

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO ACÉTICO NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO₂ EM CONDIÇÕES DE NÃO FORMAÇÃO DE FILMES PROTETORES

¹Ricardo Marcondes Guisso, ²Rosane Fernandes Brito, ³Alvaro Augusto Oliveira Magalhães, ⁴Marcelo Camargo Severo Macêdo

Abstract

The natural gas produced in offshore fields usually has water and corrosive agents in its composition. One of the most common corrosive agents is Carbon Dioxide combined with Acetic Acid. In order to assess the effect of acetic acid on the CO₂ corrosion process of carbon steel under conditions of non-formation of carbonate protective films, different concentrations and wall shear stresses. The corrosion tests were conducted in autoclave deaerated and saturated with CO₂. Corrosion rates were obtained by weight loss, linear polarization resistance (LPR) and polarization curves techniques. Localized corrosion rates were determined by Infinity Focus microscope. It was observed that the presence of acetic acid inhibits the anodic reaction and increases the cathodic limit current on the corrosion process and. These effects compete themselves on the corrosion rate. The results indicated that different kinds of carbon steels revealed different responses in relation to uniform and localized corrosion rates. The galvanic effect of cementite seems to have favored the uniform corrosion instead of the localized corrosion. The results also indicate that the acetic acid concentration increases the tendency for pitting corrosion on carbon steels.

Keywords: CO₂ corrosion, Carbon steel, Acetic Acid, Gas pipeline, Internal Corrosion

Resumo

O gás natural produzido em campos off-shore é escoado, na presença de água e agentes corrosivos, através de gasodutos construídos em aço carbono. O gás carbônico e o ácido acético são corrosivos ao aço carbono. Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito do ácido acético em diferentes concentrações e tensões de cisalhamento na corrosão do aço carbono, em condições de não formação de filmes protetores. Os ensaios de corrosão foram realizados em câmara desaerada e com atmosfera saturada em CO₂. As taxas de corrosão foram obtidas por perda de massa e pela técnica eletroquímica de resistência de polarização linear (LPR). Foram também levantadas curvas de polarização. As taxas de corrosão localizada foram determinadas utilizando microscópio de foco infinito. Foi observado que a presença do ácido acético inibe a reação anódica e aumenta a corrente limite catódica no processo de corrosão e que esses efeitos competem entre si na taxa de corrosão. Os resultados indicaram que os aços diferentes apresentaram respostas diferentes tanto em relação às taxas de corrosão uniforme quanto às taxas de corrosão localizadas. O efeito galvânico da cementita parece ter favorecido a corrosão uniforme ao reprimindo a localizada. Os resultados também indicaram que a concentração de ácido acético aumenta a tendência de corrosão localizada nos aços.

Palavras-chave: Corrosão por CO₂, Aço-Carbono, Ácido Acético, Gasodutos, Corrosão Interna.

¹Mestre-Técnico de Inspeção - Petróleo Brasileiro S.A.

²Química-Técnica em Química - Petróleo Brasileiro S.A.

³Doutor-Engenheiro - Petróleo Brasileiro S.A.

⁴Doutor-Professor - Universidade Federal do Espírito Santo

Introdução

A produção de gás natural em unidades off-shore é geralmente escoada para o continente através de gasodutos submarinos de aço carbono (1). O gás natural e o petróleo não emergem “puros” do reservatório, pois sempre vêm acompanhados de quantidades significativas de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e ácidos orgânicos (2), dentre os quais, o mais abundante é o ácido acético (HAc) (3). Essas substâncias se combinam para formar um meio corrosivo muito agressivo ao aço carbono (2). A taxa de corrosão vai então depender da concentração dos agentes corrosivos, velocidade de escoamento da fase líquida e pressão e temperatura de operação do duto. Como consequência, ácidos orgânicos também estão presentes na água condensada. O equilíbrio dos contaminantes presentes no gás e na água condensada torna o pH deste meio baixo, propício para um processo corrosivo severo do aço carbono. Como a condensação ocorre de maneira irregular na superfície interna do duto, pode ocorrer corrosão localizada, o que compromete ainda mais a integridade do duto.

Este trabalho pretende avaliar o efeito da concentração do ácido acético e da velocidade de escoamento na taxa de corrosão do aço carbono por CO_2 em condições de não formação de filme protetor de FeCO_3 .

Os ensaios de corrosão foram realizados em câmara desaerada, com atmosfera controlada e saturada em CO_2 , utilizando corpos de prova cilíndricos feitos de aço carbono AISI 1018 para medidas eletroquímicas e aço carbono ST 52-3 e AISI 1045 para perda de massa. As taxas de corrosão foram obtidas por perda de massa e pela técnica eletroquímica de resistência de polarização linear (LPR). Foram também levantadas as curvas de polarização em algumas amostras. As taxas de corrosão localizada foram determinadas através da medição da profundidade dos pites mais profundos utilizando microscópio de foco infinito.

Os resultados indicaram que os aços utilizados apresentaram respostas diferentes tanto em relação às taxas de corrosão uniforme quanto às taxas de corrosão localizadas. O efeito galvânico da cementita parece ter favorecido a corrosão uniforme, reprimindo a localizada. Os resultados indicaram que a concentração de ácido acético aumenta a tendência de corrosão localizada nos aços.

Metodologia

Materiais e Soluções de ensaio

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando o aço carbono AISI 1018 para medidas eletroquímicas e os aços carbono St 52-3 e AISI 1045 para os ensaios de perda de massa. Estes materiais foram selecionados pela disponibilidade e utilizados para a confecção de corpos de prova cilíndricos. Os aços AISI 1018 e St 52-3 apresentam composição química e microestrutura semelhantes aos aços utilizados para a construção de dutos. O aço AISI 1045 foi selecionado para avaliar o efeito da perlita sobre a taxa de corrosão uniforme e também na densidade e profundidade de pites. A determinação das composições químicas dos aços estudados foi realizada com espectrômetro ótico da Belec Compact Port. Os corpos de prova foram lixados usando lixa de carboneto de silício de granulometria 600, depois limpos com acetona em banho de ultrassom por 12 min, sendo em seguida secados com ar quente.

As soluções utilizadas nos ensaios de corrosão foram preparadas utilizando água destilada, Ácido Acético PA, Álcool etílico 96°GL PA e NaCl PA.

As quantidades de NaCl e HAc foram adicionados em um balão volumétrico de 2 L. A água também foi medida através de balões volumétricos de 2 L, totalizando 10 balões para cada solução de teste de 20 L. Não foi necessário confirmar a quantidades de HAc após os ensaios devido ao HAc ter baixa pressão de vapor em soluções aquosas (4).

Medidas Eletroquímicas (LPR e Curvas de Polarização) e da Taxa de Corrosão

A corrosão foi estudada eletroquimicamente com o uso de um potenciostato comercial modelo Gill AC da ACM Instruments. A configuração de 3 eletrodos foi utilizada em todas as medidas. Foi utilizado como contra-eletrodo, o poço do termopar confeccionado em Hastelloy, com diâmetro externo de 10 mm. Foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado modelo REF401 da Radiometer Analytical. Para evitar problemas de estabilidade do potenciostato e minimizar a resistividade do eletrólito foi utilizado capilar de Luggin modelo AL110 da Radiometer Analytical modificada. A distância do eletrodo de trabalho à ponte salina foi de aproximadamente 3 mm.

As taxas de corrosão foram determinadas através da técnica de resistência de polarização linear (LPR) utilizando uma taxa de varredura de 12 mV/min, variando de - 5 mV a +5 mV do potencial de corrosão (circuito aberto). A rotação do eletrodo foi mantida constante em 900 rpm e 4430 rpm, as velocidades superficiais e taxas de cisalhamento foram calculadas (5) (6) conforme

Tabela .

O comportamento da resistência de polarização e do E_{corr} (potencial de corrosão) ao longo da duração do ensaio foram acompanhados através de medidas a cada 30 min. Ao final dos ensaios, foram levantadas curvas de polarização em algumas amostras. Os parâmetros utilizados para as medidas eletroquímicas e cálculos da taxa de corrosão estão descritos na Tabela . Metodologia similar também foi utilizada por Gulbrandsen e Bilkova (4).

A profundidade dos pites foram medidas através de microscópio de foco infinito da Alicona Imaging GmbH. A profundidade do pite visualmente mais profundo observado nos corpos de prova foi usada para calcular a taxa de corrosão localizada após os ensaios, no caso taxa de penetração máxima.

A perda de massa foi medida numa balança analítica com precisão de 0,1 mg da marca Sartorius modelo CPA3245. A concentração de ferro total foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. A taxa de corrosão por perda de massa foi calculada considerando a área em contato com a solução e o tempo de duração dos ensaios.

Sistema de Ensaio de corrosão

Foram montados em câmara desaerada (“Gloove Box”), 2 sistemas de ensaios, o que permitiu a realização de 2 ensaios simultâneos e não necessariamente nas mesmas condições. As soluções foram preparadas em dois reservatórios individuais (balões de fundo redondo de 20 L). Uma bomba peristáltica foi utilizada para transferir a solução de teste dos reservatórios para a célula de teste. A taxa de transferência/renovação da solução de teste foi de 0,6 L/h. Uma linha de saída da célula de teste com a vazão da bomba ligada ao máximo foi posicionada de forma a manter um volume constante da solução de teste. O líquido proveniente da solução de teste foi descartado para um tanque de drenagem. Os reservatórios de 20 L foram desaerados e saturados com CO₂ e as células de teste de 4 L foram desaeradas previamente com N₂ para evitar corrosão dos corpos de prova que já estavam montados. Condensadores de refluxo refrigerados à água foram montados nas saídas de gás dos reservatórios e das células de teste a fim de minimizar a perda de água e HAc. Após os condensadores, foram instalados “selos de gás” nas descargas de gás e líquido, para evitar a penetração de ar. Foram utilizados 2 selos de gás, um na mesma composição da solução utilizada e outro composto somente de água destilada. A temperatura da célula de teste foi regulada e mantida constante em 40°C por uma manta de aquecimento acoplada a um termostato. Toda a Gloove Box foi mantida desaerada e saturada com N₂. Um desenho esquemáticos da célula de teste são mostrados na Figura 1.

A temperatura da célula foi mantida em 40 °C através de manta de aquecimento modelo EMX5000/SCEX1 com controlador digital modelo MC810BX1 ambos da Electrothermal. O pH foi medido durante todo o ensaio utilizando medidor multiparâmetro modelo M300 da Mettler Toledo.

Análises Químicas

Foram realizadas as seguintes análises, antes e após os ensaios: pH, alcalinidade utilizando potenciometria, acetato através de cromatografia de íons e ferro total medido por espectrometria de absorção atômica.

As concentrações de HAc não-dissociado, acetato e bicarbonato, assim como o pH foram calculados através do software PHREEQC V.2 (7) (8).

Resultados e discussão

Composição química

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a composição química dos três tipos de aços utilizados. Os valores encontrados confirmam que os aços utilizados nos ensaios de perda de massa foram o St 52-3 (baixo carbono) e o AISI 1045 (médio carbono). O material utilizado nos ensaios de LPR e de polarização potenciodinâmica foi o AISI 1018.

Análise da Saturação das Soluções

A

Tabela 3 - Composição química dos aços utilizados neste trabalho

Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1020 - Norma-Grau: 1.0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.186	0.380	0.815	0.040	0.000	0.053	0.104	0.000	0.031	0.000	0.031	0.009	0.070	0.013	0.338	97.93
Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1045 - Norma-Grau: 1.0503 C 45																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.480	0.370	0.860	0.029	0.000	0.163	0.021	0.073	0.041	0.030	0.028	0.010	0.061	0.015	0.270	97.55
Amostra: Corpo de Prova para LPR - AISI 1018 - Norma-Grau: 1.0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.184	0.020	0.879	0.020	0.000	0.027	0.087	0.042	0.029	0.000	0.020	0.006	0.037	0.000	0.162	98.49

Tabela 1 apresenta os resultados da análise de ferro total e pH, realizados antes e após os ensaios. Há um pequeno aumento do pH que é devido à concentração de ions ferrosos produzidos pelo processo corrosivo

Foram estimados, através do software PHREEQC V.2 da U.S. Geological Survey (7) (8) as concentrações de Fe^{+2} para cada valor de pH e quantidade de ácido acético utilizada nos ensaios, para comparação com a curva de saturação do FeCO_3 . Adicionalmente, foram estimadas curvas referentes ao sistema sem adição de HAc e também com concentração constante de 4,71 mM de HAc (com reposição). Essas curvas estão apresentadas na Figura 2. Como pode ser constatado, os ensaios foram realizados abaixo da região de saturação e precipitação do FeCO_3 .

Ensaio de perda de massa – Aço St 52-3

A Figura 3, ilustra os resultados das taxas de corrosão uniforme obtidos para o aço St 52-3, a partir das medidas de perda de massa (corrosão uniforme) em função da concentração de ácido acético e velocidade de rotação do eletrodo. Foi observado que a adição de 100 mg/L de HAc (1,55 mM/L de HAc não-dissociado) não alterou significativamente a taxa de corrosão em relação ao sistema sem HAc para o aço St 52-3, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm. Enquanto que para adições subsequentes, para 200 mg/L e 300 mg/L (2,79 mM/L e 4,71 mM/L de HAc° respectivamente), foi observada uma diminuição na taxa de corrosão.

Para a velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, foi observada uma diminuição significativa na taxa de corrosão para uma adição de 100 mg/L de HAc (1,55 mM/L de HAc não-dissociado) em relação ao sistema sem HAc. Para a adição de 200 mg/L de HAc (2,79 mM HAc°) foi observado um aumento na taxa de corrosão para valores acima dos encontrados para o sistema sem HAc. Enquanto que para adição de 300 mg/L de HAc (4,71 mM de HAc°) a taxa de corrosão voltou a decrescer significativamente.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em desacordo com os obtidos por Nesic et al (9) que investigaram e modelaram a corrosão do aço carbono por CO_2 na presença de HAc e observaram que, à 40°C e 60°C, na faixa de 0 mg/L a 5000 mg/L de HAc não dissociado, a taxa de corrosão uniforme aumenta com o aumento da concentração de HAc, assim como Garsany et al (8) que observaram uma dependência linear entre a densidade de corrente de corrosão e a concentração de HAc não-dissociado no aço X65 em solução de 3% NaCl + 10 mM de NaOAc à 59,85 °C.

No entanto, os resultados deste trabalho concordam com os obtidos por Gulbrandsen e Bilkova (4), em ensaios similares em aços X65 e St 52-3 à 25°C e 1 bar de CO_2 , analisaram a taxa de corrosão na faixa de 0 mg/L a 600 mg/L de HAc e observaram que a taxa de corrosão uniforme alcança um máximo à 60 mg/L de HAc não dissociado, decrescendo significativamente após esse valor.

Ensaio de perda de massa – Aço AISI 1045

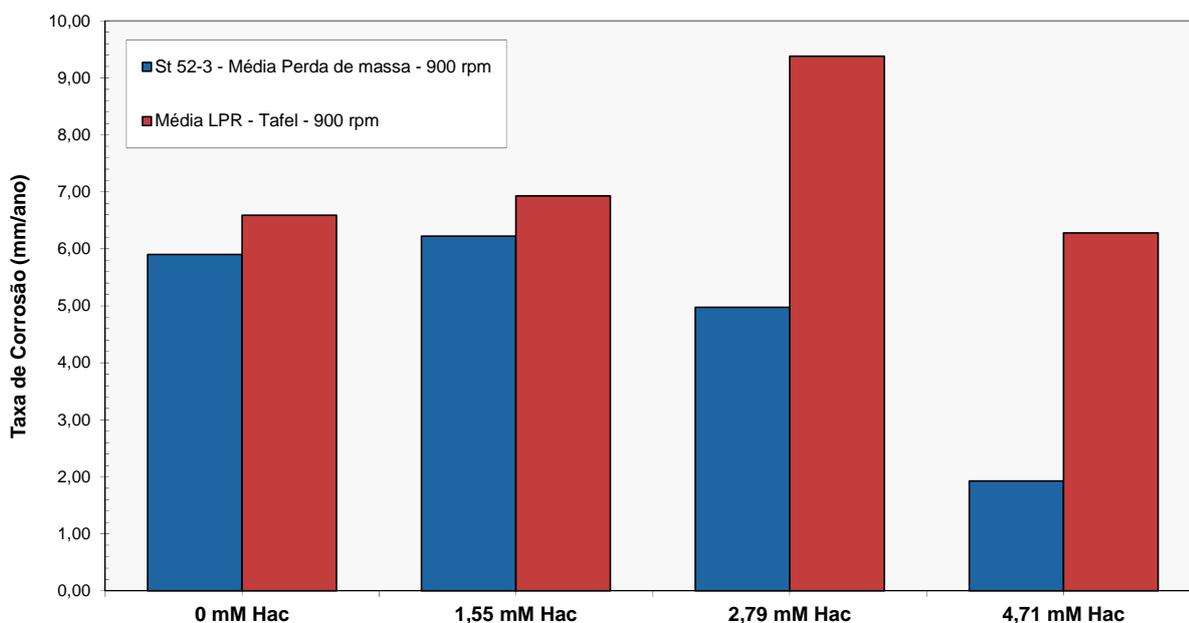
A Figura 4, ilustra os resultados das taxas de corrosão uniforme obtidos para o aço AISI 1045, a partir das medidas de perda de massa (corrosão uniforme) em função da concentração de ácido acético. A taxa de corrosão por perda de massa do aço AISI 1045, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm, apresentou uma tendência de aumento na taxa de corrosão proporcional à $[HAc^{\circ}]$ até o valor de 2,79 mM. Foi verificado um ligeiro decréscimo na taxa de corrosão para 4,71 mM de HAc° .

Para a velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, foi verificado que a tendência do aumento da taxa de corrosão do aço AISI 1045 em função da $[HAc^{\circ}]$ se manteve até a concentração de 4,71 mM de HAc° . Como pode ser observado, as maiores taxas foram encontradas para a maior velocidade de rotação do eletrodo.

Os valores de taxa de corrosão do aço AISI 1045 são maiores que os obtidos para o aço St 52-3. Segundo a literatura, o efeito da microestrutura é atribuído aos diferentes papéis das diversas fases atuando como sítios anódicos ou catódicos. Acredita-se que a cementita (Fe_3C) geralmente atua catodicamente e aumenta a corrosão galvânica da ferrita (10).

Resistência de polarização linear (LPR) medida para o Aço AISI 1018 comparada a perda de massa do Aço St 52-3

Ao comparar os valores das taxas de corrosão uniforme com as obtidas com a utilização do parâmetro B oriundo das curvas de polarização da inclinação anódica de Tafel para a velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm



(Figura 5) pode ser observado que entre 0 mM e 1,55 mM de HAc as duas técnicas apresentam a mesma tendência, tendo uma diferença relativamente pequena de valores de taxa de corrosão

uniforme, aproximadamente 10 %. No entanto para os maiores teores de HAc, 2,79 mM e 4,71 mM, a diferença entre os valores obtidos é grande, esta discrepância entre estes resultados provavelmente é atribuída à presença de corrosão localizada (11).

A mesma tendência das taxas de corrosão do aço St 52-3 em função da $[HAc^\circ]$, encontradas para a análise de perda de massa à velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm, foi também observada pela análise das taxas de corrosão pela técnica de LPR, a 4340 rpm, como pode ser visto na Figura 6. No entanto as diferenças entre os valores obtidos pelas diferentes técnicas são maiores cerca de 17 % e 30 % respectivamente para 0 mM e 1,55 mM de HAc. Novamente para as maiores concentrações de HAc, 2,79 mM e 4,71 mM, a diferença entre os valores obtidos é grande, e a presença de corrosão localizada (11) explica a discrepância entre estes resultados.

Corrosão Localizada (Taxa de Penetração Máxima) – Aço St 52-3

Nos ensaios com o aço St 52-3 (Figura 7), foi observado que a presença do HAc está relacionada com o surgimento de corrosão localizada e que a taxa de penetração do pite aumenta com o aumento da $[HAc^\circ]$. Para os ensaios à 900 rpm a relação é quase linear. Para os ensaios à 4340 rpm foi observado que à partir de 1,55 mM de HAc° a taxa de crescimento da taxa de penetração diminui, se mantendo entre 19 mm/ano e 25 mm/ano. Para 4,71 mM HAc° foi observado que a taxa de penetração por pite é maior nos ensaios a 900 rpm do que em 4340 rpm. Para uma duração de ensaio de 24 horas, não foi observada corrosão localizada na ausência de HAc.

Schmitt e Feinen (12) investigaram os efeitos de ânions e cátions na iniciação de pites para aços carbono baixa liga e ferro puro a 5 bar de CO_2 em temperaturas entre 35 °C e 125 °C. Segundo estes autores, a corrosão por pite foi causada principalmente pela presença do íon bicarbonato. Este resultado está em desacordo com os obtidos no presente trabalho, onde nenhum pite foi observado nos ensaios sem presença de ácido acético, no entanto cabe ressaltar que os ensaios de Schmitt e Feinen (12) foram realizados em condições de formação de filme e os ensaios deste trabalho em condição de não formação (Figura 2). Os pites observados neste trabalho são provavelmente causados pela inibição da reação anódica, assim como verificado por Gulbrandsen e Bilkova (4).

Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa – Aço St 52-3

A Figura 818 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço St 52-3, ilustrando a superfície do aço em condições onde foi observada corrosão localizada (pites).

Corrosão localizada (Taxa de Penetração Máxima) – Aço AISI 1045

Nos ensaios com o aço AISI 1045 (Figura 9) observou-se que, para o tempo do ensaio, a corrosão localizada só ocorre à partir de 2,79 mM HAc° em 900 rpm e em 4,71 mM HAc° na velocidade de rotação de 4340 rpm. As taxas de penetração de pite foram maiores à 900 rpm do que em 4340 rpm. Da mesma forma que o aço St 52-3, para o período do ensaio não foi observada corrosão localizada na ausência de HAc.

Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa – Aço AISI 1045

A Figura 210 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço AISI 1045, ilustrando a superfície do aço em condições onde foi observada corrosão localizada (pites).

Comparação Uniforme X Localizada – Aço St 52-3

A Figura 311 mostra uma tendência inversa entre as taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) para o aço St 52-3 a 900 rpm. Enquanto que a localizada aumenta com a concentração do HAc°, a uniforme diminui. Além disto, os valores de taxa de penetração são maiores que os de perda de massa.

Também foi observado que à 4340 rpm (Figura 42) a taxa de penetração por pite tende a aumentar com a [HAc°], porém após a concentração de 1,55 mM, o esse aumento não é tão pronunciado. Diferentemente do que ocorre com a corrosão uniforme nessas condições, na qual a taxa diminui para a concentração de 1,55 mM, aumenta para a concentração de 2,79 mM e depois cai ligeiramente para a concentração de 4,71 mM de HAc°. Assim como observado para 900 rpm, os valores de corrosão localizada são superiores.

Tanto os resultados obtidos a 900 rpm quanto os obtidos a 4340 rpm podem ser comparados com os obtidos por Gulbrandsen e Bilkova (4) que também observaram, para soluções contendo HAc, valores de taxa de penetração maiores que os obtidos por corrosão uniforme, além da corrosão localizada aumentar com a concentração de ácido acético. Crolet (13), em experimento à 22°C, 0,2% de NaClO₄, 1 bar de CO₂, pH=4 e 4000 rpm, também observou diminuição da taxa de corrosão do aço X65 com o aumento da concentração de HAc não-dissociado na mesma faixa de concentração de HAc deste trabalho.

A velocidade de escoamento também afeta a profundidade máxima de pite observada. Para a velocidade de 4340 rpm, os pites apresentam um valor de profundidade elevado já na concentração de 1,55 mM de HAc° e adições subsequentes não refletem aumento proporcional na taxa. A 900 rpm o aumento da taxa de corrosão é contínuo e proporcional, apresentando taxa de penetração maior que os ensaios à 4340 rpm para a concentração de 4,71 mM de HAc.

Comparação Uniforme X Localizada – Aço AISI 1045

A Figura 5 mostra que, na velocidade de rotação de 900 rpm, à exceção da [HAc°] de 4,71 mM, onde houve um ligeiro decréscimo da taxa de corrosão uniforme, há uma tendência do aumento de ambas as taxas à medida que a [HAc°] aumenta. Pode ser observado também (Figura 5 e Figura 614) que diferentemente do experimentado pelo aço St 52-3, no AISI 1045 as taxas de corrosão uniforme apresentaram-se maiores que as taxas de penetração máxima (localizadas). A presença de uma maior fração volumétrica de cementita acelera a corrosão uniforme da ferrita e reduz a formação de pites em relação ao aço St 52-3.

Na análise da Figura 614, foi observado que na velocidade de 4340 rpm, o aço AISI 1045 só apresentou corrosão localizada na [HAc°] de 4,71 mM. Também foi observado que as taxas de corrosão uniforme apresentaram-se maiores que as taxas de penetração máxima (localizadas), ao contrário dos resultados obtidos com o aço St 52-3. Ao comparar estes resultados com os obtidos a 900 rpm, verifica-se que o aumento da velocidade de escoamento também reduziu a formação de pites no aço 1045, provavelmente por acelerar a corrosão uniforme.

Curvas de Polarização – AISI 1018 – 900 rpm

Curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas ao fim de alguns ensaios de LPR. A Figura 7 apresenta os resultados curvas de polarização para os ensaios à 900 rpm em função da $[HAc^\circ]$.

Sem adição de ácido acético uma corrente limite catódica bem definida pode ser observada. Para a concentração de HAc de 1,55 mM é observado um aumento na corrente limite ($iLim$) e também um aumento no $Ecorr$, tornando-o mais nobre. Esses dois efeitos concorrem entre si na corrosão do aço. Para a concentração de HAc de 2,79 mM, novamente é observada a tendência no aumento da $iLim$ e $Ecorr$ com o aumento na $[HAc]$. Para a concentração de HAc de 4,71 mM, observa-se aumento na $iLim$ em relação a 0 mM e 1,55 mM, mas é igual a observada com 2,79 mM de HAc. A tendência de aumento do $Ecorr$ com o aumento da $[HAc]$ se manteve e o potencial de corrosão apresentou valores mais nobres que os apresentados para 2,79 mM de HAc.

O efeito inibidor do ácido acético sobre a reação anódica foi observado em diversos trabalhos, assim como o aumento na corrente limite catódica (14), (13), (15), (2) e (4).

A ocorrência de pites nas amostras do aço St 52-3 ensaiadas em soluções com adição de ácido acético não permite uma comparação quantitativa entre as curvas de polarização e os resultados de perda de massa. No entanto, as curvas de polarização podem explicar o surgimento de pites que por sua vez estariam relacionados com a redução da taxa de corrosão para algumas concentrações.

Uma tentativa de análise qualitativa entre os resultados de perda de massa do aço St 52-3 (Figura 3) e as curvas de polarização a 900 rpm (Figura 7) será realizada abaixo:

A taxa de corrosão medida por perda de massa para 1,55 mM de HAc, ligeiramente maior que 0 mM, indica que, o efeito da corrente limite (aceleração da reação catódica) foi maior que o efeito do aumento do potencial de corrosão (inibição da reação anódica) na taxa de corrosão.

A taxa de corrosão calculada por perda de massa para 2,79 mM de HAc, ligeiramente menor que nas concentrações de 0 e 1,55 mM, indica que o efeito do aumento de $Ecorr$ foi mais importante do que o aumento de $iLim$ na corrosão do aço.

A menor taxa de corrosão calculada por perda de massa a 4,71 mM de HAc (valor mais baixo que os obtidos a 0 mM, 1,55 mM e 2,79 mM) indica que o efeito do aumento do $Ecorr$ ter sido mais pronunciado e importante do que o aumento da $iLim$, que permaneceu em valores semelhantes aos encontrados no ensaio na concentração de 2,79 mM.

Deste modo, a competição entre os dois mecanismos, inibição da reação anódica e aceleração da reação catódica (maior transporte de massa), e conseqüentemente o favorecimento ao surgimento de pites, poderia explicar o comportamento da taxa de corrosão em perda de massa.

Curvas de Polarização – AISI 1018 – 4340 rpm

A Figura 8 apresenta as curvas de polarização para os ensaios à 4340 rpm em função da $[HAc^\circ]$. Nos ensaios realizados com velocidade de rotação de 4340 rpm e sem adição de ácido acético, a corrente limite catódica ($iLim$) é bem nítida e maior que a obtida na velocidade de 900 rpm, conforme esperado.

Para a velocidade de 4340 rpm também foi observado o deslocamento da curva anódica para potenciais mais nobres e a aceleração da reação catódica à medida em que a concentração ácido acético aumenta, o que está de acordo com vários trabalhos (15), (2) e (4).

Conclusões

As principais conclusões obtidas a partir das condições estudadas neste trabalho são listadas abaixo.

Cálculos e medidas de LPR confirmaram que os ensaios foram realizados em condição não favorável a precipitação de FeCO_3 e formação de filmes protetores.

Foi observada uma redução da taxa de corrosão uniforme à medida que se adiciona ácido acético, para o aço St 52-3.

Foram observados pites nas amostras de aço St 52-3 após ensaios de perda de massa em soluções contendo ácido acético, para as duas velocidades de rotação empregadas. Nas soluções onde não há ácido acético, não foram detectados pites.

A taxa de corrosão localizada é maior que a obtida em corrosão uniforme para o aço St 52-3, para as duas velocidades de rotação empregadas.

A taxa de corrosão uniforme do aço AISI 1045 aumenta com a adição de ácido acético. Além disso, os valores encontrados são superiores aos obtidos para o aço St 52-3. Isto é devido ao efeito galvânico causado pela maior fração volumétrica de cementita.

Pites foram observados nas amostras de aço AISI 1045 após ensaios de perda de massa em soluções contendo ácido acético. A 900 rpm, os pites surgem na concentração de 2,79 mM de ácido acético enquanto na velocidade de 4340 rpm somente na concentração de 4,71 mM.

A taxa de corrosão localizada é menor que a obtida em corrosão uniforme para o aço AISI 1045, para as duas velocidades de rotação empregadas. Isto é devido a aceleração da corrosão uniforme devido a maior fração volumétrica de cementita do aço AISI 1045.

Nas soluções onde não há ácido acético, ocorre uma pequena diferença entre as taxas de corrosão medidas por perda de massa e os obtidos por resistência de polarização linear, com correção pela inclinação anódica de Tafel.

Existe uma discrepância entre os valores de taxa de corrosão medidos por perda de massa e os obtidos por resistência de polarização linear, com correção pela inclinação anódica de Tafel. Isto é devido à presença de corrosão localizada nas amostras ensaiadas com adição de ácido acético.

As curvas de polarização realizadas para aço de baixo carbono indicam um aumento do potencial de corrosão e uma aceleração da reação catódica. Esta combinação de efeitos é a provável razão do surgimento de pites no aço St 52-3.

Referências bibliográficas

- (1) DUGSTAD, A. **Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion Part I: Mechanism.** CORROSION/2006, Paper n° 06111, (Houston, TX: NACE International, 2006).
- (2) SUN, Y., GEORGE, K., NESIC, S. **The Effect of Cl⁻ and Acetic Acid on Localized CO₂ Corrosion in Wet Gas Flow.** CORROSION/2003, Paper n° 03327, (Houston, TX: NACE International, 2003).
- (3) DOUGHERTY, J. **A Review of the Effect of Organic Acids on CO₂ Corrosion.** CORROSION/2004, Paper n° 04376, (Houston, TX: NACE International, 2004).
- (4) GULBRANDSEN, E., BILKOVA, K. **“Solution Chemistry effects on Corrosion of Carbon Steels in Presence of CO₂ and Acetic Acid”**, CORROSION/2006, Paper no. 364, Houston, TX: NACE International, 2006).
- (5) GABE, D.R., **Rotating Cylinder Electrode.** J. Appl. 3.Electrochem. 1974, 4.
- (6) ASTM G 185, **Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode**, 2006.
- (7) PARKHURST, D. L., APPELO, C.A.J. **"User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations"**, U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR DENVER, CO, 1999.
- (8) GARSANY, Y., PLETCHER, D., HEDGES, B. **“Speciation and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide”**, J. Electroanal.Chemistry, 538-539, p. 285 (2002).
- (9) NESIC, S. **“A Critical Review of CO₂ Corrosion Modelling in the Oil and GAS Industry”**, 10th Middle East Corrosion Conference 7-10, 2004.
- (10) UEDA, M., IKEDA, A. **“Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion”**, CORROSION'96, NACE International, Houston, TX, 1996, paper no.13.
- (11) WALTER, G. **Problems Arising in the determination os accurate corrosion rates from polarization resistance measurements.** Corrosion Science, Vol. 17, pp. 983 to 993, 1997.
- (12) SCHMITT, G., FEINEN, S. **Effect of anions and cations on the pit initiation in CO₂ corrosion of iron and steel.** CORROSION/2001, Paper n° 00001, (Houston, TX: NACE International, 2000).
- (13) CROLET, J. L. , THEVENOT, N., DUGSTAD, A. **“Role of Free Acetic Acid on the CO₂ Corrosion of Steels”**, CORROSION/99, Paper no.24, (Houston, TX: NACE International, 1999).
- (14) CROLET, J. L., BONIS, M.R. **“The Role of Acetate in CO₂ Corrosion”**, CORROSION/83, Paper no. 160, Houston, TX: NACE International, 1983.

(15) GUO, X.P., CHEN, Z.Y., LIU, D., BANDO, K. , TOMOE, Y. **“The Effect of Acetic Acid and Acetate on CO₂ Corrosion of Carbon Steel”**, CORROSION/2005, Paper no. 306, Houston, TX: NACE International, 2005).

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o cálculo das velocidades superficiais e taxas de cisalhamento

Rotação do Eletrodo (rpm)	Velocidade Superficial (m/s)	Equação
900	0,99	$U_{cyl} = \frac{\pi d_{cyl} F}{60}$
Onde:		
4340	4,77	$d_{cyl} = \text{diâmetro externo do cilindro}$
F = Frequência (rpm)		
Rotação do Eletrodo (rpm)	Taxa de Cisalhamento (Pa)	Equação
900	3,5	$\tau_{cyl} = 0,0791 \rho R_E^{-0,5} U_{cyl}^2$
Onde:		
4340	50	$\rho = \text{densidade da solução}$
RE = Número de Reynold		

Tabela 2 - Parâmetros Utilizados para as Medidas Eletroquímicas e Cálculos das Taxas de Corrosão

Corpo de Prova	Cilíndrico	S = 5 cm ² (área)
Resistência de Polarização Linear (Rp)	Faixa de Potencial	- 5 mV a +5 mV do Ecorr
	Taxa de Varredura	12 mV/min
Varredura Potenciodinâmica	Taxa de Varredura	12 mV/min
	Faixa de Potencial	
	Catódica	0 mV a - 0,5 mV (Ecorr)
	Anódica	0 mV a + 0,2 V (Ecorr)
	Icorr	Icorr = B / Rp
Taxa de Corrosão LPR	TC (mm/ano)	TC = Kx Icorr x Eq / d
	B	26 mV ou baseado nas curvas de polarização (Tafel)
Eletrodo de Referência	Calomelano Saturado	E = 230,9 mV (EPH) a 40°C

Tabela 3 - Composição química dos aços utilizados neste trabalho

Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1020 - Norma-Grau: 1.0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.186	0.380	0.815	0.040	0.000	0.053	0.104	0.000	0.031	0.000	0.031	0.009	0.070	0.013	0.338	97.93
Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1045 - Norma-Grau: 1.0503 C 45																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.480	0.370	0.860	0.029	0.000	0.163	0.021	0.073	0.041	0.030	0.028	0.010	0.061	0.015	0.270	97.55
Amostra: Corpo de Prova para LPR - AISI 1018 - Norma-Grau: 1.0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe.
Teor	0.184	0.020	0.879	0.020	0.000	0.027	0.087	0.042	0.029	0.000	0.020	0.006	0.037	0.000	0.162	98.49

Tabela 1 - Valores de pHe Ferro Total medidos antes e após cada ensaio

Condição			pH		Fe Total (mg/l)	
Rotação Eletrodo (rpm)	[Hac°] mM	Aço	Antes do Ensaio	Após o Ensaio	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio
900	0	St 52-3	3,87	4,35	0,11	16,00
		St 52-3	3,59	4,19	0,13	25,00
	1,55	AISI 1045	3,63	4,48	0,03	28,00
		St 52-3	3,35	3,84	0,09	22,00
	2,79	AISI 1045	3,42	4,23	0,15	34,00
		St 52-3	3,37	3,64	0,11	12,00
4,71	AISI 1045	3,43	4,20	0,04	35,00	
	0	St 52-3	3,54	4,04	0,03	12,00
1,55		AISI 1045	3,92	4,55	0,11	14,00
	2,79	St 52-3	3,58	3,75	0,15	5,70
4,71		AISI 1045	3,57	4,44	0,13	31,00
	4340	0	St 52-3	3,27	3,78	0,11
AISI 1045			3,56	4,40	0,12	38,00
1,55		AISI 1045	3,54	4,38	0,14	38,00
		St 52-3	3,35	3,48	0,11	5,50
2,79		AISI 1045	3,40	4,16	0,12	38,00
		St 52-3	3,35	3,48	0,11	5,50

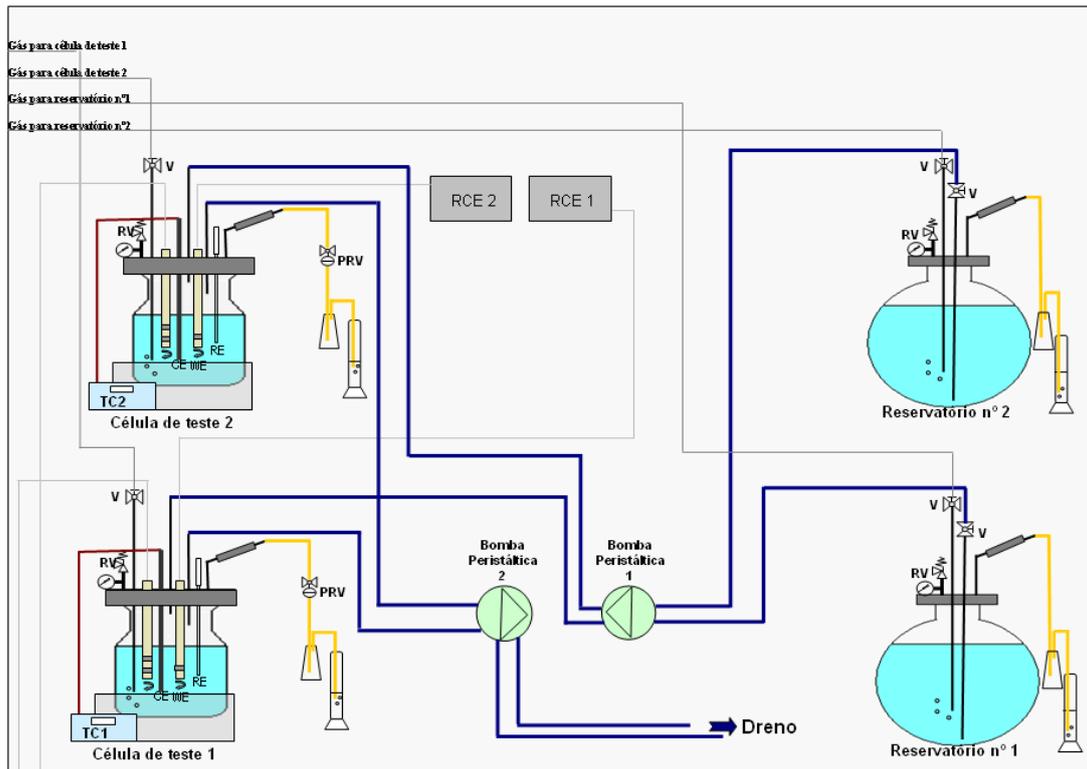


Figura 1 - Esquemático da Célula de Teste

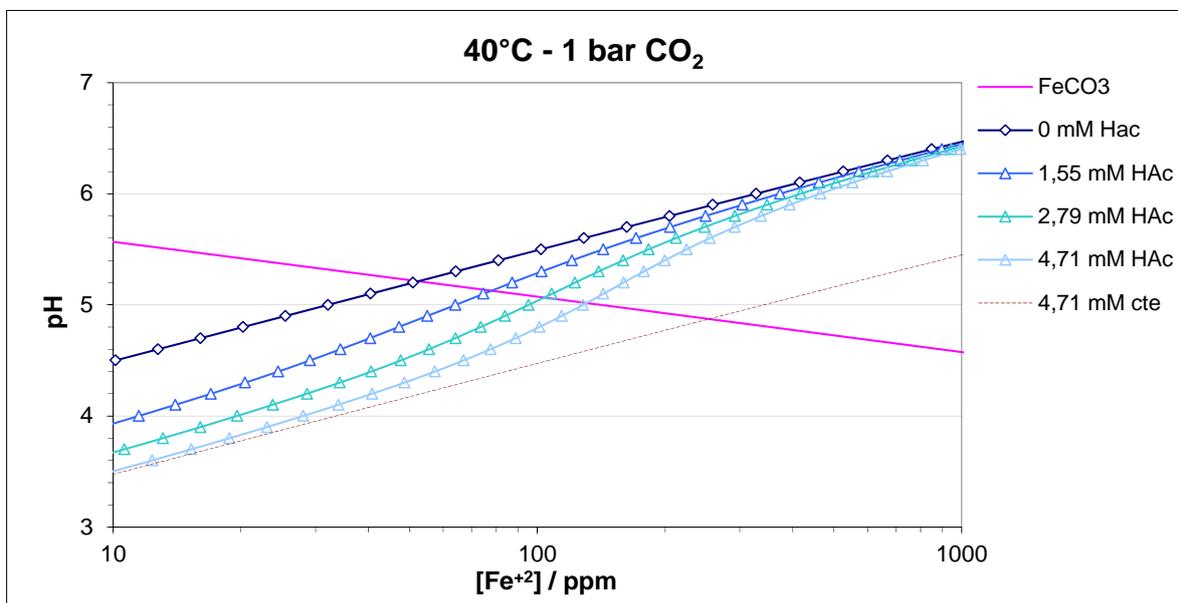


Figura 2 - Valores de Fe²⁺ estimado em função do pH para cada concentração de Hac°. 40°C – 1 bar CO₂

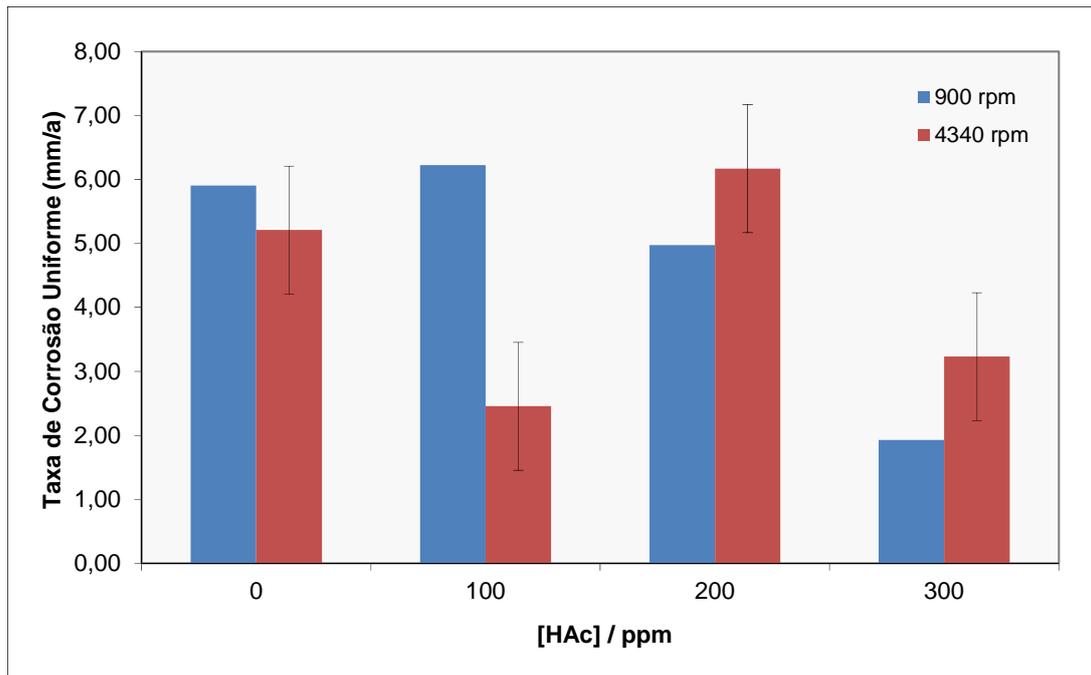


Figura 3 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc° . 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

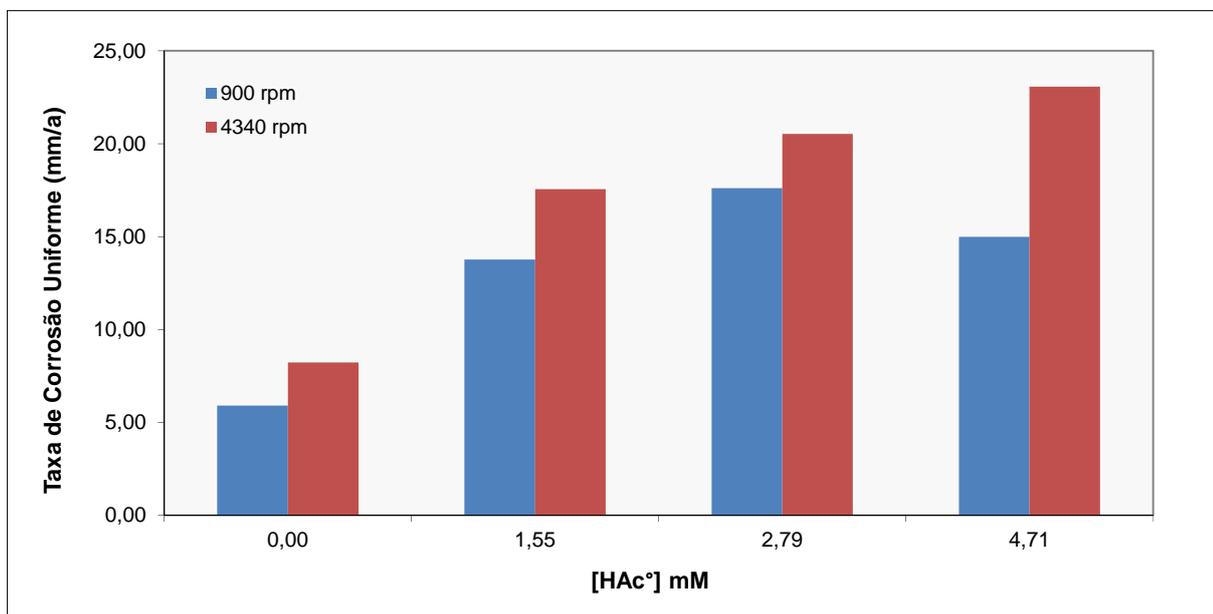


Figura 4 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc° . 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

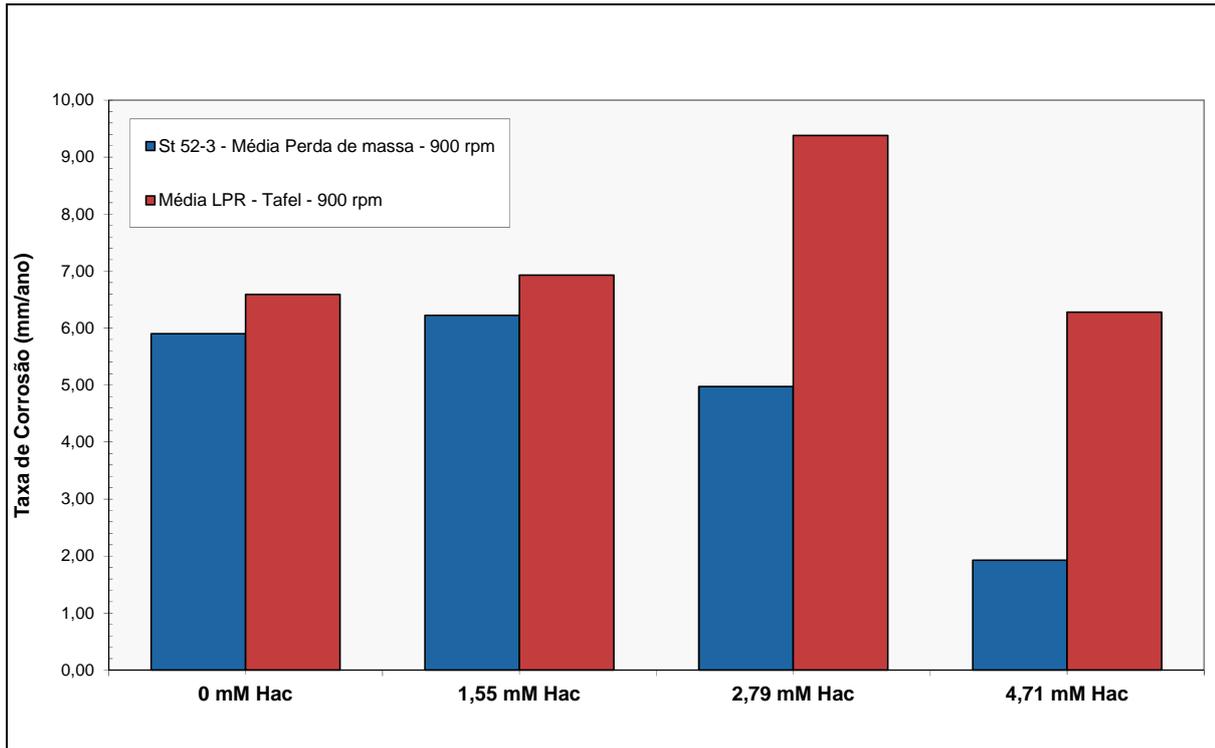


Figura 5 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 900 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

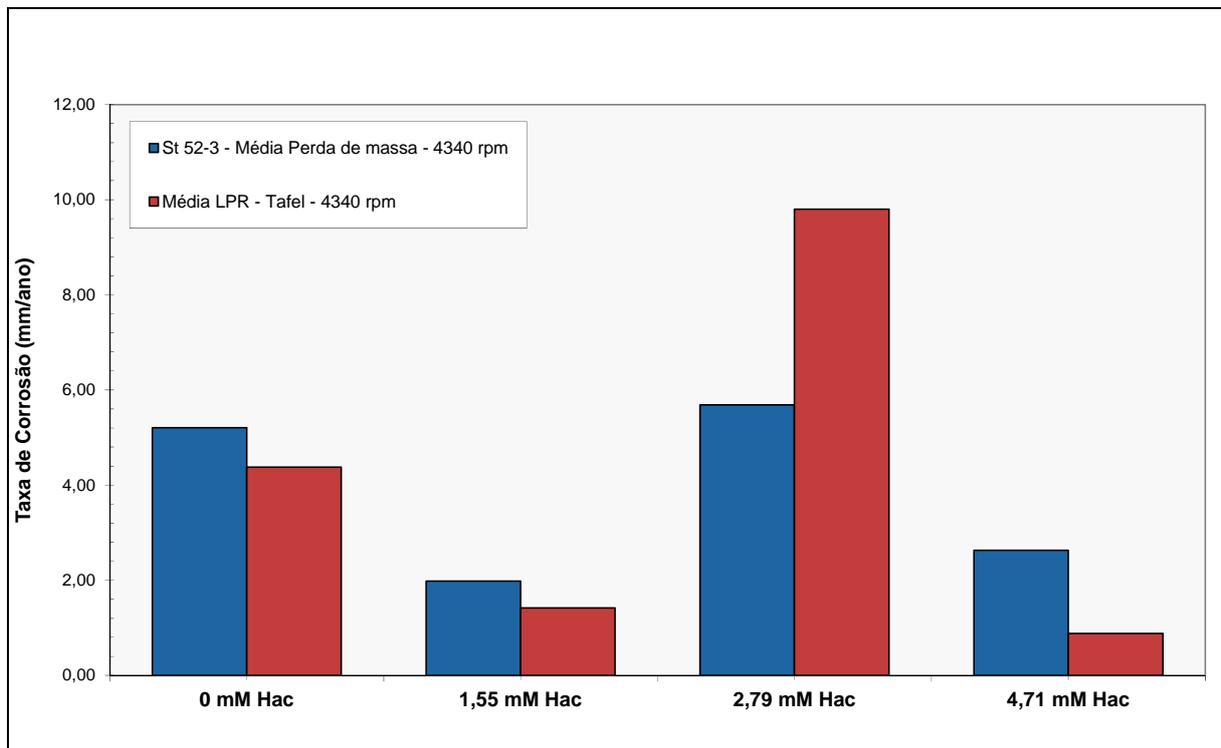


Figura 6 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 4340 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

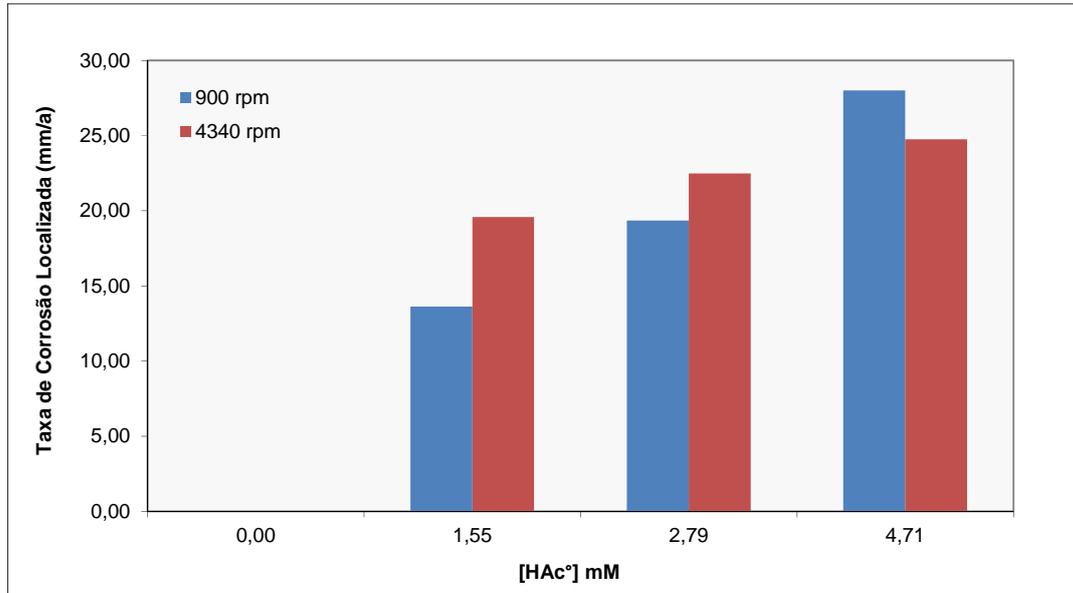


Figura 7 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

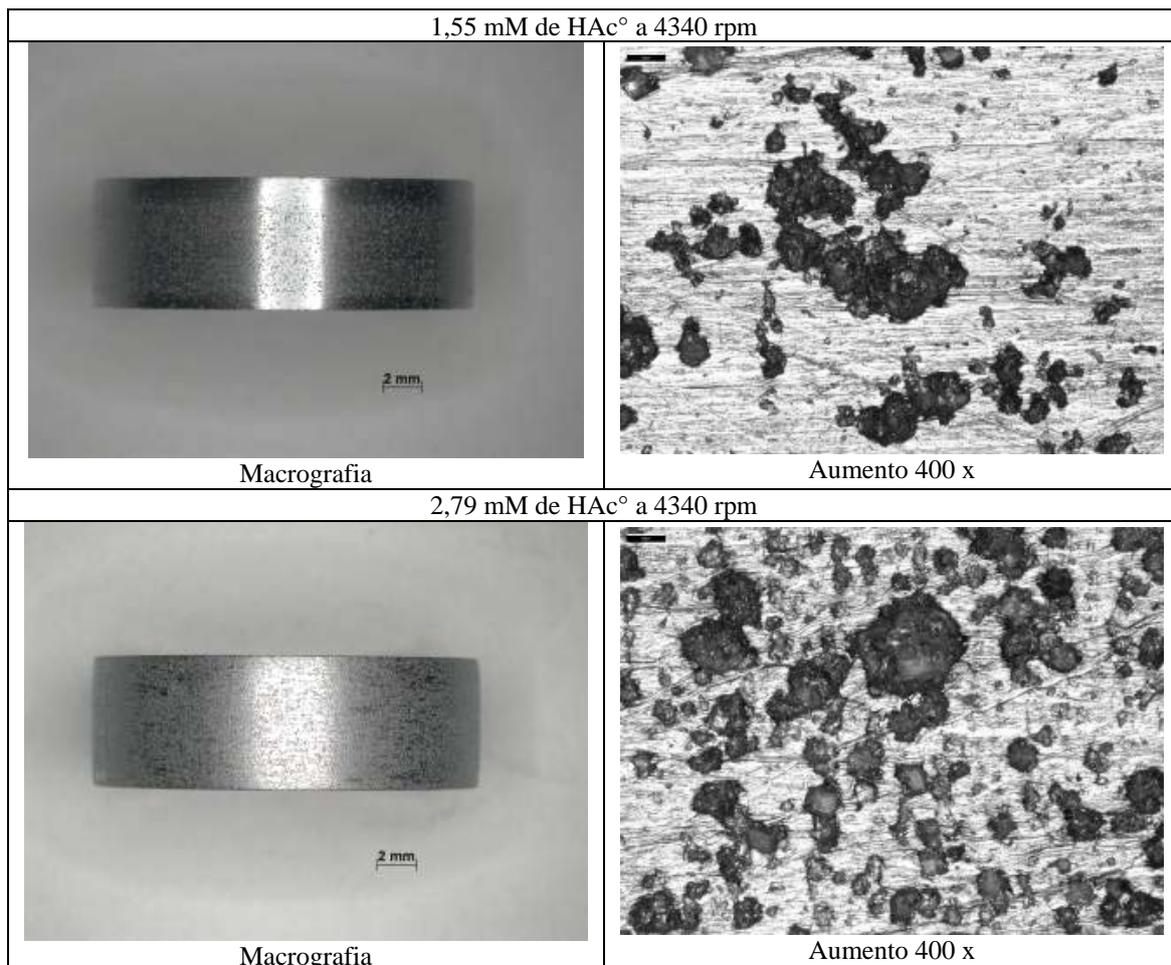


Figura 81 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

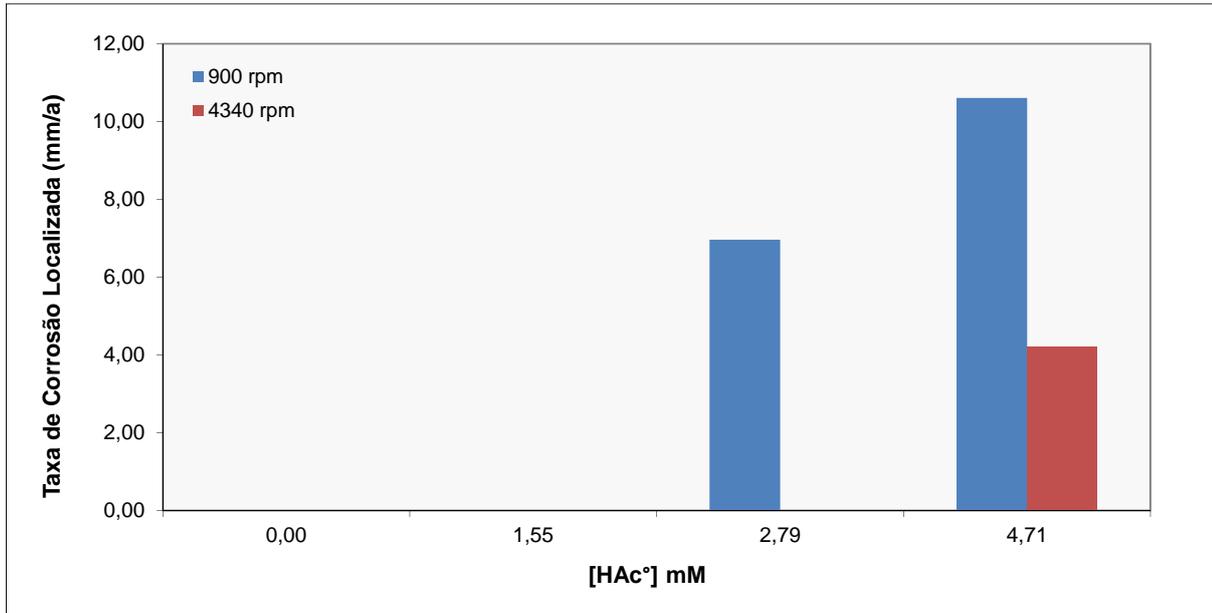


Figura 9 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

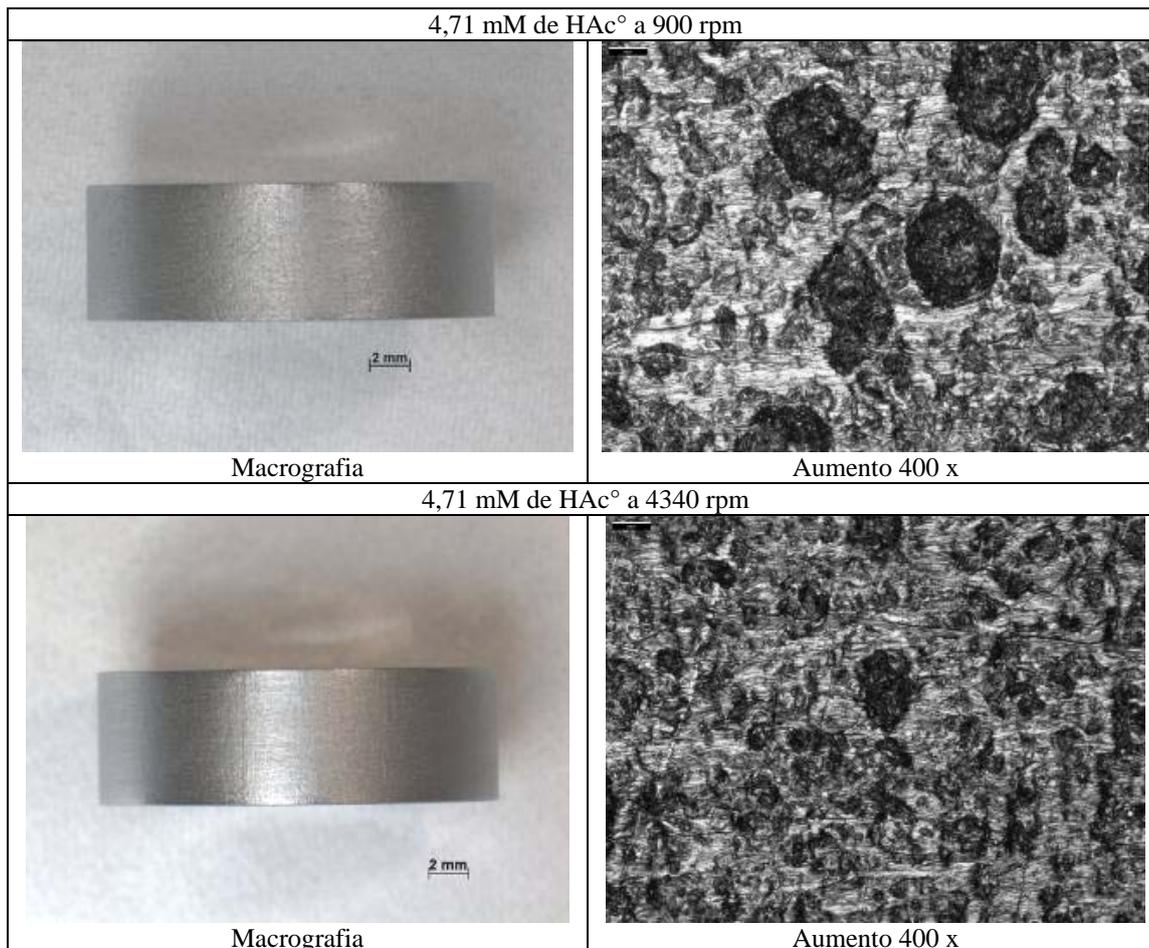


Figura 2 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

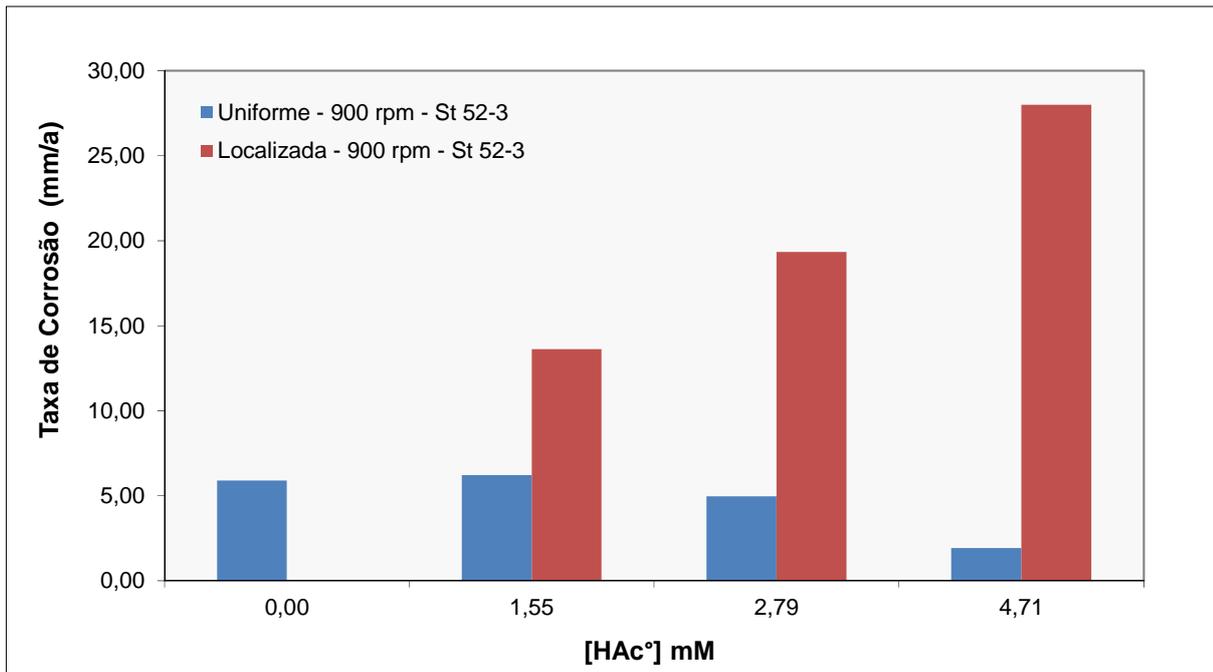


Figura 31 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

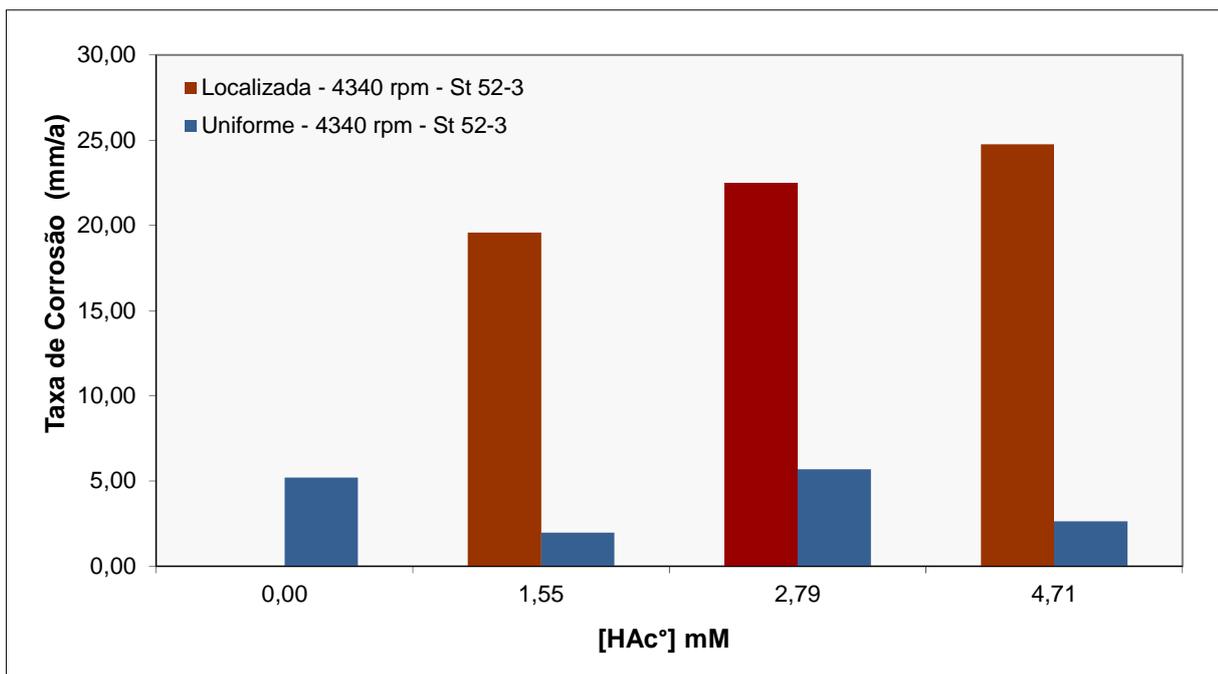


Figura 42 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

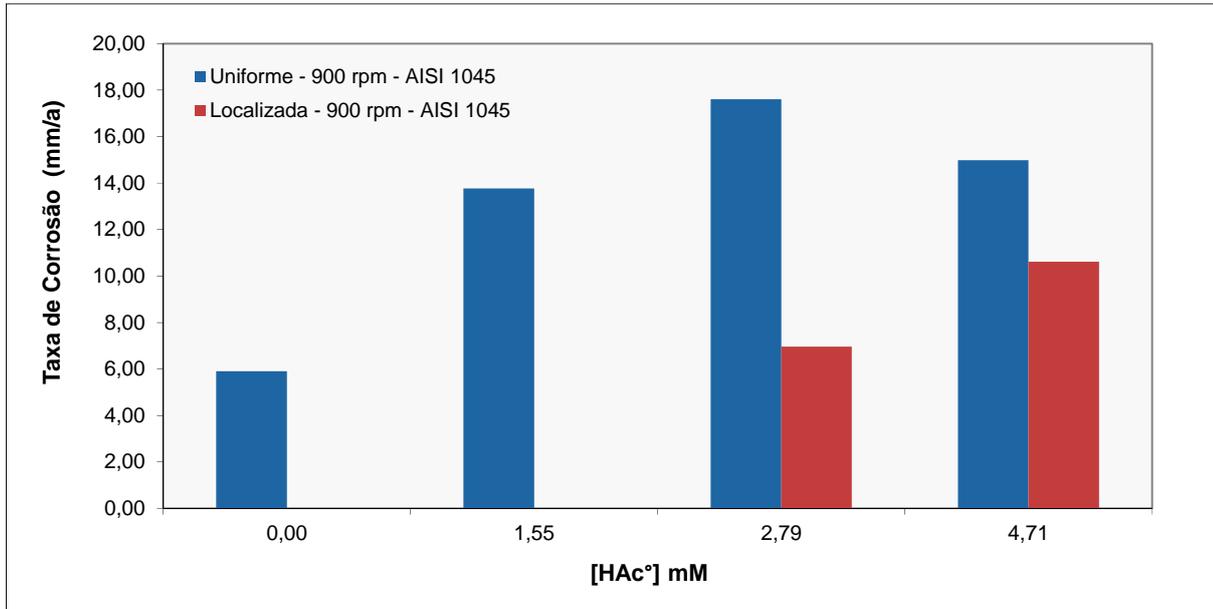


Figura 53 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

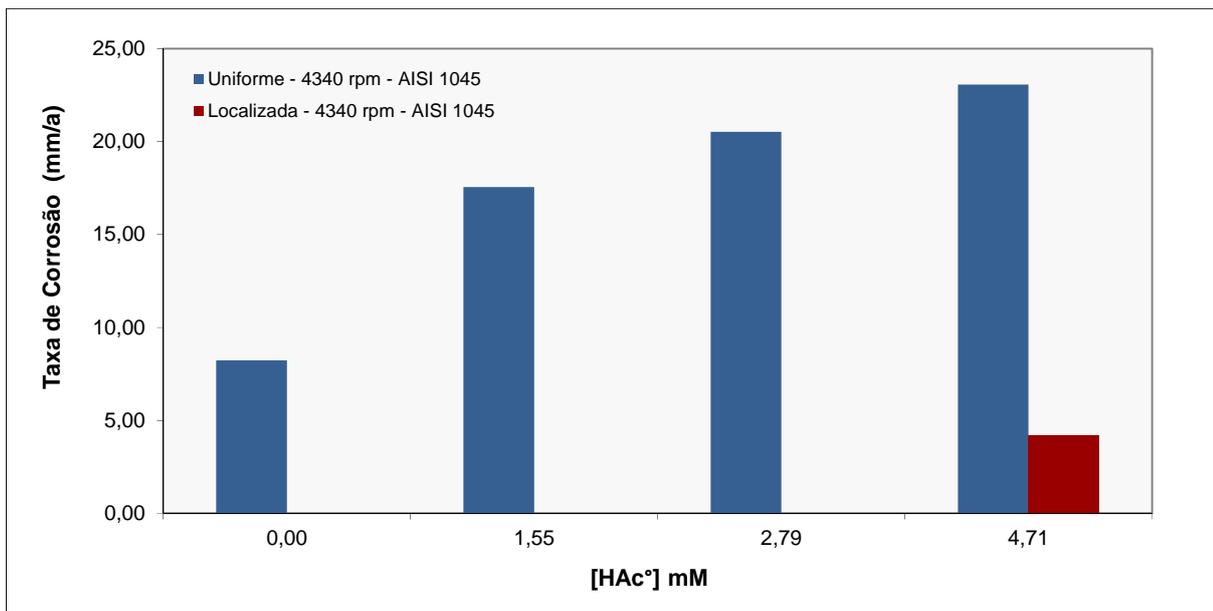


Figura 64 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

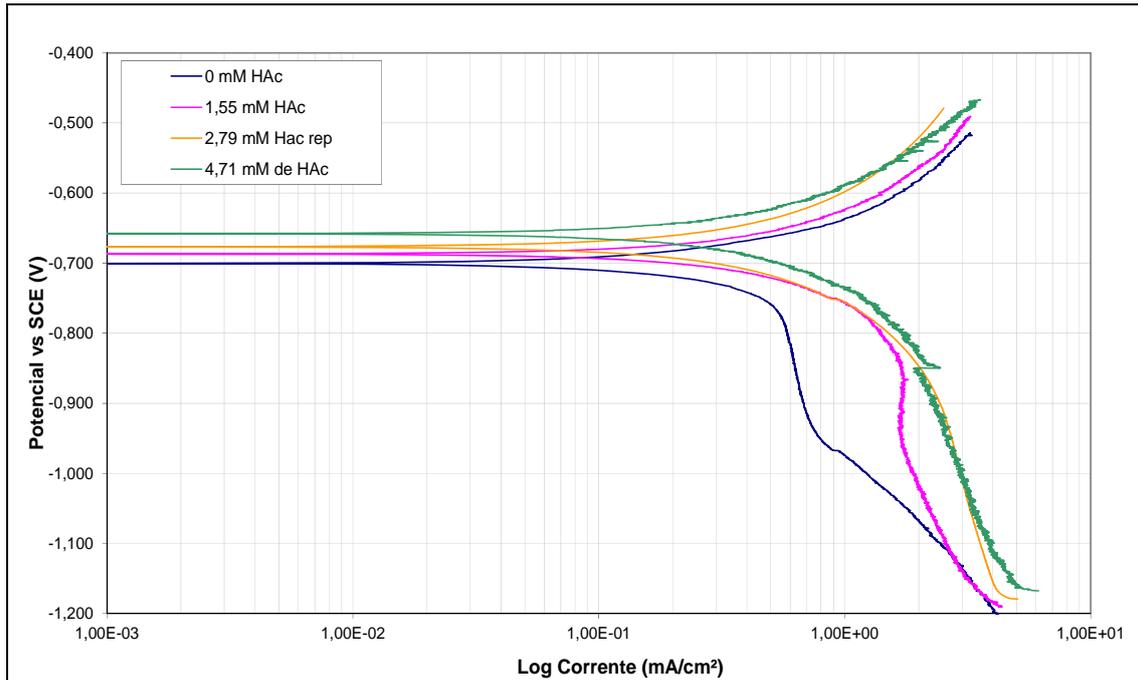


Figura 75 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

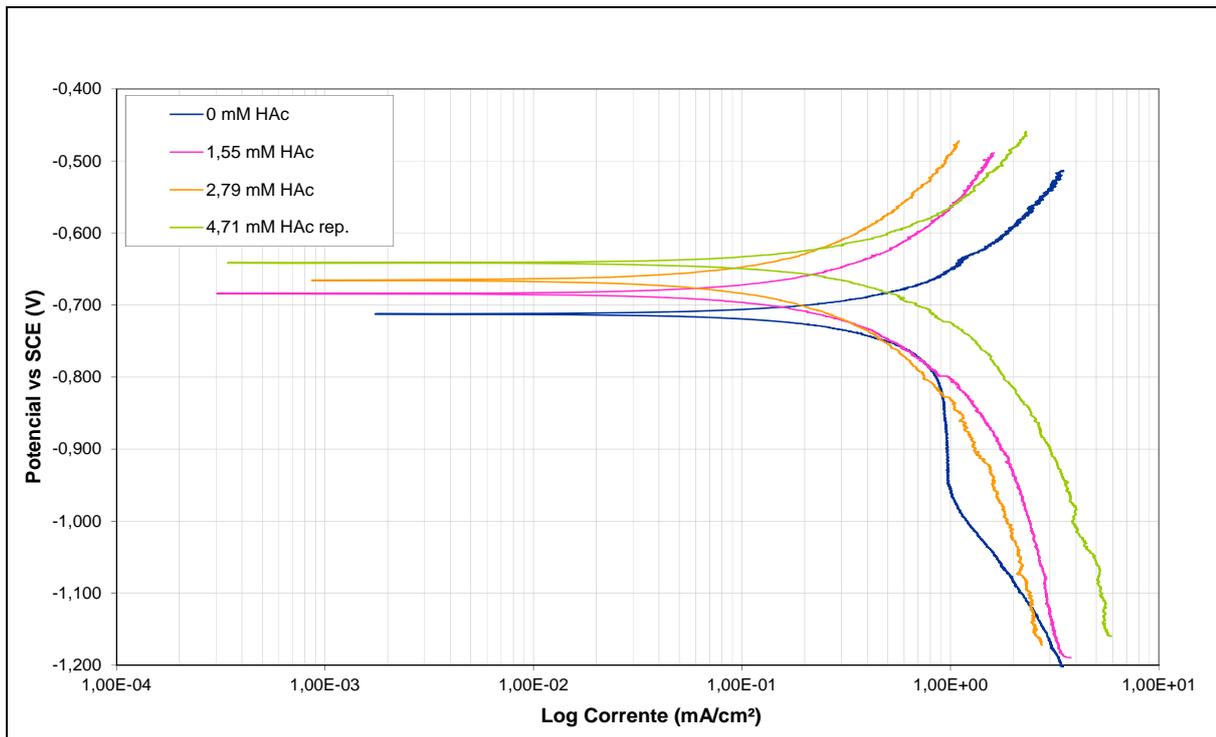


Figura 86 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 4340 rpm em função da [HAc°].1000mg/L NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂