatura, em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico, o tanino vegetal da acácia negra atua como inibidor do processo de corrosão, formando um filme de produto de corrosão compacto e aderente, apenas no meio com a presença de O<sub>2</sub>.

O uso de tanino vegetal reduziu a taxa média de corrosão para todas as concentrações utilizadas, quando se comparou ao ensaio sem a presença do mesmo (teste branco). Para o ambiente com presença de O<sub>2</sub>, a menor taxa média de corrosão foi para o experimento de tanino 1, ou seja, o de menor concentração. Pelas análises de MEV, observou-se a formação de um filme de produto de corrosão, aparentemente, mais compacto e menos poroso, para o tanino, quando comparado ao teste branco.

Para ambiente sem presença de O<sub>2</sub>, observou-se, a partir dos resultados do teste de perda de massa que o teste branco, sem adição de tanino, obteve a menor taxa média de corrosão. Neste caso, o filme de produto de corrosão foi visivelmente mais poroso, como observado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Neste ambiente, observou-se que houve uma redução de resíduo, borra, em relação ao ambiente com a presença de oxigênio.

Não foi observado alteração significativa no pH antes e após os experimentos de degradação com O<sub>2</sub>. Para os experimentos sem O<sub>2</sub>, observou-se uma elevação nos valores.

## Referências bibliográficas

(1) YIN, Z. F.; et. al. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO<sub>2</sub>. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 1, 2009.

- (2) ZHANG, G.; et. al. Effect of  $\text{HCO}_3^-$  concentration on  $\text{CO}_2$  corrosion in oil and gas fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 13, n. 1, p.44, 2006.
- (3) Li, D.G.; et al. Characteristics of  $\text{CO}_2$  corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated  $\text{CO}_2$ . **Applied Surface Science**, v. 253, pp.8371-8376, 2007.
- (4) LÓPEZ, D.A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in  $\text{CO}_2$  corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, p. 561-575, 2003.
- (5) Corrosion Inhibitors. Chapter 10. Disponível em <<http://pt.scribd.com/doc/56692999/Corrosion-Inhibitors>>. Acesso em 6 de dezembro de 2011.
- (6) ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.
- (7) YAHYA, S.; et. al. Phase Transformation of rust in the presence of various tannins. **Journal of Physical Science**, v. 19, n. 1, pp 31-41, 2008.