
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Testes de Imersão e Perda de Massa na Formação de Filmes de $FeCO_3$ na Corrosão do Aço API X65 em Meios Contendo CO_2 e Ácido Acético.

Mendes Júnior, E. P.^a, Santos, B. A. F.^b, Souza, R. C.^c, Gonçalves, M. C.^d, Simões, T. A.^e, Oliveira, J. R.^f, Vaz, G. L.^g, Caldeira, L.^h, Gomes, J. A. C. P.ⁱ, Bueno, A. H. S.^j

Abstract

Corrosion in oil transport is associated with the presence of water, dissolved gases, dissolved salts, and oil composition. One of the organic acids most commonly found in oil and gas production fluids is acetic acid. With this, the importance of studying API 5L X65 steel, standardized for the use of petroleum and derivative transport, evaluates the influence of high temperatures and different concentrations of acetic acid in the formation of $FeCO_3$ film in saturated aqueous saline environments with CO_2 . All assays were made in a solution with 600 ppm of chloride, performed in an autoclave with partial pressure of 5 bar of CO_2 during the 48 hours of immersion. The samples were submitted to three concentrations of acetic acid: 0, 100 and 600ppm; at two different temperatures: 90 ° C and 120 ° C. The analyzes were made based on mass loss. The characterization of the formed films was done through Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). The results showed that the presence of acetic acid makes it difficult to form the iron carbonate film, with a consequent increase in the corrosion rate. The higher temperatures favor the formation of $FeCO_3$, according to the results obtained. For the conditions without the presence of acetic acid, the higher temperature reduced the corrosion rate, due to the formation of the $FeCO_3$ film, acting in a protective manner. However, for the conditions with the presence of acetic acid, the higher temperatures increased the corrosion rates due to the low or no formation of the film, which had no protective characteristics.

Keywords: Acetic Acid, API Steel 5L X65, Iron Carbonate, Carbon Dioxide.

^a Mestre – Engenheiro de Produto – Vallourec Soluções Tubulares

^b Engenheiro Mecânico - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

^c Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

^d Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

^e Ph.D - Professor - Universidade Federal de São João del Rei

^f Mestre - Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS-CENPES

^g Mestre - Químico Industrial - PETROBRAS-CENPES

^h Dr.- Professor - Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais - Campus Juíz de Fora

ⁱ Ph.D - Professor - Universidade Federal do Rio de Janeiro

^j Ph.D - Orientador - Universidade Federal de São João del Rei

Resumo

A corrosão no transporte de petróleo está associada à presença de água, gases dissolvidos, sais dissolvidos, composição do óleo. Um dos ácidos orgânicos mais comumente encontrados nos fluidos de produção de óleo e gás é o ácido acético. Com isto, a importância de se estudar o aço API 5L X65, normatizado para uso do transporte de petróleo e derivados, avaliando a influência de altas temperaturas e de diferentes concentrações de ácido acético na formação do filme $FeCO_3$ em ambientes salinos aquosos saturados com CO_2 . Todos os ensaios foram feitos em uma solução com 600 ppm de cloreto, realizados em uma autoclave com pressão parcial de 5 bar de CO_2 durante as 48 horas de imersão. As amostras foram submetidas em três concentrações de ácido acético: 0, 100 e 600ppm; em duas temperaturas diferentes: 90 °C e 120 °C. As análises foram feitas baseando-se na perda de massa. Já a caracterização dos filmes formados, foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratomia de Raios-X (DRX). Os resultados demonstraram que a presença do ácido acético dificulta a formação do filme de carbonato de ferro, com consequente aumento na taxa de corrosão. As temperaturas mais altas favorecem a formação do $FeCO_3$, segundo resultados obtidos. Para as condições sem a presença de ácido acético, a temperatura mais alta reduziu a taxa de corrosão, devido a formação do filme de $FeCO_3$, agindo de forma protetiva. Porém, para as condições com a presença do ácido acético, as temperaturas mais altas aumentaram as taxas de corrosão devido à baixa ou nenhuma formação do filme, que não apresentou características protetivas.

Palavras-chave: Ácido Acético, Aço API 5L X65, Carbonato de Ferro, Dióxido de Carbono.

Introdução

Grande parte do volume de hidrocarbonetos produzidos pela indústria de petróleo na atualidade é transportado por intermédio de dutos terrestres ou submarinos. Vários mecanismos de degradação passaram a ser conhecidos, muitas vezes à custa de acidentes, e cada uma das disciplinas necessárias serviram como importantes instrumentos para identificar, mensurar e avaliar estes mecanismos com propósitos voltados à prevenção, mitigação ou ambos, dependendo das necessidades de cunho técnico, econômico ou de segurança das pessoas e das instalações [1].

Estudos realizados têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A corrosão no transporte de óleo está sempre associada à presença de água, gases dissolvidos, sólidos em suspensão, sais dissolvidos, composição do óleo, nível de água produzida e por parâmetros operacionais tais como: velocidade de fluxo, regime de escoamento, pressão e temperatura [2].

Em busca de otimizar a produção de petróleo, gerando assim, maior retorno financeiro, métodos de recuperação suplementar são aplicados. Como a produção de um poço de pré-sal tem um volume elevado de CO_2 e sua injeção se tornou um método muito utilizado, gerando

um relevante incremento na produção de petróleo. O objetivo principal da injeção é o aumento da recuperação de petróleo, além de acelerar a produção, produzindo esse volume adicional com menores volumes de fluidos injetados possíveis. Evitar a produção do fluido injetado ao máximo é um aspecto relevante no projeto. Além disso, as relações de pressão e vazões e as variações destas com o tempo são aspectos fundamentais para ser avaliadas no projeto [3].

Os gases dissolvidos (CO_2 , H_2S e O_2) na água promovem mudanças nas características da mesma como abaixamento do pH e leva a um agravamento no processo corrosivo. Entre os gases dissolvidos, o CO_2 é o mais comum, promovendo a corrosão que é um problema comum na indústria do petróleo e gás natural, onde a maior parte das instalações é de aço carbono. O estudo deste tipo de corrosão visa diminuir os custos associados aos reparos ou substituição de equipamentos danificados pela corrosão, mas principalmente controlar os custos diretos decorrentes da perda do volume de petróleo produzido. Em poços de petróleo, a presença de CO_2 nos fluidos produzidos provém da formação produtora ou do uso de técnicas especiais de recuperação terciária de óleo baseada na injeção de gás carbônico nos reservatórios [2].

O tipo de corrosão por CO_2 varia de acordo com as condições ambientais específicas, sendo o pH, temperatura e a pressão de CO_2 , fatores externos importantes neste processo de corrosão. As reações eletroquímicas são acompanhadas de formação de filmes de $FeCO_3$ (e/ou Fe_3O_4 no caso particular de altas temperaturas) que, dependendo das condições sob as quais eles são formados, podem ser protetivos ou não protetivos [4]. Se a taxa de precipitação do carbonato de ferro ($FeCO_3$) for inferior à taxa de corrosão do aço, a camada de precipitado não consegue aderir à parede metálica com eficiência, tornando-a porosa e não-protetora, mesmo com altas espessuras [1].

O gás natural e o petróleo não emergem “puros” do reservatório, pois sempre veem acompanhado de quantidades significativas de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e ácidos orgânicos. O ácido orgânico mais comumente encontrado nos fluidos de produção de óleo e gás é o ácido acético. Por esse motivo ele é o mais utilizado nos testes e nas discussões do efeito dos ácidos orgânicos na corrosão por CO_2 [5]. Essas substâncias se combinam para formar um meio corrosivo muito agressivo ao aço carbono [6].

Desta forma, vários fatores influenciam diretamente na formação dos filmes de carbonato como temperatura, pressão de CO_2 , concentração de de HAC entre outros. Assim torna importante o estudo da interação das variáveis envolvidas nos processos de corrosão para a compreensão da cinética de formação desses filmes nas diversas condições encontradas.

Metodologia

Objetivando o estudo da influência do ácido acético na formação do filme de $FeCO_3$ em meios com CO_2 foram estudadas as seguintes condições:

- C1: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 0 ppm HAc, 90 °C;
- C2: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 0 ppm HAc, 120 °C;
- C3: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 100 ppm HAc, 90 °C;
- C4: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 100 ppm HAc, 120 °C;
- C5: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 600 ppm HAc, 90 °C;
- C6: 600 ppm Cl^- , 5 bar CO_2 , 600 ppm HAc, 120 °C.

O equipamento utilizado para submeter as amostras às condições de temperatura e pressão estudadas foi uma autoclave de 2 l em Hastelloy.

Caracterização do aço utilizado

O material selecionado para o estudo foi o aço carbono API X65. Para realizar as devidas caracterizações do aço utilizado foram avaliadas medidas de microdureza através do Microdurômetro Mitutoyo MVK-G1. Uma análise espectroscópica através do equipamento Belec Compact Port HLC que pela técnica de faiscamento é capaz de avaliar a composição de cada elemento presente no material, também foi realizada.

Preparação das amostras

Dois formatos de corpos de provas foram preparados para a realização dos testes. Os corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos realizados na autoclave, foram usinados de forma cilíndrica (eletrodos de trabalho, contra-eletródo e referencia). Em uma das extremidades do cilindro foi usinada uma rosca de 1/8" BSW para que fosse possível a conexão com a haste de contato da autoclave. Os corpos de prova com foram usinados com um diâmetro igual a 0,6 cm e um comprimento de 3 cm. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 5,94 cm². Os corpos de prova utilizados para a caracterização de filmes formados foram usinados com 2 x 7 cm e uma espessura de 0,2 cm. Foram feitos furos de 0,5 cm de diâmetro para facilitar a fixação. Este modelo apresenta uma área exposta de aproximadamente 30,97 cm².

Caracterização Metalográfica

Na microscopia óptica, foi utilizado um microscópio óptico de luz refletida, da marca Olympus, modelo BX51, utilizando o software Leica Application Suite – Versão 2.8.1. E para as micrografias eletrônicas, foi utilizado um microscópio HITACHI modelo TM 3000, com variação de aumentos entre 100 e 4000x.

Para as análises microestruturais, as amostras foram lixadas até a lixa #1200, polidas com alumina 1 e 0,3 μm e atacadas com solução de Nital 3% por 10 segundos.

Teste de Perda de Massa

Para que os corpos de prova de imersão não entrassem em contato com nenhuma parte metálica da autoclave ou com os outros corpos de prova, foi confeccionado uma haste de polipropileno e nylon.

Os eletrodos usados para medição eletroquímica, foram conectados a uma haste, a qual é fabricada de aço inoxidável e revestida por material polimérico (teflon). Os eletrodos foram conectados à respectiva haste com um anel de vedação (o'ring), permitindo a conexão elétrica e o isolamento, evitando qualquer interferência na obtenção dos dados eletroquímicos.

Para a análise dos corpos de prova, realizou-se um procedimento de decapagem com pasta abrasiva e esponja, buscando remover toda a camada de filme formada no aço, podendo avaliar assim, a perda de massa real das amostras. Com a decapagem realizada, os corpos de prova foram pesados novamente na balança analítica, com a finalidade de calcular a taxa de corrosão.

A taxa de corrosão foi calcula conforme a norma ASTM G31-72, onde a seguinte equação é utilizada para tal fim:

$$T.C. = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

T.C. = Taxa de Corrosão em mm/ano

K = Constante;

T = Tempo de exposição em horas;

A = Área do corpo de prova em cm^2 ;

W = Perda de massa em gramas;

D = Densidade do corpo de prova em g/cm^3 ;

Avaliação dos produtos de corrosão.

As amostras foram submetidas a caracterização final por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de se caracterizar as películas e revelar as características dos filmes formados após os ensaios eletroquímicos.

Foram feitos testes de difração de raios X para identificar a composição dos filmes formados na superfície do material. Para a difração de raios X, o equipamento utilizado foi Difratômetro de Raios X BRUKER, modelo D8 Advance.

Resultados

Os valores de dureza para o aço foram obtidos e mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1 - Valores de dureza.

Medida de Dureza (HV)	Dureza média (Vickers)	Dureza máxima (Vickers)

Aço X65	189	190
API 5L (máx.)	250	

Os dados das composições encontradas no aço utilizados foram coletados e são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 2 - Composição química do aço API X65

Composição Química (%)	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Aço X65 Usado	0,090	1,450	0,013	0,002	0,270	0,010	0,080	0,070
API 5L (máx.)	0,180	1,700	0,025	0,015	0,450	0,500	0,500	0,500

As análises metalográficas das amostras do aço API X65 atacadas, mostraram uma microestrutura composta de grãos de ferrita e perlita em uma distribuição homogênea como é mostrado na Figura 1.

A disposição aleatória da ferrita contribui para que esta seja uma microestrutura desejável para aços cuja aplicação demande alta tenacidade à fratura. Isso porque, as trincas sofrem desvios ao encontrarem as placas de ferrita, e estes desvios aumentam o caminho livre médio, ou seja, para que as trincas se propaguem, elas percorrerão um caminho maior [17]. Não se pode inferir nada sobre o tratamento térmico ao qual o material foi submetido anteriormente.

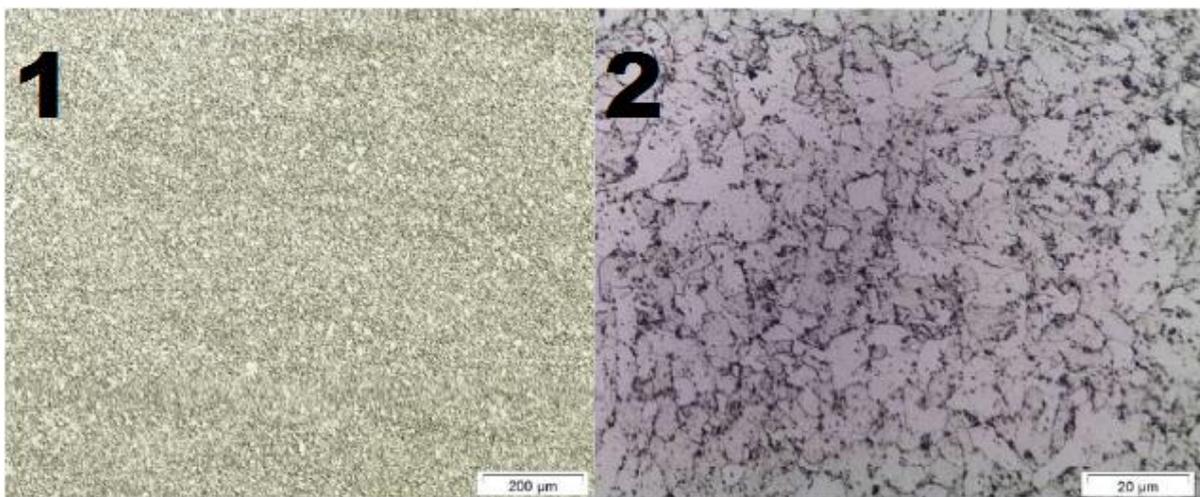


Figura 1 - Microscopia ótica do aço API X65, aumentos (1)100x e (2)1000x.

Testes de Perda de Massa

Os corpos de prova foram pesados no início do teste e no final das 48h da rotina eletroquímica. A avaliação da perda de massa dos corpos de prova de imersão foi feita de duas maneiras. Uma pela variação de massa dos corpos de prova entre o início do ensaio e após a retirada da autoclave, sem remoção dos filmes formados na superfície. E a segunda avaliação, foi feita com a determinação da variação da perda de massa, em que se objetiva a remoção dos produtos de corrosão para determinação da taxa de corrosão. Nesta etapa, foi realizada o procedimento de decapagem dos corpos de prova, com remoção dos produtos de corrosão por esponja e pasta abrasiva. A Figura 2 ilustra o gráfico dos valores de Δm médio, em gramas, antes e depois do processo de decapagem, para todas as condições avaliadas.

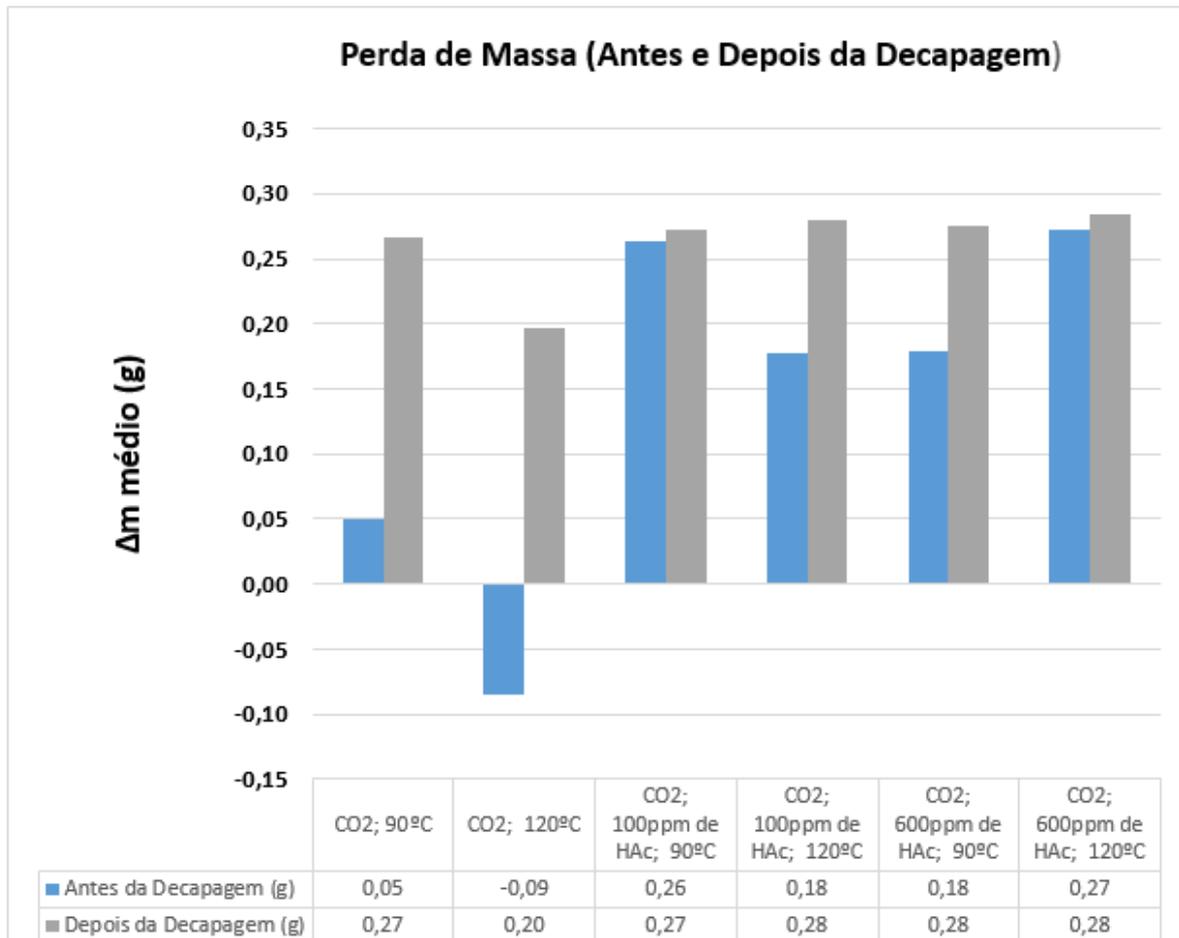


Figura 2 - Perda de massa médio (antes e depois da decapagem)

Com base na acima, pode-se observar a diferença entre os valores da perda de massa antes e depois da decapagem que representa o quanto de filme foi removido do corpo de prova. As condições com maior diferença entre os valores Δm antes e após a decapagem, são as condições que tiveram maior formação dos filmes na superfície das amostras.

A condição C2 apresentou um Δm negativo antes da decapagem, indicando um ganho de massa em relação a massa inicial das amostras. Essa condição apresentou maior formação de filme, que será mostrado logo a frente. As demais condições, mesmo com a formação de películas nas superfícies, apresentaram uma perda de massa mesmo sem a decapagem.

Com os dados de perda de massa, após a remoção dos produtos de corrosão, é possível calcular a taxa de corrosão para cada condição, conforme é representado na figura abaixo.

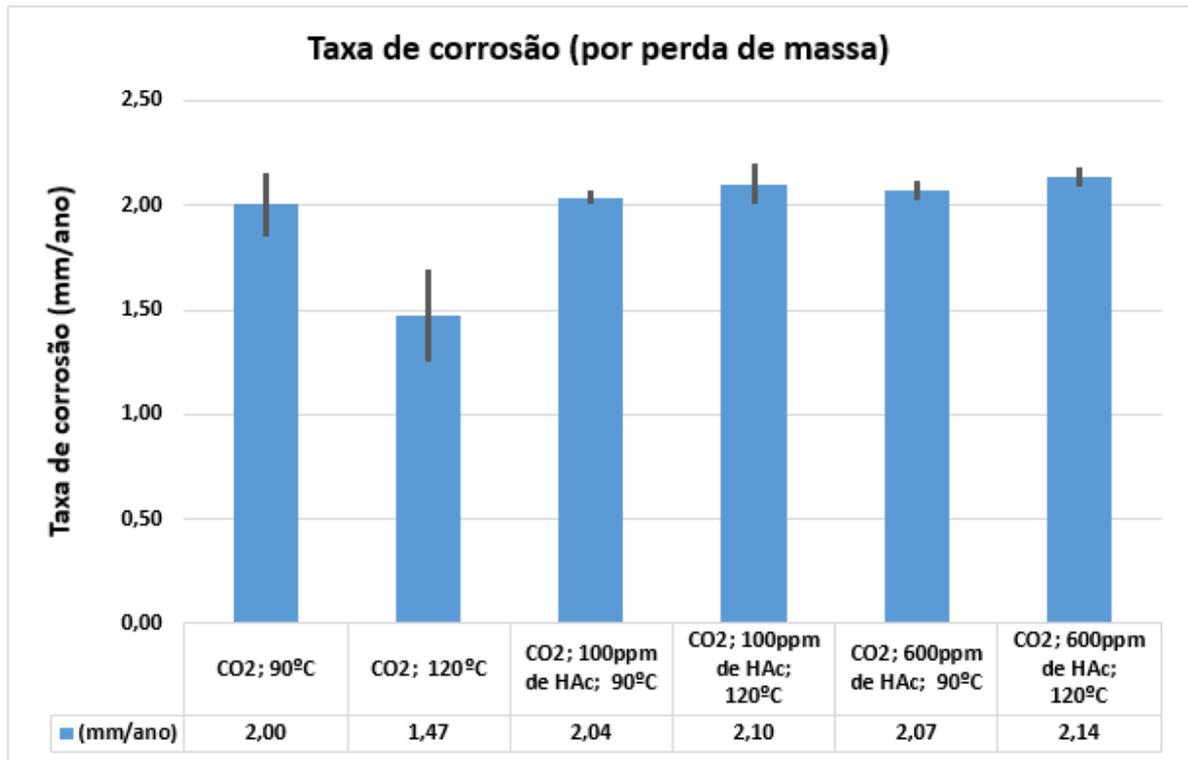


Figura 2 - Taxa de corrosão por perda de massa

Pode-se observar que as taxas de corrosão nos meios sem adição de HAc (C1 e C2), foram menores quando comparadas com os ambientes contendo HAc (C3, C4, C5 e C6).

Nos ambientes sem adição de HAc (C1 e C2), o aumento da temperatura para 120°C (C2) proporcionou menor taxa de corrosão, quando comparada com a condição com menor temperatura (C1). Este fato, pode ser explicado devido a maior formação de filmes mais protetivos na superfície do aço nesta condição, que será apresentada posteriormente nos resultados MEV's.

As taxas de corrosão nas condições com adição de 100 ppm HAc, foram ligeiramente maiores para temperatura de 120°C (C4), quando comparadas com a condição na temperatura de 90°C (C3). O mesmo fato é evidenciado para as condições concentração com uma maior concentração de HAc, condições C4 e C6, ambas com 600ppm de HAc..

As condições com menores concentrações de HAc (100 ppm) tiveram menores taxas de corrosão quando comparadas com as condições com 600 ppm de HAc. Uma quantidade maior de HAc no meio, gerou uma maior agressividade ao aço, aumentando as taxas de corrosão.

Caracterização dos filmes formados

As análises dos corpos de prova através do MEV comprovaram a formação de filmes ricos em carbono e oxigênio. Esses produtos de corrosão aderidos às superfícies, possivelmente, são $FeCO_3$ e suas variações.

Nas condições (C1 e C2) foi possível observar os filmes formados. Porém nas demais condições (C3, C4, C5 e C6) a análise microscópica permitiu a visualização da formação de produtos não aderentes e baixa taxa de recobrimento da superfície do material.

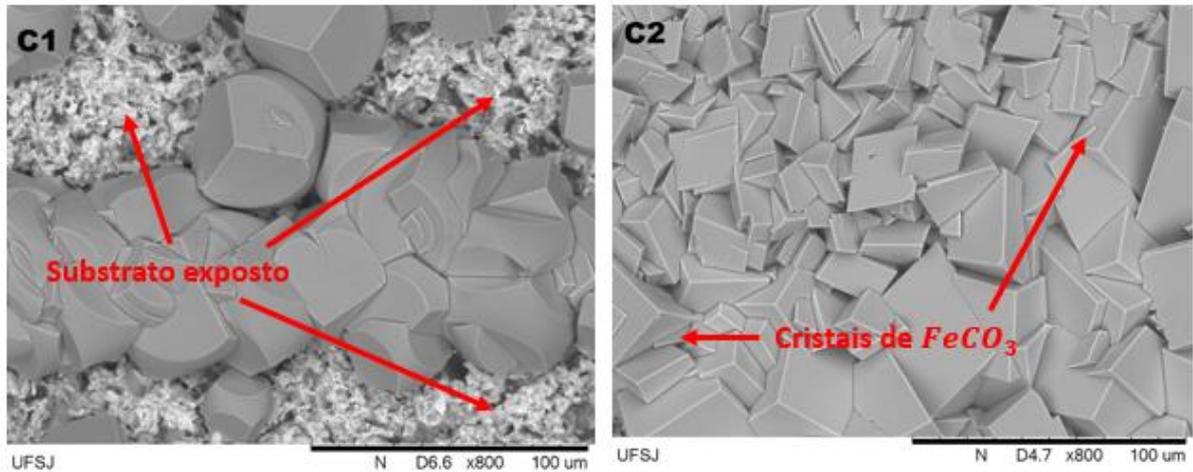


Figura 4 - MEV das amostras C1 e C2, aumento de 800x.

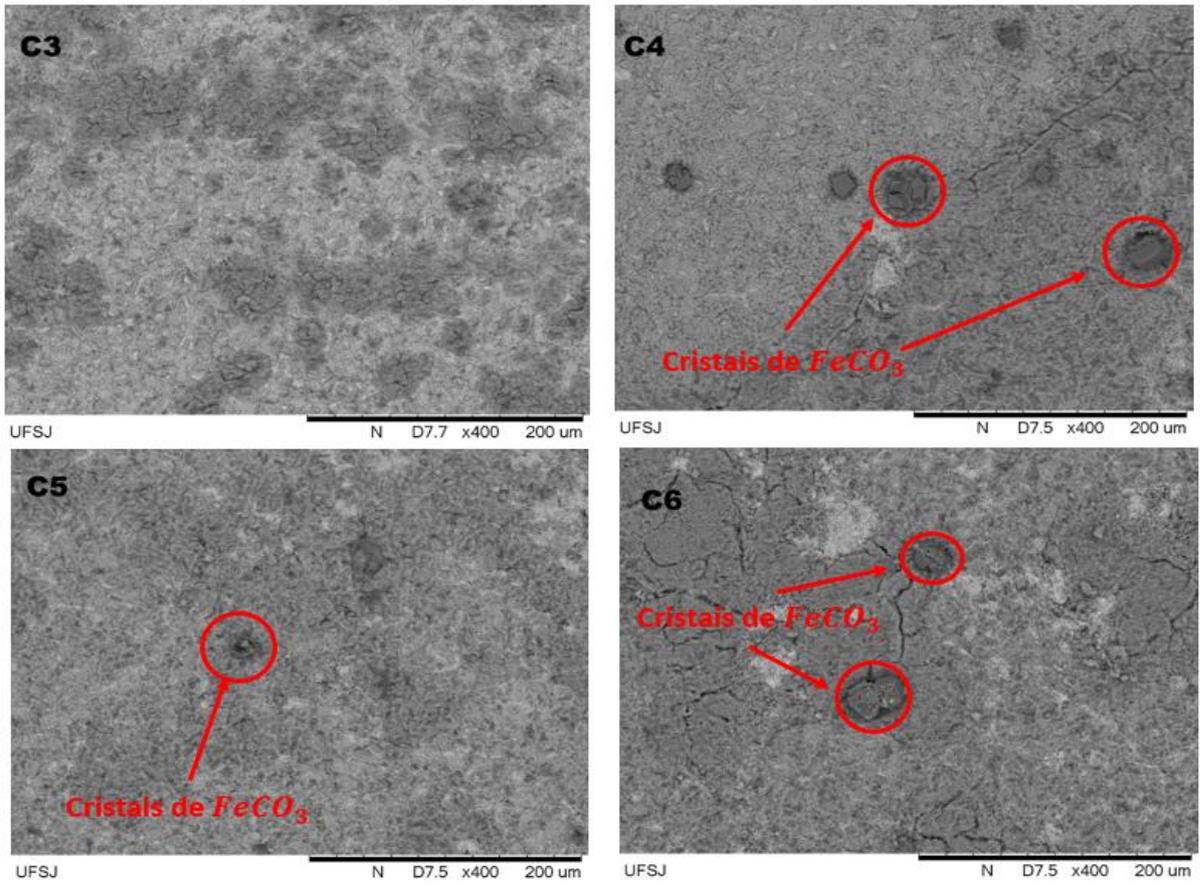


Figura 5 - MEV das amostras C3, C4, C5 e C6, aumento de 400x.

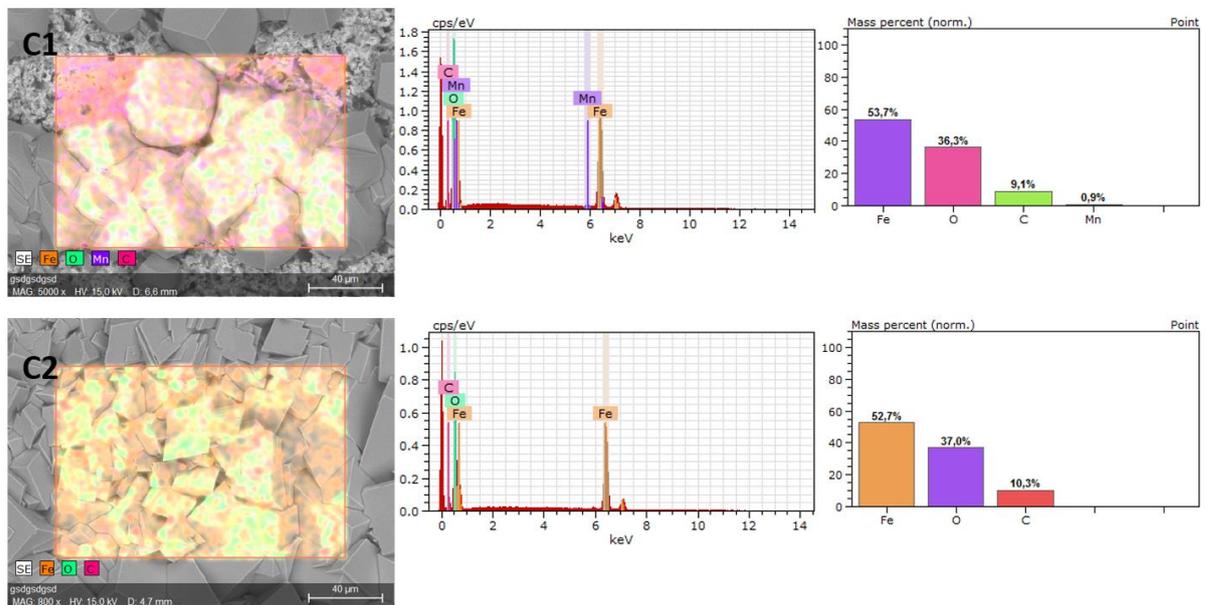


Figura 6 - EDS da condição C1 e C2

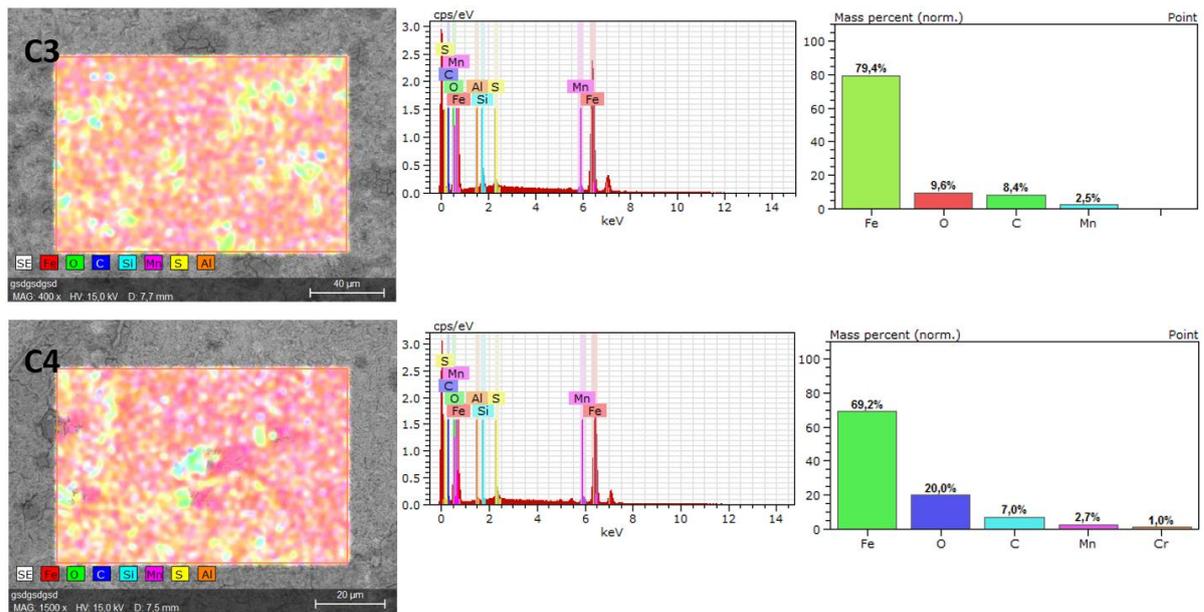


Figura 7 - EDS da condição C3 e C4

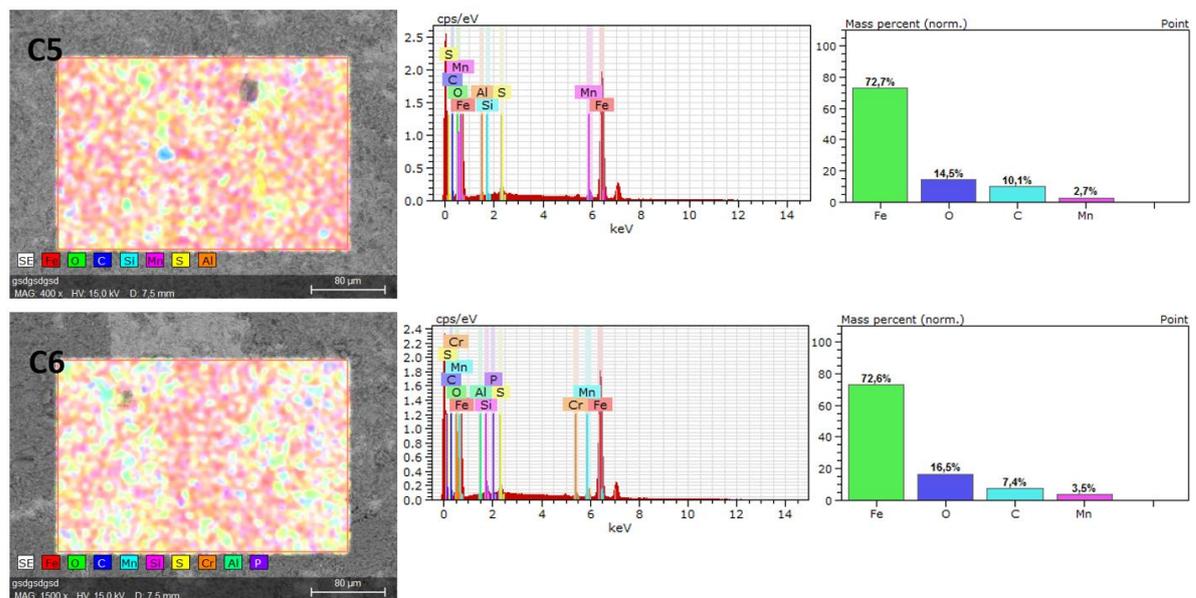


Figura 8 - EDS da condição C5 e C6

Os resultados e gráficos da C1 (90°C, sem HAC, figura 4 e figura 6), mostram uma formação de uma película (provavelmente de $FeCO_3$), que gerou uma pequena redução na taxa de corrosão além de uma maior variação de massa após o processo de decapagem. Essa formação é comprovada pela análise de MEV, onde é possível notar a precipitação de cristais arredondados e sobrepostos, dispostos em faixas.

Observa-se a existência de muitos poros ou falhas na camada formada na condição C1, deixando o substrato de aço ainda exposto e em contato com o meio. A formação dos filmes ocorreu com alguns aglomerados de cristais, mesmo assim, o filme não é uniforme na superfície do aço, contendo algumas áreas com exposição do substrato. O fato da não

cobertura total do aço pela camada de carbonato justifica a alta taxa de corrosão apresentada para essa condição. A análise de EDS indica elementos de liga do substrato do aço API X65, além de apresentar a presença de oxigênio em maiores quantidades nos cristais de $FeCO_3$.

Para a condição de C2 (120°C, sem HAc. figura 6), mostra a formação de uma camada aderente e densa sobre a superfície do aço. O filme formado apresentou uma distribuição de tamanho mais heterogênea e um formato cubico. O grau de recobrimento desse filme é muito maior em comparação a condição C1.

A formação desta camada mais densa na superfície, proporcionou uma redução da taxa de corrosão apresentada para essa condição. O EDS apresenta apenas elementos constituintes do filme de $FeCO_3$ (figura 6). O filme formado a 120°C apresentou características protetivas diferentes do filme formado na condição C1. Essa condição apresentou a menor taxa de corrosão dentre as demais.

Os resultados do MEV para a condição C3 (90°C e 100 ppm de HAc. Figura 7), evidencia que não ocorreu a formação dos filmes aderente ao material. O EDS apresenta apenas os elementos presentes na composição do aço API X65, no substrato exposto.

Para C4, condição com temperatura de 120°C e 100ppm de HAc, ocorreu a formação de alguns cristais de carbonato isolados na superfície do aço, contendo grandes áreas de exposição do substrato. A formação destes precipitados foi muito fragmentada, apoiando os resultados de perda de massa indicando que na temperatura de 120°C, a formação do filme de $FeCO_3$ não foi densa e protetora o suficiente para reduzir o efeito da corrosão.

Na condição C5 (90°C e 600ppm de HAc.), semelhante a condição C3, não apresentou nenhuma formação densa de produtos de corrosão. É possível observar uma dissolução completa e uniforme da superfície do aço. Porém, para a C5 ainda foi possível encontrar raros cristais completamente isolados na superfície do material (fato que não ocorreu em C3). O EDS também comprova a exposição do substrato do material apresentando elementos presentes na superfície do aço.

Para C6 (120°C e 600ppm de HAc.), semelhante a condição C4, não demonstra a formação de produtos aderentes durante o período de imersão. Apenas a formação muito baixa de alguns cristais foram encontrados (com uma frequência ligeiramente maior comparado a C4). Mas os cristais formados foram muito escassos, fato comprovado pelo EDS que apresentou os mesmos elementos constituintes do aço API X65.

De maneira geral, ficou evidente que o filme encontrou maiores dificuldades para recobrir o substrato do material nas condições com a presença de HAc. Adicionalmente, a temperatura também influenciou a formação dos filmes. Para as temperaturas mais baixas, o filme era poroso ou não foi formado.

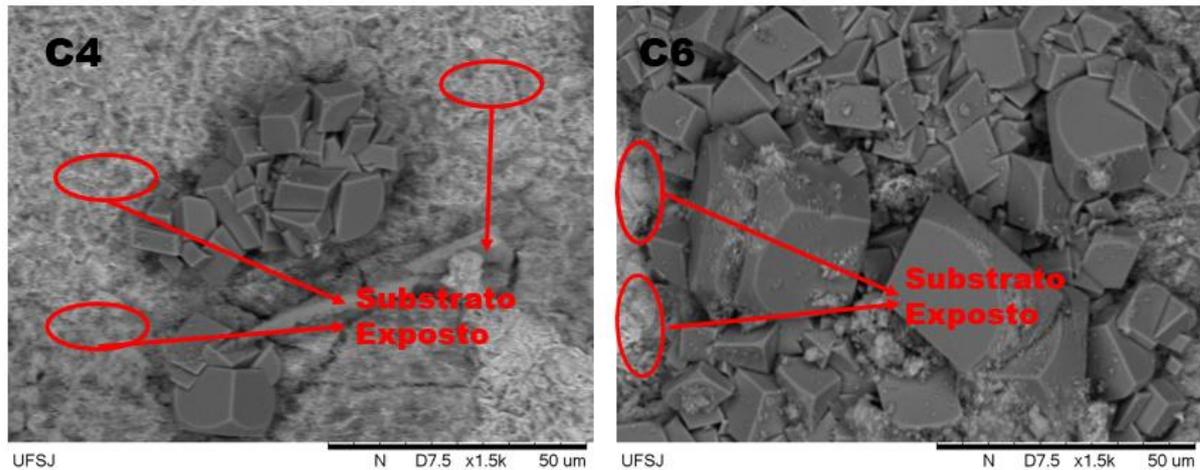


Figura 9 - MEV das amostras C4 e C6, aumento de 1500x.

Os cristais de carbonato de ferro formados a 90°C, se precipitaram de forma mais isolada em comparação aos cristais formados na temperatura de 120°C. Para o caso das condições expostas ao HAC na temperatura de 120°C (C4 e C6) o aumento da concentração de HAC também beneficiou a formação do filme mesmo não trazendo uma redução direta na taxa de corrosão (conforme figura acima).

Difração de Raios-X (DRX)

A identificação dos filmes formados foi feita através de raio X. Os difratogramas foram analisados através do programa X'pert High Score Plus, com base nas cartas disponíveis no site da AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database)[8].

As figuras abaixo mostram os resultados dos difratogramas dos corpos de prova de imersão para as todas as condições. Todos os compostos foram identificados com número referente à carta utilizada além de sua fórmula química.

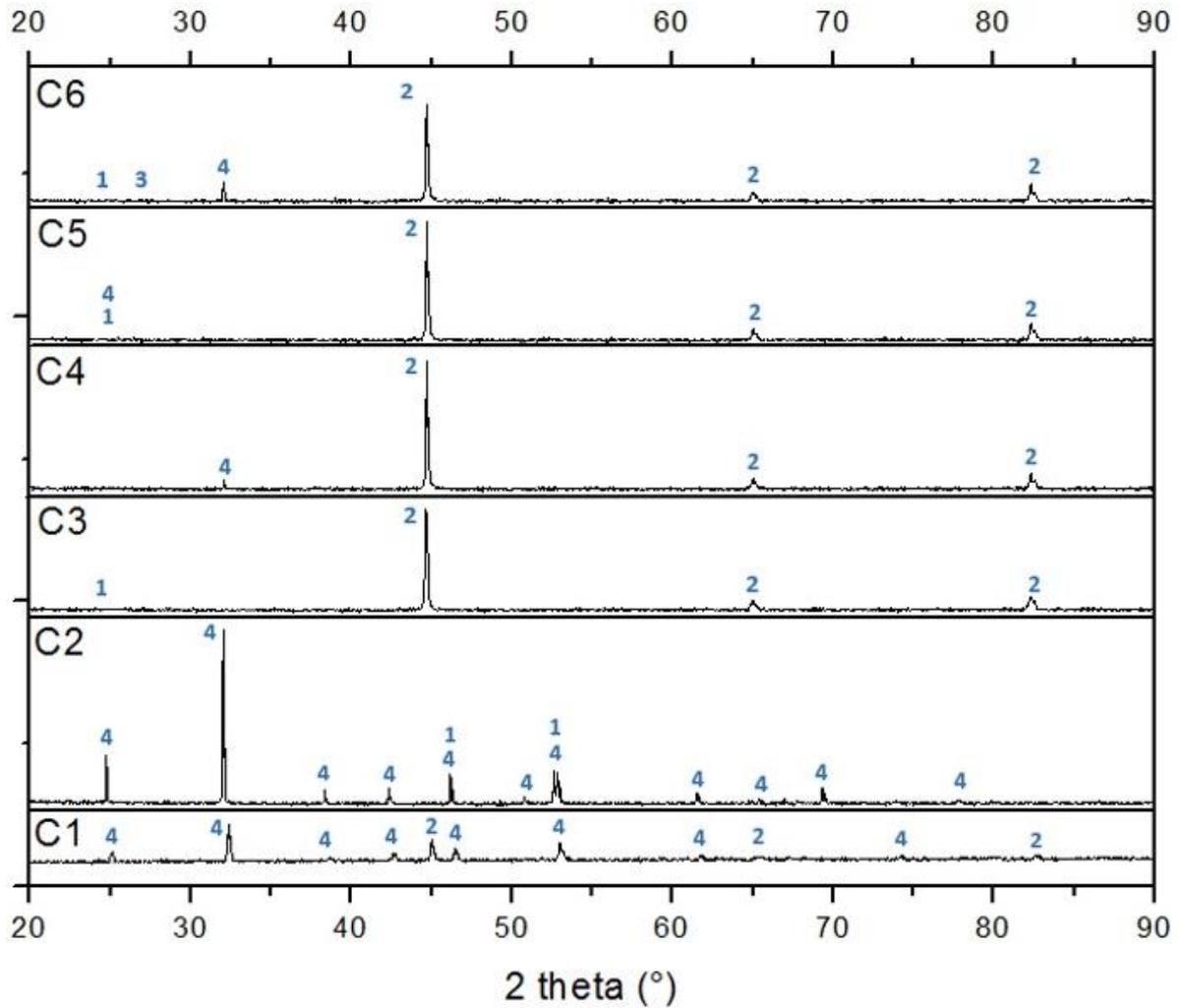


Figura 10 - Espectros de difração de Raios-X de todas as condições

Tabela 3 - Estruturas, fórmula química e número da carta referência

Nome	Nº	Formula	Nº da Carta
Cementita	1	Fe_3C	0010505
Ferrita	2	Fe	0000670
Magnetita	3	Fe_3O_4	0000945 e 0002400
Siderita	4	$FeCO_3$	0000101

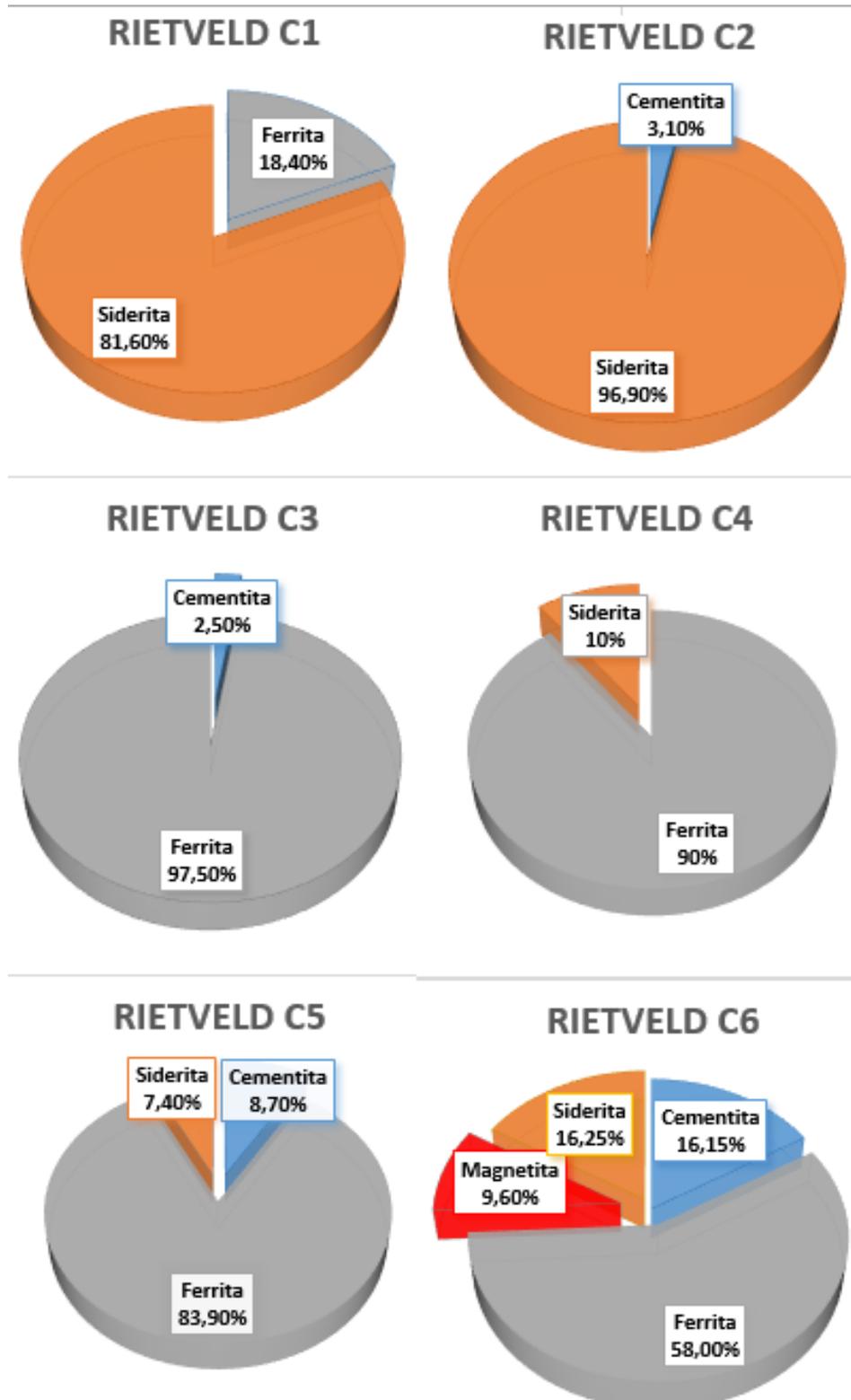


Figura 11 - percentual das fases feitas pelas análises de Rietveld

Para a condição C1 e C2 (figura 10), foram encontrados picos de precipitação do carbonato de ferro, ou Siderita, na superfície amostra. Um maior número de picos referentes de carbonato de ferro, $FeCO_3$ pode ser evidenciado para a condição C2. Também foi verificado a existência

de picos das fases de Ferrita e Cementita o que demonstra que o filme de carbonato de ferro não recobriu totalmente a superfície do aço.

O aumento no percentual do carbonato de ferro comparando-se a condição C1 (81,60%) para a condição C2 (96,90%) demonstra a redução da área do substrato exposto (figura 11), também de acordo com o resultados de MEV já apresentados (figura 4). Esse aumento na formação de filme $FeCO_3$ também corrobora com a redução das taxas de corrosão já apresentadas (figura 3) de 2,00 mm/ano (C1) para 1,47 mm/ano (C2).

Sun e seus colaboradores, concluíram que a formação do $FeCO_3$ está relacionada com o teor de Fe^{2+} na solução. A ferrita da estrutura se dissocia primeiramente e as áreas de Fe_3C expostas geram um par galvânico com a ferrita restante. É sobre a Cementita que se inicia a nucleação das primeiras partículas $FeCO_3$ (Sun et al., 2012).

A condição C3 (figura 10) apresentou picos apenas de Ferrita e Cementita e a presença de nenhum oxido foi detectado. Um grande percentual de Ferrita foi verificado (97,50%) conforme figura 11. Esses dados também estão de acordo com os resultados de MEV já apresentados (figura 5).

A condição C4 apresentou picos apenas de Ferrita e Siderita (figura 10). Houve uma redução no percentual de Ferrita (90,00%) em comparação com a condição C3 (97,50%), devido ao aumento da temperatura de 90°C para 120°C (figura 11). Nos resultados de MEV já apresentados para essa condição (figura 5), comprovam o aparecimento de pequenas regiões que indicam a formação de $FeCO_3$. Essas pequenas regiões corroboram com o percentual encontrado de 10,00% de Siderita (figura 11).

A condição C5 apresentou estruturas de Ferrita, Cementita e Siderita (figura 10). Um grande percentual de Ferrita foi mantido (83,90%) em comparação a condição C3 que possui a mesma temperatura de 90°C (figura 11). Porém, o aumento da concentração de HAc 100 ppm para C3 e 600 ppm para C5, influenciou no aparecimento de um pequeno percentual de Siderita (7,40%).

A condição C6 apresentou estruturas de Ferrita, Cementita, Magnetita e Siderita (figura 10). A predominância do percentual de Ferrita foi mantido (58,00%) em comparação as condições que possuem a presença de HAc (C3, C4, C5) conforme apresentado na figura 11 . Porém, comparando-se com a condição C5, o aumento da temperatura de 90°C para 120°C, evidenciou o aparecimento de um pequeno percentual de Magnetita (9,60%), um composto rico em ferro e oxigênio (Fe_3O_4). Além disso, a temperatura de 120°C, também influenciou no aumento do percentual de Siderita (16,15%) comparado a condição C5 que possui a mesma concentração de HAc (7,40%).

Discussão

Influência da temperatura

Em geral, em um processo de corrosão sem a formação de filme protetor, o aumento da temperatura eleva a taxa de corrosão. Porém, em condições favoráveis, o aumento da temperatura pode favorecer a formação de produtos de corrosão estáveis capazes de promover uma proteção ao metal, reduzindo a taxa de corrosão.

A temperatura tem um papel crítico nos mecanismos de corrosão e a partir dos resultados obtidos podemos destacar dois pontos importantes. O primeiro ponto observado, é que para ambientes sem adição de ácido acético (C1 e C2), o aumento da temperatura acelerou o processo de formação do filme, conforme resultados do MEV. A taxa de corrosão para a condição a 90°C foi de 2,004 mm/ano e a condição a 120°C teve uma taxa de corrosão de 1,47 mm/ano (redução de aproximadamente 26,5%).

A alta temperatura acelera a precipitação do produto de corrosão e a formação da escala de proteção, resultando em redução da corrosão. A taxa de corrosão é reduzida pelo carbonato agir como uma barreira à difusão do aço. A explicação para a maior facilidade e capacidade protetiva do $FeCO_3$ com o aumento da temperatura está na baixa solubilidade do carbonato em solução, quando se tem temperaturas mais elevadas [9].

O segundo ponto analisado, é que para ambientes com adição de ácido acético (C3, C4, C5 e C6), o aumento da temperatura aumentou ligeiramente o processo de corrosão. Em um ambiente com 100 ppm de HAc a taxa de corrosão aumentou de 2,04 mm/ano para 2,10 mm/ano. Já para um ambiente com 600 ppm de HAc a variação da taxa de corrosão foi de 2,07 mm/ano para 2,14 mm/ano. É possível notar o início da formação de $FeCO_3$ para as condições com temperatura de 120°C conforme o MEV já apresentado. Mas os pequenos grãos formados, estavam muito dispersos deixando a maioria da área do substrato do aço exposta, fato que não trouxe um caráter protetor. Esse ponto também foi confirmado por alguns autores na literatura que verificaram uma clara aceleração das reações, catódica e anódica, com o aumento da temperatura, em soluções contendo 100 ppm de HAc e CO_2 [6].

O resultado da perda de massa está de acordo com os resultados de Sun et al [10]. O trabalho sugere que HAc atua como uma fonte adicional de íons de hidrogênio e não é reduzido na superfície.

O MEV apresentado mostra a superfície das amostras com a mesma ampliação para as condições C1 e C2. Uma camada bastante densa de carbonato de ferro foi formado com uma temperatura de 120°C em ambientes sem HAc (C2) diferente da condição com 90°C (C1) que apresentou alguns poros pequenos na camada formada na amostra. Na superfície da condição (C4 e C6), não apresentou uma densa camada de carbonato de ferro, apenas alguns cristais dispersos ao longo do substrato puderam ser identificados. Para as condições com 90°C, a dificuldade para formação do $FeCO_3$ foi agravada. Para a condição C3 não foi identificado a formação de nenhum cristal. E para a condição C5, cristais muito dispersos foram encontrados no substrato do material, indicando uma baixa taxa de formação do carbonato de ferro.

A temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão: eletroquímica, química, transporte, etc. Nesic concluiu, que a taxa de corrosão aumenta constantemente com a

temperatura, na ausência da precipitação e formação dos produtos de corrosão. Isso geralmente ocorre na fase inicial dos processos corrosivos, a temperatura acelera a cinética de todos os processos envolvidos. A situação muda radicalmente quando a solubilidade do carbonato de ferro é excedida. Nesse caso, o aumento da temperatura acelera rapidamente a cinética da precipitação e da formação da escala de proteção, diminuindo a taxa de corrosão [4].

Influência do ácido acético

O objetivo de adicionar diferentes concentrações de ácido acético, foi verificar a formação do filme de $FeCO_3$ para as diferentes concentrações, além de verificar em quais condições a formação do filme foi eficaz no âmbito da redução das taxas de corrosão.

Para as condições sem a presença de HAc, houve a formação do filme de $FeCO_3$ e consequente redução na taxa de corrosão. Para a condição de maior temperatura (C2), o filme formado era denso e impactou fortemente na redução da taxa de corrosão. Para a condição de menor temperatura, o filme formado não fez uma cobertura total do substrato do aço, fato que não trouxe grandes reduções nas taxas de corrosão.

Com adição de HAc no meio, as taxas de corrosão foram maiores para a essas condições (C3, C4, C5 e C6) comparadas com as condições sem a presença de HAc. O aumento da concentração de HAc de 100ppm (C3 e C4) para 600ppm (C5 e C6) também intensificou o aumento da taxa de corrosão, trazendo uma ligeira influência neste ponto. Paralelamente, a formação de filmes de $FeCO_3$ foi beneficiada pelo aumento da contração de HAc. Nas condições com menores temperaturas (C3 e C5) houve uma maior dificuldade para a formação do filme. E nas condições com maior temperatura (C4 e C6), pequenas regiões dispersas ao longo da superfície do material sugeriu o início da formação do filme.

Com adição do ácido acético, trouxe um queda nos valores de PH. Dessa maneira, pode-se explicar porque nas condições sem a presença de HAc ocorreu maior formação do $FeCO_3$, quando comparados com ambientes com mesma temperatura com a presença de HAc. Porém neste trabalho, não foi possível realizar medições de pH “in situ”, devido ao fato que a autoclave utilizada não possuía o equipamento necessário para realizar estas medições.

Além disso, uma investigação mostra que a taxa de corrosão aumenta a altas temperaturas e concentrações de HAc. Isto é devido à aceleração de reações anódicas e catódicas quando a temperatura aumenta. O aumento da reação catódica na corrosão por CO_2 deve-se à contribuição do HAc para íons de hidrogênio através de possivelmente dissociação e redução. Quanto maior a concentração de ácido acético, maior é o número de íons hidrogenados produzidos. A uma temperatura mais elevada, o coeficiente de difusão de HAc é maior, o que resulta em mais disponível espécies [11].

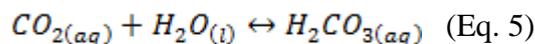
De acordo com a análise de Raio-x (item 4.3.3), o aumento da concentração de ácido acético (de 100ppm para 600ppm) favoreceu a formação da camada de $FeCO_3$ mesmo não reduzindo

a taxa de corrosão. Esse fato é resultado da acumulação de Fe^{2+} , o que pode levar à formação de $FeCO_3$ na superfície metálica, uma vez que a saturação de $FeCO_3$ é alcançada. À medida que o processo de corrosão ocorre e os íons de ferro são liberados em solução, a camada de $FeCO_3$ pode ser formada. A rapidez com que esta saturação é alcançada depende da temperatura: os experimentos realizados a $90^\circ C$ levam a pouca ou nenhuma precipitação de $FeCO_3$ e observa-se uma taxa de corrosão mais baixa, comparados com os resultados a $120^\circ C$. Este resultado está de acordo com o trabalho de Singer et al [12].

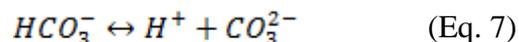
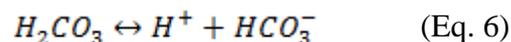
Conforme já mencionado anteriormente, a supersaturação de $FeCO_3$, S , pode ser expressa abaixo [13]:

$$S_{FeCO_3} = \frac{[Fe^{2+}]x[CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde K_{sp} indica o limite de solubilidade de $FeCO_3$. Quando o resultado da multiplicação dos valores de concentração das espécies de $[Fe^{2+}]x[CO_3^{2-}]$ excedem o limite de solubilidade, a condição é adequada para precipitação de $FeCO_3$. Nas soluções que contêm CO_2 , as seguintes reações ocorrem [14]:



Ácido carbônico pode dissociar parcialmente, conforme abaixo:



Como mencionado anteriormente nos procedimentos experimentais, a pressão de CO_2 foi mantida constante ao longo dos testes, realimentando continuamente a presença de CO_3^{2-} na solução. Assim, a concentração de Fe^{2+} foi um dos únicos fatores que afetaram o nível de supersaturação K_{sp} [14].

Na presença de ácido acético, a taxa de dissolução do ferro aumenta à medida que a reação anódica acontece, o que leva a mais Fe^{2+} dissolvido. Por outro lado, HAC reduz o pH que provoca um aumento no limite de solubilidade do carbonato de ferro e, portanto, tem um efeito negativo no nível de supersaturação [14]. O valor de Fe^{2+} dissolvido na solução de teste das amostras com 600 ppm de HAC é maior do que com 100 ppm de HAC, devido à maior dissolução de ferro na presença de uma maior concentração de HAC, o que demonstra mais nível de supersaturação para a solução com 600 ppm de HAC.

Os filmes reduzem a taxa de corrosão principalmente bloqueando a superfície metálica em vez de reduzir a difusão de espécies corrosivas. Como consequência disso, alguns filmes que não recobriram toda a superfície do material apresentavam poucas propriedades protetoras mesmo quando eram muito densos.

Influência do tempo de imersão

Como a cinética de formação dos filmes de carbonato é lenta, aumentar o tempo de imersão poderia favorecer o crescimento de camadas mais protetivas de $FeCO_3$. Principalmente para as condições com uma temperatura de 90°C onde os filmes não tiveram características protetivas, conforme os resultados de perda de massa dessas condições.

A taxa de precipitação do $FeCO_3$ tem sido descrita como um processo lento e dependente da temperatura e, mesmo sob condições supersaturadas, altas taxas de corrosão podem se manter por semanas até as camadas de carbonato de ferro se formarem, especificamente a baixas temperaturas. A cinética de precipitação do $FeCO_3$ parece ser o fator controlador das características protetoras das camadas dos produtos de corrosão. A altas temperaturas a solubilidade do $FeCO_3$ é reduzida e a velocidade de precipitação é muito rápida, permitindo a formação dos filmes de carbonatos [15].

Fajardo et al. verificaram que a presença de ácido acético não afetou a taxa de precipitação do carbonato de ferro, mas a torna mais difícil e prolonga o tempo para a formação de um filme protetor [16].

Conclusões

- O tempo de imersão adotado na rotina dos ensaios, poderia ter sido maior, já que o aumento do tempo de imersão, aumenta a concentração das espécies químicas envolvidas na precipitação dos filmes. Mas o tempo adotado foi aceitável para obtenção de resultados e conclusões importantes para cada condição avaliada.
- A formação do filme de $FeCO_3$ apresentou uma boa capacidade protetiva, mas é necessário que o filme proteja toda a superfície do aço. Para algumas condições seria necessário mais tempo de execução da rotina para que o filme tivesse tempo suficiente para se desenvolver por completo com a consequente redução na taxa de corrosão.
- A temperatura foi um dos fatores que mais influenciou nas condições estudadas. Para os ensaios sem adição de HAc o aumento da temperatura favoreceu a redução da taxa de corrosão e nos ambiente com a presença de HAc o aumento da temperatura aumentou a taxa de corrosão. Para todas as condições o aumento da temperatura favoreceu a formação do $FeCO_3$.
- A presença de HAc trouxe dificuldades para formação do filme $FeCO_3$, portanto condições com 0 ppm de HAc desenvolveram um maior percentual de $FeCO_3$. Para as

condições com ácido acético o aumento de 100 ppm para 600 ppm de HAc favoreceu a formação do filme mesmo não reduzindo a taxa de corrosão.

- Dentre as variáveis estudadas, o ambiente sem a presença de HAc a 120 °C foi a condição mais favorável para a formação do filme de $FeCO_3$. A taxa de recobrimento do filme sobre o aço foi de 96,9 % resultando na menor taxa de corrosão avaliada (1,47 mm/ano).
- A quantidade de íons de Fe^{2+} é um ponto chave para a formação do filme de $FeCO_3$, para que a saturação de $FeCO_3$ seja alcançada. A rapidez com que esta saturação é alcançada depende da temperatura: os experimentos realizados 90 °C levam a pouca ou nenhuma precipitação de $FeCO_3$ comparados com os resultados a 120°C.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelos órgãos UFSJ, CAPES, FAPEMIG e CNPq.

Referências bibliográficas

- [1]. ADDOR, P. N.; Avaliação da corrosão em dutos rígidos submarinos em operação: comparação entre as técnicas de monitoramento da corrosão interna e inspeção com Pigs instrumentados. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [2]. TÁVORA, M. P. Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO₂. 2007. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [3]. ROSA, J. A.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.; Engenharia de reservatórios de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- [4]. NESIC, S.; Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A Review. Corrosion Science 49, 2007.
- [5]. DOUGHERTY, J. A.; Review of the Effect of Organic Acids on CO₂ Corrosion. Corrosion/ 2004, Paper N° 04376, (Houston, TX: Nace International, 2004).
- [6]. 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).
- [7]. API – API SPECIFICATION 5L. Forty-Fifth Edition 2013. American Petroleum Institute: Specification for Line Pipe. Washington.
- [8]. AMERICAN MINERALOGIST CRISTAL STRUCTURE DATABASE. Disponível em: < <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em 11 de setembro de 2017.
- [9]. ELGADDAFI, R.; et al.; Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 27, p. 1620–1629, 2015.

-
- [10]. SUN, J. B. et al. The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution. *Corrosion Science*, v. 57, p. 131–138, 2012.
- [11]. YARO, A. S.; ABDUL-KHALIK, K. R.; KHADOM, A. A.; Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Iraq; 2015.
- [12]. SINGER, M.; HINKSON, D.; WANG, H.; NESIC, S.; CO₂ Top-of-the-Line Corrosion in Presence of Acetic Acid: A Parametric Study; *CORROSION—Vol. 69, No. 7*; NACE International; 2013.
- [13]. NESIC, S.; LI, H.; HUANG, J.; SORMAZ, D.; An Open Source Mechanistic Model for CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel. *CORROSION 2009*, paper no. 572, (Atlanta, GA, 2009).
- [14]. NAZARI, M.H.; ALLAHKARAM, S. R.; The effect of acetic acid on the CO₂ corrosion of grade X70 steel; School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran, 11155-4563, Iran; 2010.
- [15]. GUISSO, R. M.; Avaliação do Efeito do Etanol e do Ácido Acético na Corrosão do Aço Carbono por CO₂ em Condições de Não-Formação de Filmes Protetores. 2013, Universidade Federal do Espírito Santo.
- [16]. FAJARDO, V.; CANTO, C.; BROWN, B.; YOUNG, D.; NESIC S.; The Effect Of Acetic Acid On The Integrity Of Protective Iron Carbonate Layers In CO₂ Corrosion Of Mild Steel. Ohio University, Institute for Corrosion and Multiphase Technology. paper, n. 08333, 2008.
- [17]. HARADA, A.; Fukugauchi, C.S.; Hashimoto, T.M.; Pereira, M.S.; Influência da Microestrutura Sobre as Propriedades Mecânicas de Aço Trip- 800. 2012, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá/SP.