

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).

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Fe-Cr-Mo EM MEIO ÁCIDO ÁGUA ARTIFICIAL DE TANQUE DE ARMAZENAMENTO DE PETRÓLEO SATURADA COM CO₂

Pedro de Lima Neto^a, Adriana Nunes Correia^b, Amanda Cardoso^c, Walney Silva Araújo^d, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu^e, Paulo Naftali da Silva Casciano^f

Abstract

The CO₂ corrosion is one of the problems faced in operating environments and storage of oil. Due to the presence of water in such an environment, the CO₂ dissolves generating carbonic acid, which lowers the pH and provides the corrosion of iron in general forming carbonates such as corrosion products. On the other hand, ferritic alloys of Fe-Cr-Mo are materials having corrosion resistance major than carbon steel. Therefore, the corrosion resistance of Fe-9Cr-xMo (x = 1, 5, 7 and 9) were studied in artificial oil storage tank water saturated with CO₂. The linear potentiodynamic polarization curves showed that the Fe-9Cr-1Mo alloy have the highest anodic current densities between the studied alloys, while the Fe-9Cr-5Mo alloy present the lowest anodic current densities. In addition, the Fe-9Cr-5Mo also present the larger potential range of passivation. Thus, it can be inferred from the Fe-Cr-Mo studied alloys, that the alloy containing 5% of Mo showed the better performance against corrosion through CO₂ saturated environment.

Keywords: Corrosion, CO₂, Fe-Cr-Mo alloys, Oil storage tank water, Electrochemistry

Resumo

A corrosão por CO₂ é um dos problemas enfrentados em ambientes de exploração e armazenamento de petróleo. Devido à presença de água, o CO₂ dissolve-se gerando ácido carbônico, que reduz o pH e proporciona a corrosão do ferro. Por outro lado, ligas ferríticas de Fe-Cr-Mo são materiais que apresentam resistência à corrosão superior ao aço carbono. Portanto, a resistência à corrosão de ligas de Fe-9Cr-xMo (x = 1, 5, 7 e 9) foram estudadas em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂. As curvas de polarização linear potenciodinâmica, mostraram comportamento distinto para cada material. A liga Fe-9Cr-1Mo, que já é usada comercialmente, apresentou as maiores densidades de corrente anódica entre as ligas estudadas. A liga Fe-9Cr-5Mo, em contrapartida, apresentou as menores densidades de corrente anódica entre as estudadas. Em seu ramo anódico, também é possível identificar a discreta presença de uma passivação e com maior potencial de quebra do filme de passivação. Assim, pode-se inferir que dentre as ligas de Fe-Cr-Mo estudadas, a liga contendo 5% de Mo foi a que apresentou melhor desempenho frente à corrosão em meio saturado de CO₂.

^aDoutor - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^bDoutor - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^cMestre - Química - Universidade Federal do Ceará

^dDoutor - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^eDoutor - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^fMestre - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

Palavras-chaves: Corrosão, CO₂, Ligas de Fe-Cr-Mo, Águas de tanques de armazenamento, Eletroquímica

Introdução

Um dos setores industriais que a corrosão ganha destaque é o de exploração, produção e transporte de petróleo, que enfrenta desafios com a corrosão causada pela água inerente a esse processo.

Um dos tipos de corrosão muito comum nesse setor industrial é a causada pelo CO₂ dissolvido na água, além de ácidos graxos e outros agentes corrosivos, exceto H₂S. Nesse caso, o CO₂ dissolve-se formando H₂CO₃, que reage com os metais presentes nos materiais, em geral o Fe, formando carbonatos. (1)

Devido ao desafio da conservação das instalações, diversos métodos de combate à corrosão têm sido desenvolvidos. Dentre eles, tem-se a proposição de novos materiais para aplicação como matéria prima na fabricação de estruturas como dutos e tanques de armazenamento. (2) Desde os anos 40, os aços ferríticos Cr-Mo vêm sendo empregados na maioria das plantas de refino de petróleo, desde os 2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo. Geralmente são utilizados como materiais estruturais, linhas de vapor, tubos de caldeiras. O principal objetivo de se adicionar o Cr como elemento de liga é o de aumentar a resistência à corrosão, enquanto que o Mo melhora a resistência mecânica em temperaturas elevadas, bem como a resistência à corrosão por pites. (2)

Contudo, as condições de operação nesse ramo da indústria têm se tornado cada vez mais adversas. Assim, o aprimoramento de novas composições químicas, buscando resultados cada vez mais satisfatórios das ligas Cr-Mo em altas temperaturas, tem promovido um rápido surgimento de novas ligas que suportem essas novas condições de serviço.

Partindo da carência de materiais mais adequados a estas condições de operação e baseados em estudos anteriores, foram desenvolvidas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), da Universidade Federal do Ceará (UFC), ligas modelo Fe-Cr-Mo com teor de cromo igual a 9% em massa e variações no teor de molibdênio. Surge assim uma necessidade de estudos sobre o comportamento destas novas ligas. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar o comportamento dessas ligas modelo em comparação com a liga comercial P9 (Fe-9Cr-1Mo) em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂.

Metodologia

A liga P9 foi cedida pela PETROBRÁS® e utilizada da forma como recebida, ou seja, sem solubilização prévia, para conservar suas propriedades originais. Assim, cortaram-se pedaços de tamanho adequado para posterior embutimento em resina cristal. Fez-se o contato elétrico com fio rígido de cobre. Essas amostras foram lixadas com lixas de carbo de silício até a gramatura de 1200 antes dos experimentos eletroquímicos.

As ligas modelo E1 (Fe-9Cr-5Mo), E2 (Fe-9Cr-7Mo) e E3 (Fe-9Cr-9Mo) tiveram de passar por um processo de solubilização de precipitados para garantir que o material de partida seria constituído apenas da matriz ferrítica de cada liga. Dessa forma, as ligas E1, E2 e E3 foram

tratadas em forno tipo mufla, a temperatura de 1100°C por 20 minutos, seguido de resfriamento em água até a temperatura ambiente. Escolheu-se esta temperatura de solubilização a partir da análise computacional feita por Herculano (2) utilizando o programa THERMOCALC®. Somente após esse tratamento é que os corpos de prova foram cortados, embutidos e lixados conforme descrito para a liga P9. (2)

Os estudos eletroquímicos das ligas P9, E1, E2 e E3, embutidas em resina, foram realizados utilizando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar uma rede de platina e Ag/AgCl/Cl⁻(saturado) o de referência. Além disso, a célula continha uma entrada de N₂, outra de CO₂, uma saída de gás e um eletrodo combinado de pH conectado a um pHmetro HANNA pH 21. O eletrólito suporte utilizado foi água artificial de tanque de armazenamento de petróleo, cuja composição encontra-se na tabela 1. Após montada a célula, N₂ foi borbulhado por 30 min para eliminar O₂, seguido e borbulhamento de CO₂ até estabilização do pH da solução.

Tabela 1 – Composição, em mg L⁻¹ de íons, da água artificial de tanque de armazenamento de petróleo utilizada nos experimentos eletroquímicos

Íons	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
C (mg L ⁻¹)	408	2134	29425	33268	425	408

As ligas P9, E1, E2 e E3 foram submetidas a ensaios de polarização linear potenciodinâmica em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂, com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Vale ressaltar que a liga P9 foi utilizada na condição como recebida e as ligas experimentais foram utilizadas na condição solubilizada. Para a liga P9 e a liga E1, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, com faixa de frequências de 40 kHz a 4 mHz e amplitude de 5 mV, ao longo do tempo, durante 168 h (7 dias) de imersão, com temperatura de 25 °C, mantida sob controle com a utilização de banho ultratermostático CIENLAB. Para ambos os experimentos eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30.

Após os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, os produtos de corrosão foram caracterizados usando espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e discussão

O monitoramento do pH da água artificial de tanque de armazenamento de petróleo ao longo do tempo mostrou que há uma diminuição do pH com o borbulhamento de CO₂, conforme a Figura 1. Essa diminuição dos valores de pH pode ser atribuída à formação de H₂CO₃ pela solubilização do CO₂ na água, de acordo com a equação 1. Além disso, a Figura 1 mostra que o valor do pH vai estabilizando ao longo do tempo, ficando em torno de 5,3 ± 0,2 ao final de 60 min de borbulhamento. Esse valor está em conformidade com o valor encontrado por Anselmo *et al.*, bem como o perfil encontrado segue o mesmo comportamento. (3) Segundo esses autores, essa estabilização nos valores de pH garante a saturação da solução com o CO₂.

(1)

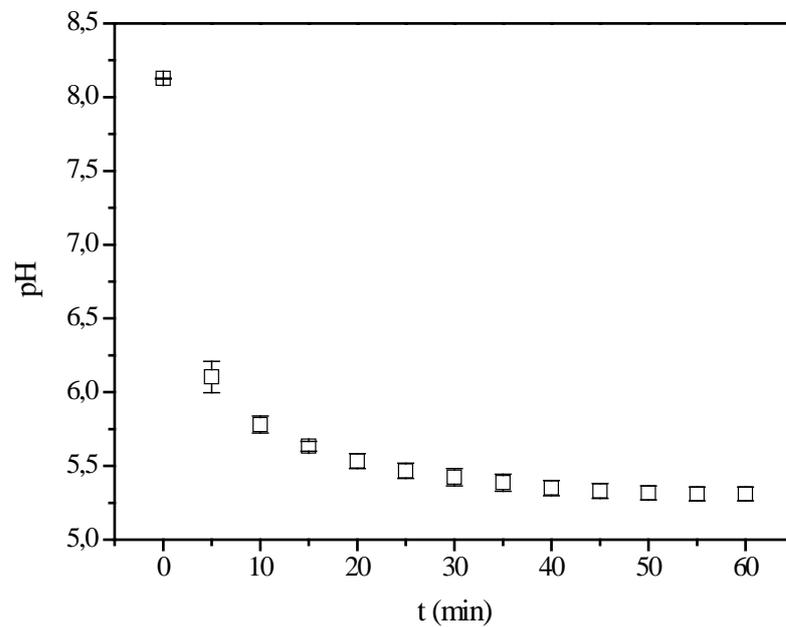
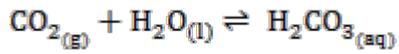


Figura 1 – Monitoramento do pH da água artificial de tanque de armazenamento de petróleo ao longo do tempo de borbulhamento de CO_2 , após 30 min de borbulhamento de N_2

A Figura 2 mostra curvas de polarização linear potenciodinâmica para as ligas P9, E1, E2 e E3 em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO_2 .

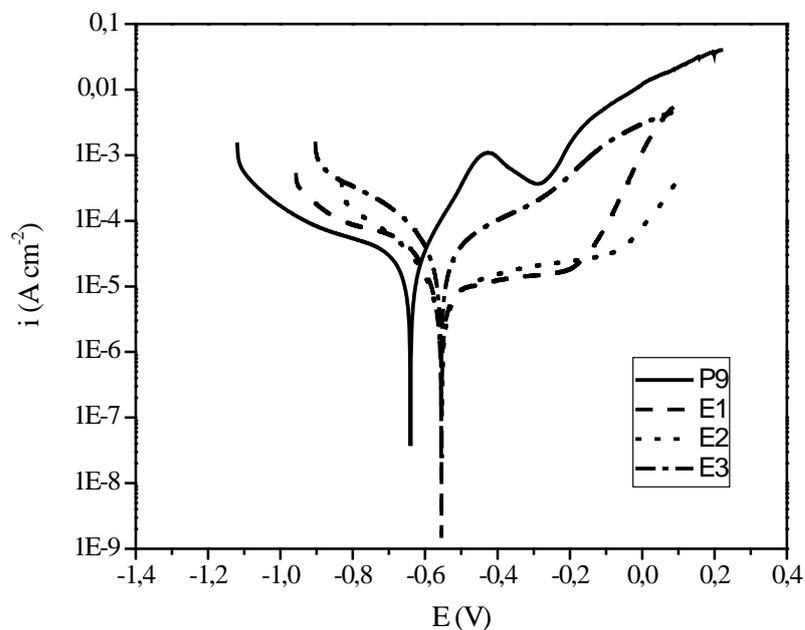


Figura 2 – Curvas de polarização linear potenciodinâmica para as ligas P9, E1, E2 e E3 em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO_2 ; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $t(E_{CA}) = 30 \text{ min}$; E v. s. Ag/AgCl/Cl(saturado)

As densidades de corrente catódica encontram-se na mesma ordem de grandeza para as quatro ligas em estudo. Como as soluções estão desaeradas, as correntes catódicas estão associadas à reação de desprendimento de hidrogênio. Para a liga P9, as reações de oxidação predominam quando o potencial atinge valores em torno de -0,64 V. Assim, o ramo anódico da curva começa a se formar. Observa-se, então, que há uma região de ativação de -0,64 a -0,43 V, em que se verifica um processo possivelmente associado à dissolução da liga. A partir de -0,43 V, a corrente começa a cair, sugerindo um indício de passivação, mas esta não ocorre. De fato, em potencial em torno de -0,28 V, a corrente volta a aumentar, sugerindo a dissolução do material. As ligas E1, E2 e E3 apresentam comportamento anódico distinto da liga P9, mas muito semelhante entre si. Elas apresentam potencial de corrosão em torno de -0,50 V, que é ligeiramente mais nobre que o da liga P9. Para essas ligas, a região de ativação vai de -0,50 a -0,4V. A partir de -0,4 V, essas ligas passivam. A liga E1 apresenta intervalo de passivação de -0,4 a -0,08 V, a liga E2, de -0,4 a 0,05 V e a liga E3, de -0,4 a 0,01 V. Em seguida, ocorre um aumento brusco das densidades de corrente, o que pode ser associado à dissolução do material eletrodico.

Estudando ligas Fe-Cr-Mo solubilizadas, Guimarães concluiu que percentagens de Mo superiores a 5% não promoviam melhorias na resistência à corrosão naftênica de ligas contendo 9% de Cr. (4) Assim, fortalece-se a idéia de que o aumento na percentagem de Mo além de 5% não exerce grande influência na corrosão das ligas Fe-9Cr na condição solubilizada.

A Figura 3 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para a liga P9 ao longo do tempo de imersão. Pode-se observar que, para as primeiras 24 h do experimento, há um arco capacitivo em altas frequências seguido de um trecho aproximadamente retilíneo para baixas frequências. Isso é um indicativo de que há um controle de transporte de massa por difusão pelo menos parcial para o processo e que essa difusão é linear semi-infinita. (5) A partir de 24 h de imersão, observam-se dois arcos capacitivos. Um bem discreto em regiões de altas frequências e um mais pronunciado em frequências intermediárias. Além disso, ao longo do tempo de imersão, o arco intermediário vai tornando-se ainda mais proeminente. Observa-se, ainda, um trecho aproximadamente retilíneo para baixas frequências. A presença de mais de um arco capacitivo de acordo com o comportamento apresentado na Figura 3 indica que o processo corrosivo ocorre em duas etapas. Além disso, como há um mascaramento de um arco em relação ao outro, pode-se inferir que a velocidade de uma etapa é muito diferente da da outra etapa. Nesse caso, as representações de Bode fazem-se úteis. (5)

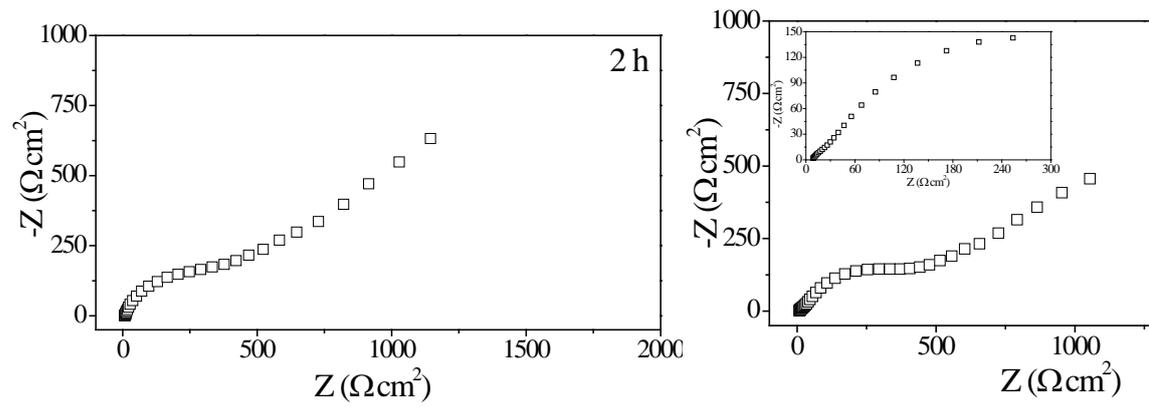


Figura 3 – Diagramas de Nyquist para a liga P9 em água de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO_2 obtidos em diferentes tempos de imersão a 25 °C

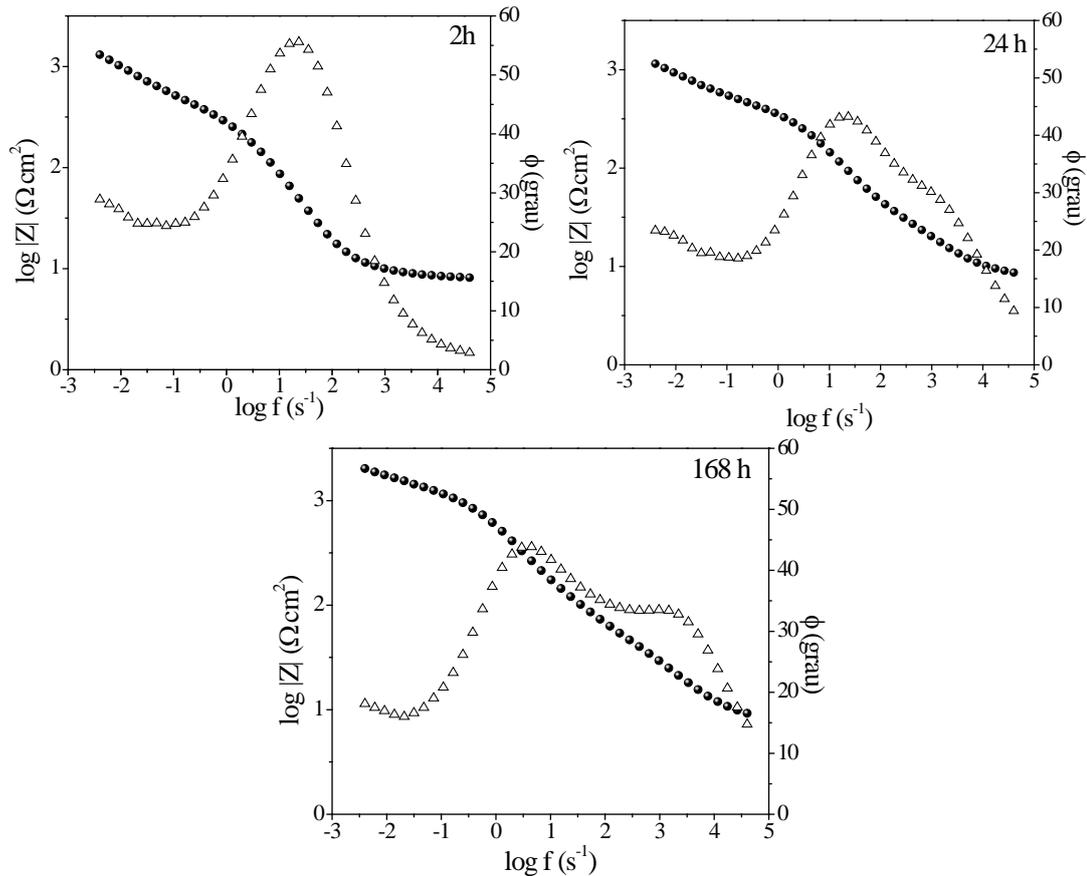


Figura 4 – Representações de Bode para a liga P9 em diferentes tempos de imersão em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂ a 25 °C

Desse modo, a Figura 4 mostra as representações de Bode para a liga P9 ao longo do tempo de imersão. Pode-se observar que, para as primeiras 24 h, há apenas um ângulo de fase máximo. A partir de 24 h de imersão, pode-se identificar a presença de um segundo máximo na representação do ângulo de fase. Além disso, ao longo do tempo de imersão, o segundo processo vai ficando mais definido. Também são observados dois processos na representação de $\log |Z|$. Esse comportamento é característico de sistemas em que o processo corrosivo inclui adsorção, que pode sugerir a formação de carbonatos e outros produtos de corrosão insolúveis na superfície eletródica, como é esperado. (5)

A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist para a liga E1.

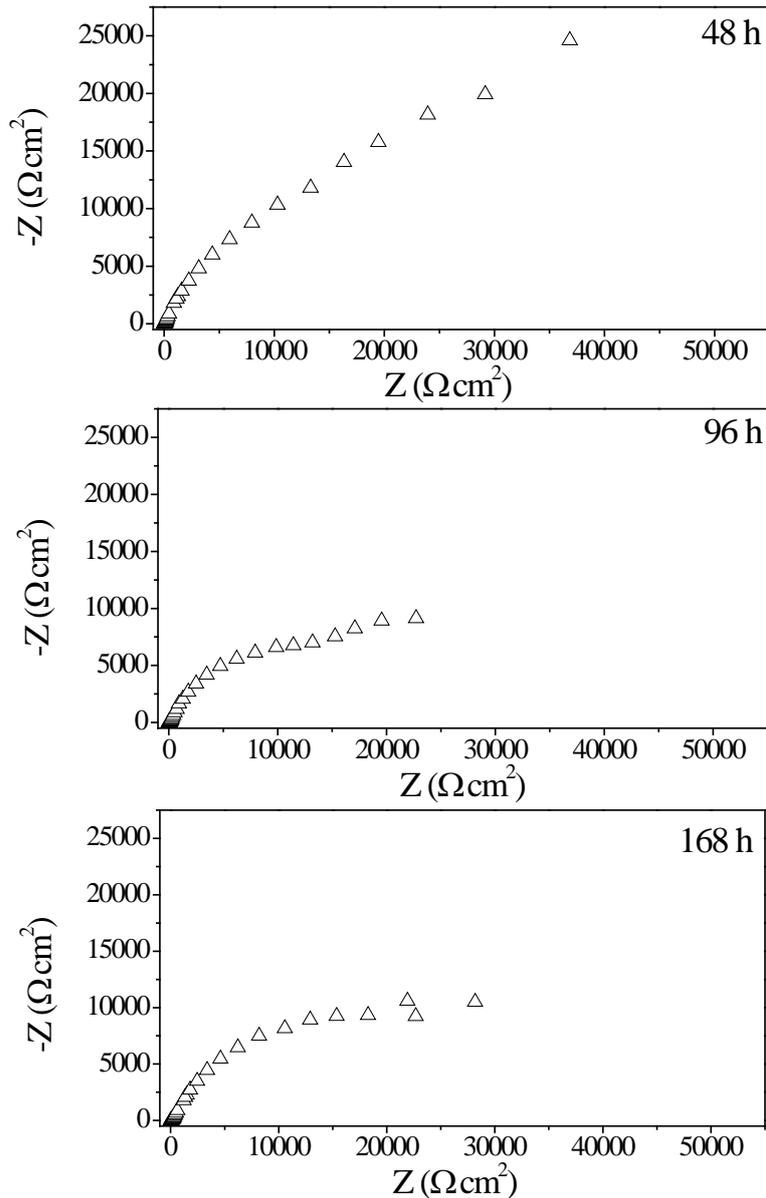


Figura 5 - Diagramas de Nyquist para a liga E1 em água de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO_2 obtidos em diferentes tempos de imersão a 25 °C

Pode-se notar que, nas primeiras 48 h de imersão, há um arco capacitivo para altas frequências que não chega a se definir, devido a uma forte influência do controle difusional expresso pela presença de um trecho aproximadamente retilíneo. Quando o tempo de imersão supera 48 h, observa-se que o perfil de controle difusional é substituído pela presença de dois arcos capacitivos, em região de frequência alta e intermediária. Pode-se notar, ainda, que as impedâncias apresentadas pela liga E1 são pelo menos 10 vezes maiores que as da liga P9, o que sugere um maior valor para a resistência à transferência de carga para a liga E1 em relação à liga P9. Contudo, assim como para a liga comercial, as representações de Bode são mais esclarecedoras quanto ao processo corrosivo que ocorre na liga E1 no meio em estudo. A Figura 6 mostra as representações de Bode para a liga E1 com diferentes tempos de imersão em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO_2 .

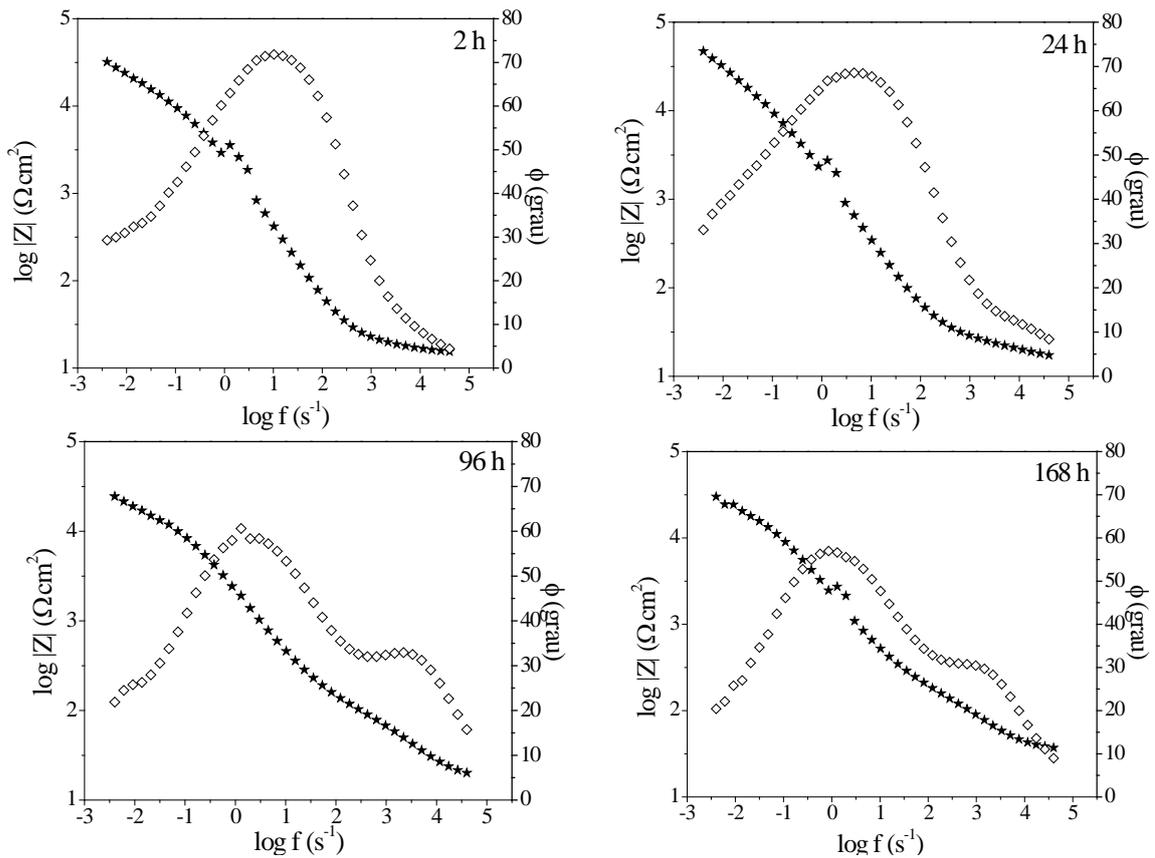


Figura 6 – Representações de Bode para a liga E1 em diferentes tempos de imersão em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂ a 25 °C

As representações de Bode da Figura 6 mostram que, a partir de 24 h de imersão, uma segunda etapa do processo corrosivo começa a se fazer presente, representada por um discreto ombro na representação do ângulo de fase em altas frequências, o que não pode ser percebido nos diagramas de Nyquist. Pela Figura 6, percebe-se, ainda, que a presença de um segundo máximo na representação do ângulo de fase vai se tornando mais definida ao longo do tempo de imersão. Além disso, a representação de Bode $\log |Z|$ versus $\log f$ com tempo de imersão superior a 24 h sugere mais claramente que o processo corrosivo inclui uma etapa de adsorção. (5)

A caracterização dos produtos de corrosão para as ligas P9 e E1 feita por meio de espectroscopia Raman gerou espectros cujos números de onda principais encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 – Números de onda principais experimentais e encontrados na literatura, bem como suas atribuições e as referências onde essas atribuições encontram-se

P9			
Número de onda experimental (cm ⁻¹)	Número de onda literatura (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
220	220, 237, 230	Eg FeOH	6
220	220	Mo-O-Mo	7
558	560	Cr ₂ O ₃	8
692	692	Fe(OH) ₃	9
1068	1070	ν1 CO ₃ ²⁻	6
1068	1069	CO ₃ ²⁻ ou HCO ₃ ⁻ adsorvido sobre am-Fe(OH) ₃	10
E1			
Número de onda experimental (cm ⁻¹)	Número de onda literatura (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
358	360	flexão no plano e fora do plano de MoO ₄ presente em FeMoO ₄ ou Fe ₂ MoO ₄	11
358	358	ν Mo-OH ₂ em βMoO ₃ .H ₂ O	12
731,6	729	MoO ₃ .2H ₂ O	12
1077	1078	CO ₃ ²⁻	13

Pela tabela 2, observa-se que, para o tempo de imersão de 168 h, a liga P9 apresentou produtos contendo ambos os elementos de liga, Cr e Mo. Entretanto, a liga E1 apresentou, além de produtos contendo o metal de base, apenas óxidos, hidróxidos e carbonatos contendo Mo. Adicionalmente, a liga P9 apresenta mais números de onda relacionados a compostos contendo Fe do que a liga E1. Isso pode ser um indício de uma maior deterioração da matriz ferrítica da liga P9 em relação à liga E1, em que o Fe aparece apenas nos óxidos mistos FeMoO₄ e Fe₂MoO₄.

A Figura 7 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas P9 e E1 após 168 h de imersão em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo a 25 °C.

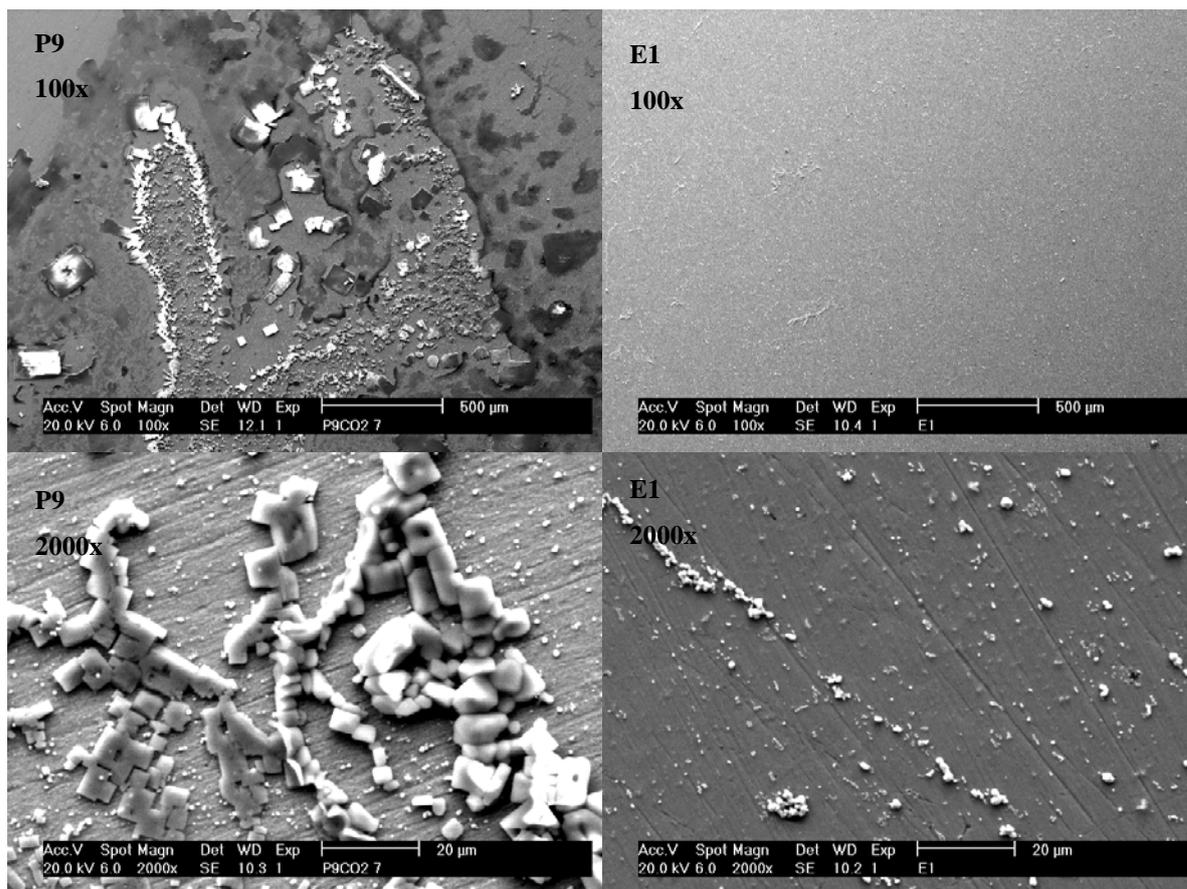


Figura 7 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas P9 e E1 após 168 h de imersão em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂ a 25 °C; aumentos de 100 x e 2000 x

Pela Figura 7, nota-se que a liga P9 apresenta-se muito mais atacada que a liga E1, já que há muito mais produtos de corrosão na liga P9 que para E1, os quais não se distribuem homogeneamente sobre a superfície eletródica. Para a liga P9, observa-se, ainda, a presença de muitas áreas com brilho intenso sobre outros produtos de corrosão, que podem ser atribuídas aos carbonatos ou bicarbonatos adsorvidos sobre am-Fe(OH)₃ sugeridos pelos resultados de Raman. As micrografias da liga E1 mostram poucas áreas com brilho intenso, bem como poucos produtos de corrosão sobre a matriz. Além disso, é possível perceber as ranhuras inerentes ao lixamento em ambas as superfícies. Todavia, para a liga P9, essas ranhuras encontram-se com traços mais suaves, o que indica maior dissolução de sua matriz ferrítica em relação à da liga E1.

Conclusões

As curvas de polarização obtidas após 30 min de estabilização do E_{CA} em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo mostraram que, entre as ligas estudadas, a P9, que já tem uso comercial, apresentou as maiores densidades de corrente anódica, indicando seu menor desempenho frente à corrosão em meio de água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO₂. Por outro lado, a liga E1 (Fe-9Cr-5Mo) apresentou as menores densidades de corrente anódica. Além disso, um aumento no teor de Mo para 7 ou 9% não representou grande melhoria em relação à resistência à corrosão no meio estudado. Os

diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos após 168 h de imersão no eletrólito a 25 °C mostraram que as impedâncias apresentadas pela liga E1 são, pelo menos, 10 vezes maiores que as da liga P9, sugerindo uma maior resistência à transferência de carga para a liga experimental. Além disso, as representações de Bode levam a inferir que o processo corrosivo nesse meio inclui adsorção com tempos de imersão superiores a 24 h para ambas as ligas. A espectroscopia Raman mostrou que a liga P9 forma mais produtos contendo o metal de base que a liga experimental E1. Além disso, a E1 não apresentou comprimentos de onda que pudessem ser associados a produtos contendo Cr. Entre os produtos de corrosão encontrados para a liga P9 estão $\text{Fe}(\text{OH})_3$, O-Mo-O , CO_3^{2-} ou HCO_3^- adsorvido sobre $\text{am-Fe}(\text{OH})_3$ e Cr_2O_3 . Já para a liga E1, tem-se FeMoO_4 ou Fe_2MoO_4 , $\beta\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CO_3^{2-} . As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que a liga P9 apresenta muito mais produtos de corrosão, não homoganeamente distribuídos, aderidos à superfície eletródica que a liga E1 após 168 h de imersão no eletrólito a 25 °C. Além disso, as micrografias da liga comercial P9 mostram produtos com brilho intenso sobre outros produtos, sugerindo uma concordância com os CO_3^{2-} ou HCO_3^- adsorvido sobre $\text{am-Fe}(\text{OH})_3$ evidenciados pelo Raman. Pode-se notar, ainda, que a matriz da liga P9 sofreu um desgaste maior que a da liga E1. Assim, os resultados levam à conclusão de que a liga E1, em comparação com a liga P9, tem melhor desempenho frente à corrosão no meio estudado, podendo, assim, ser uma possível alternativa à liga comercial.

Referências bibliográficas

- (1) CHILINGAR, G. V., MOURHATCH, R. E AL-QAHTANI, G. D. **The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers**. Houston : Gulf Publishing Company, 2008. p. 36 – 37.
- (2) HERCULANO, L. F. G. **Influência do Teor de Molibdênio na Resistência à Corrosão e Formação de Fases em Ligas Modelo Fe-Cr-Mo**. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- (3) ANSELMO, N., *et al.* Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO_2 -saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering A**, v. 428, n. 1 – 2, p. 73-79, July 2006.
- (4) GUIMARÃES, R. F. **Efeito do teor de Molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe-Cr-Mo**. 164 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- (5) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. p. 118 – 135.
- (6) LANARDE, L. *et al.* In-situ Raman spectroscopy study of iron and carbon steel corrosion in mineral water. *In: MARCUS, P. (Ed.), MAURICE, V. (Ed.) Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers – A selection of papers from the 9th International Symposium, Paris, France, 27 June – 1 July 2005*. Paris: Elsevier, 2006. p. 597 – 602.
- (7) CASCIANO, P. N. S. **Eletrodeposição e Caracterização de Revestimentos de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio**. 76 p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

-
- (8) TJONG, S. C. Electron microscope and Raman characterization of the surface oxides formed on the Fe-Cr alloys at 400 – 850 °C. **Materials Characterization**, v. 26, p. 29 – 44, 1991.
 - (9) BONIN, P. M. L. *et al.* Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behavior of iron in borate buffer and simulated groundwater. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1921 – 1939, November 2000.
 - (10) SAVOYE, S. *et al.* Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate – containing solutions at 90 °C. **Corrosion Science**, v. 43, p. 2049 – 2064, November 2001.
 - (11) BOUCHERIT, N., GOFF, A. H. and JOIRET, S. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. **Corrosion Science**, v. 32, p. 497 – 507, 1991.
 - (12) SEGUIN, L. *et al.* Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxides hydrates. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 51, p. 1323 – 1344, 1995.
 - (13) DEGEN, I. A. and NEWMAN, G. A. Raman spectra of inorganic ions. **Spectrochimica Acta**, v. 49A, n. 5/6, p. 859 – 887, 1993.