

EMPREGO DO TANINO VEGETAL DA ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DO PROCESSO CORROSIVO DO AÇO ABNT 1010 EM PRESENÇA DE CO₂

J. B. Marcolino^I; E. M. da Costa^{I e II}; M. K. Moraes^I; E. Cassel^{II}; D. S. Azambuja^{III}; R. S. Fay^I

^I Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono e ^{II}Faculdade de Engenharia - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 96J, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS. E-mail: jujumarcolino@hotmail.com

^{III} Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o emprego do tanino vegetal da acácia negra como inibidor da corrosão do aço SAE 1010 em presença de água saturada com CO₂. A corrosão foi realizada em condições de alta pressão e alta temperatura (15 MPa e 70 °C) na presença de diferentes concentrações de tanino dissolvido em água e em presença de oxigênio (O₂), durante 07 e 90 dias. Para a obtenção de informações sobre as morfologias e espessuras dos filmes de produtos de corrosão foi utilizada microscopia eletrônica de varredura. As taxas de corrosão foram obtidas por ensaios de perda de massa, determinando-se a eficiência do inibidor. Os resultados obtidos indicam que o tanino apresenta ação inibidora da corrosão, com eficiências de até 97 % e que os filmes de produtos de corrosão são complexos formados por carbonatos e ferrotanatos.

Palavras chaves: corrosão aço carbono, inibidor natural, tanino, CO₂ supercrítico.

INTRODUÇÃO

O uso de inibidores de corrosão naturais, biodegradáveis e não tóxicos é uma das alternativas para controlar a corrosão em instalações e sistemas de produção e transporte de produtos petrolíferos. A corrosão por dióxido de carbono (CO₂) é um problema frequente na indústria de petróleo e gás e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento. A corrosão dos aços ao carbono em um meio aquoso contendo CO₂ é um processo eletroquímico que envolve a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica do hidrogênio. Estas reações eletroquímicas são frequentemente acompanhadas pela formação de filmes de produtos de corrosão como carbonato de ferro (FeCO₃), os quais podem ter características protetoras ou não, dependendo das condições sob as quais os mesmos são formados⁽¹⁻⁴⁾.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade do uso do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo corrosivo no aço SAE 1010 em presença de CO₂ e O₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de indução da corrosão foram realizados a temperatura de 70 °C e pressão de 15 MPa usando um reator de aço inoxidável de 600 mL por períodos de exposição de 7 e 90 dias. O tanino vegetal da acácia negra utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa TANAC, do Rio Grande do Sul. Amostras de aço SAE 1010 foram expostas a soluções saturadas com CO₂ e com O₂ com diferentes concentrações de tanino. As concentrações de tanino utilizadas para o tempo de exposição de 07 dias foram de 1,5 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 6 g/L e 12 g/L, enquanto que para o tempo de 90 dias foram 1,5 g/L e 6 g/L. Para fins comparativos, o aço foi exposto ao meio de água saturada com CO₂ sem adição de tanino durante 07 dias. Todos os corpos de prova de aço foram previamente lixados e limpos com acetona por 5 min em banho de ultrassom.

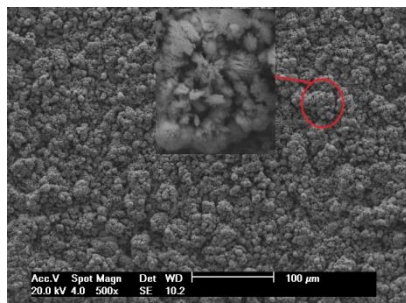
Para obtenção de informações sobre morfologia e espessura dos filmes de produtos de corrosão foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As taxas médias de corrosão foram obtidas por ensaios de perda de massa por meio da decapagem do filme de produtos de corrosão, conforme norma ASTM G1-03 (2010) (Standard practice for preparing, cleaning, and evaluate corrosion on test specimens)⁽⁵⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

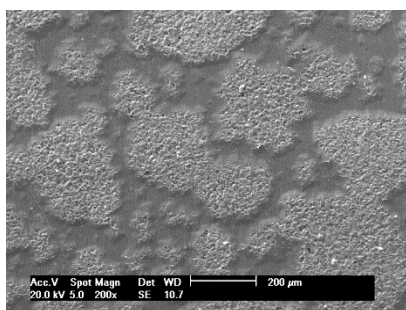
A Fig. 1 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados após exposição ao meio de água saturada com CO₂, sem adição de tanino e com a presença de tanino em diferentes concentrações, durante 07 dias. Pode-se observar que a morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície é dependente do meio a que o aço foi exposto. Para o meio de água saturada com CO₂ sem tanino observa-se a formação de um filme de produto de corrosão com forma de arranjo de flores pontiagudas e relativamente poroso (Fig. 1a). Já para a concentração de 1,5 g/L de tanino, Fig. 1 (b), observa-se a formação de “lagos” de cristais, cuja morfologia é típica de FeCO₃, com regiões lisas ao seu redor. Segundo Antunes⁽⁶⁾ estas formações lisas são típicas de filmes de oxihidróxidos de ferro.

Observou-se a formação de dois filmes de produtos de corrosão para as concentrações de 2 g/L (Fig. 1c) e de 6g/L (Fig. 1e) de tanino, o primeiro de FeCO₃ junto a superfície do aço e o segundo filme de ferrotanato, formado por duas

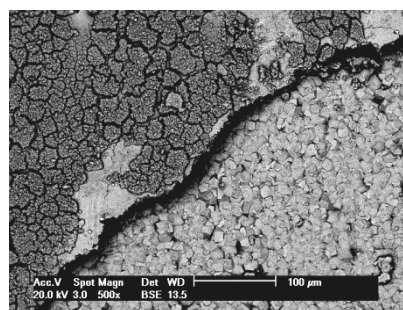
camadas. A camada mais externa é grossa e mais espessa e apresenta rachaduras e a mais interna mais lisa. Rahim ⁽⁷⁾ observou filmes similares quando usou o tanino de mangue como inibidor para a corrosão do aço carbono. Porém, para a concentração de 3 g/L (Fig. 1d) foi observado apenas um filme de FeCO_3 .



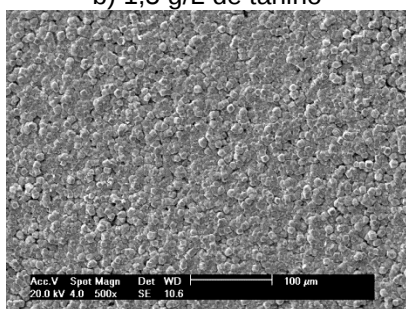
a) Sem tanino



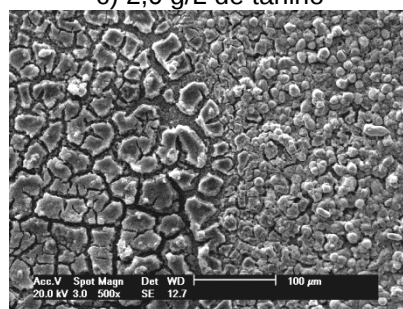
b) 1,5 g/L de tanino



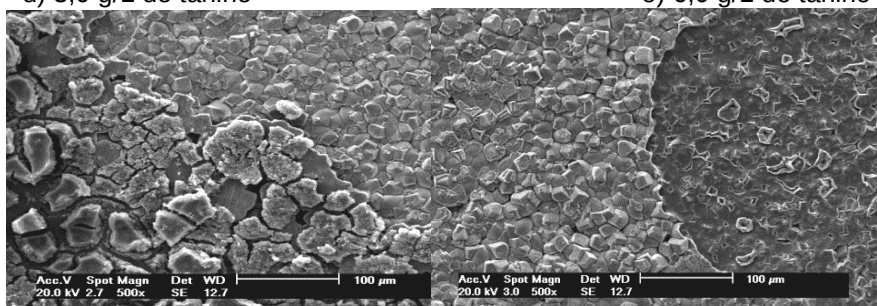
c) 2,0 g/L de tanino



d) 3,0 g/L de tanino



e) 6,0 g/L de tanino



f) 12,0 g/L de tanino

Figura 1- Vista de topo dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturada com CO_2 sem adição de tanino e com diferentes concentrações de tanino para tempo de exposição de 07 dias.

Para a concentração de 12 g/L de tanino observou-se a presença de três filmes. O filme mais externo é formado por ferrotanatos também composto por duas camadas, o filme intermediário, de FeCO_3 , e o filme mais interno é achatado e está

aderido na superfície do aço. Segundo Zhang⁽⁸⁾ quando os íons de ferro atingem a concentração crítica, há a formação do filme de FeCO_3 sobre a superfície do aço. Contudo, na presença de ânions de OH^- e O_2^- estes podem difundir-se na camada de FeCO_3 e formar uma camada passiva de FeO e Fe_3C mais interna, aderida na superfície do aço.

A Fig. 2 mostra imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão para o tempo de exposição de 07 dias. O filme de produto de corrosão formado sem a presença de tanino (Fig. 2a) tem espessura média de aproximadamente $41\ \mu\text{m}$ e apresenta elevada porosidade quando comparado com os demais filmes formados com a presença de tanino. Um filme de produto de corrosão compacto, aderente e pouco espesso foi formado para a concentração de $1,5\ \text{g/L}$, e a espessura média deste filme foi de apenas $7,5\ \mu\text{m}$ (Fig. 2b).

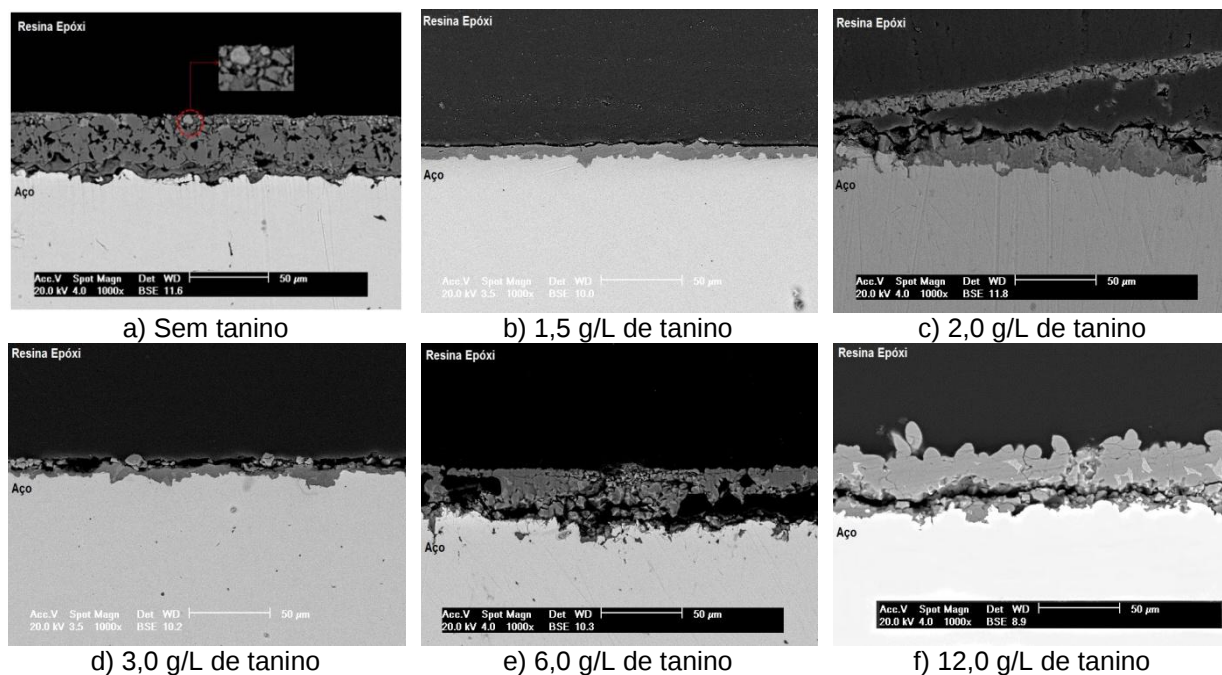


Figura 2- Seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturada com CO_2 sem adição de tanino e com diferentes concentrações de tanino para o tempo de exposição de 07 dias.

Para a concentração de $2\ \text{g/L}$, Fig. 2c, observa-se claramente os dois filmes, com espessuras médias de $8\ \mu\text{m}$ e $22\ \mu\text{m}$ cada. No embutimento do aço com resina epóxi para observação no MEV, a resina penetrou entre os filmes, devido a falta de aderência entre estes. O filme formado para a concentração de $3\ \text{g/L}$, Fig. 2d, é compacto e aderente à superfície do aço e sua espessura média é de $11\ \mu\text{m}$. Na Fig. 2e, para a concentração de $6\ \text{g/L}$, observa-se um filme de produto de corrosão

extremamente poroso com espessura média de 33 μm , enquanto que para a concentração de 12g/L, Fig. 2f, se observa um filme mais denso, com espessura média de 37 μm que contém “esqueletos” de cementita, resultado da dissolução preferencial da ferrita da matriz do aço.

A Fig. 3 mostra as imagens de MEV da superfície (vista de topo) das amostras expostas durante 90 dias para as concentrações de 1,5 g/L e 6 g/L de tanino. Para a adição de 1,5 g/L de tanino, nota-se a formação de dois filmes com morfologias típicas de ferrotanatos e de FeCO_3 , enquanto que para a concentração de 6 g/L pode se observar a presença de três filmes (Fig. 3b). Pela estrutura morfológica apresentada, o filme aderido à superfície do aço é o FeCO_3 e o filme superior é de ferrotanatos. Há indicações que o filme intermediário seja um filme de carbonato de cálcio ou carbonato de ferro e cálcio, já que foi encontrado cálcio na análise de EDS do tanino vegetal da acácia negra.

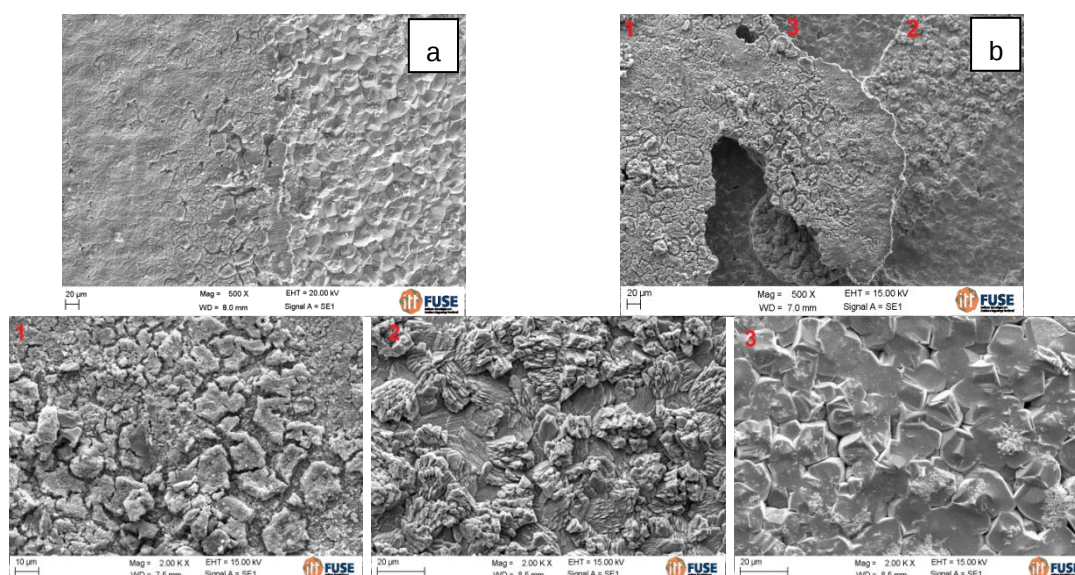
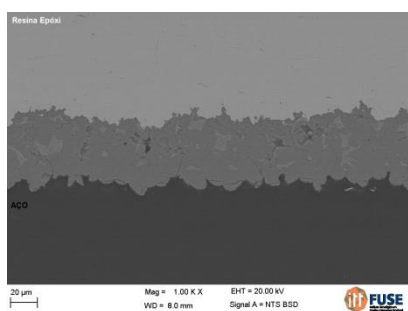


Figura 3- Vista de topo dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturada com CO_2 para tempo de exposição de 90 dias (a) 1,5 g/L de tanino e (b) 6,0 g/L de tanino.

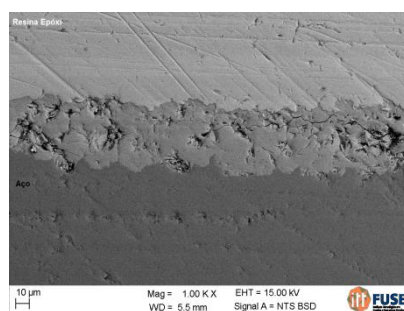
A Fig. 4 mostra imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão para o tempo de exposição de 90 dias. Os filmes de produtos de corrosão formados para a concentração de 1,5 g/L são menos porosos e possuem boa aderência ao substrato, Fig. 4a. A espessura média não variou de forma significativa em função da concentração de tanino, medindo em média 51 μm , no entanto, a espessura destes filmes foi maior que para o caso de exposição por um período de 07 dias.

A Fig. 5 apresenta a taxa média de corrosão em função das concentrações de

tanino vegetal para os tempos de exposição de 07 e 90 dias. Em meio de água saturada com CO_2 e sem adição de tanino para tempo de exposição de 07 dias, observou-se a maior taxa média de corrosão, no valor de 1,42 mm/a. Ou seja, independente da concentração de tanino presente no meio houve uma redução na taxa de corrosão. Considerando curtos tempos de exposição (07 dias) observou-se que as maiores reduções na taxa de corrosão foram obtidas para as concentrações de tanino entre (2,0 e 6,0) g/L. Para elevados tempos de exposição (90 dias) observou-se uma redução significativa nas taxas de corrosão, o que é um indicativo de que os filmes de produtos de corrosão formados são protetores. Além disso, nota-se uma dependência maior da taxa de corrosão em função da concentração de tanino.

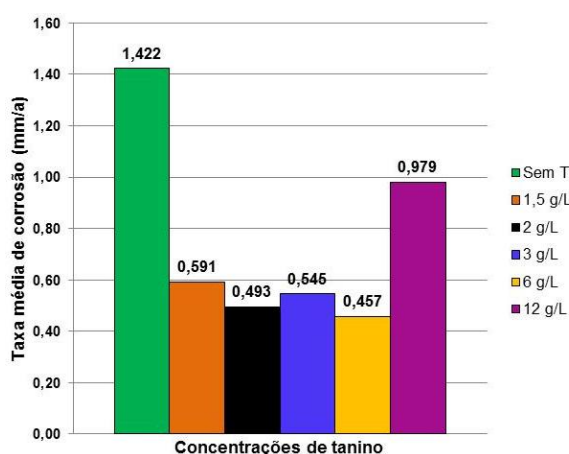


a) 1,5 g/L de tanino

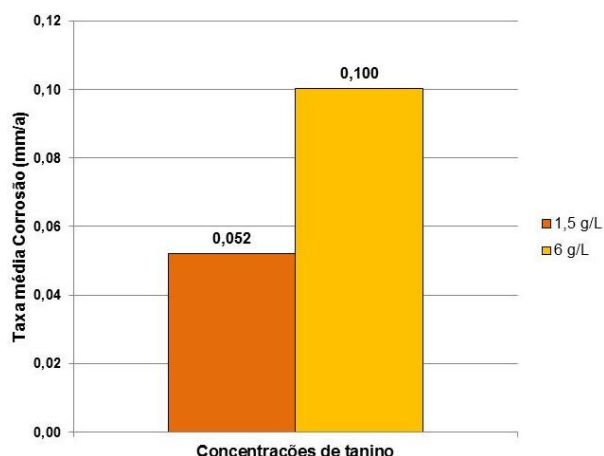


b) 6,0 g/L de tanino

Figura 4- Seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturada com CO_2 com diferentes concentrações de tanino para o tempo de exposição de 90 dias.



a) Tempo de exposição: 07 dias



b) Tempo de exposição: 90 dias

Figura 5- Taxa média de corrosão em função das diferentes concentrações de tanino e sem tanino para diferentes tempos de exposição.

Obteve-se 62 %, em média, de eficiência do tanino como inibidor do processo corrosivo para as concentrações de tanino utilizadas por períodos de 07 dias, exceto para 12 g/L que foi de 32 %. Para tempos longos a eficiência de inibição foi

calculada em relação ao experimento sem adição de tanino para tempo de exposição de 07 dias e obteve-se para a concentração de 1,5 g/L 97 % e para a concentração 6 g/L 93 %. Estes resultados indicam que, ao longo do tempo, há uma diminuição nas cinéticas das reações e formação de filmes que atuam como uma barreira protetora na superfície do aço.

CONCLUSÕES

- Quando o aço SAE 1010 foi exposto ao meio de água saturada com CO_2 sem adição de tanino, em presença de O_2 , houve formação de um filme de produto de corrosão com forma de arranjo de flores pontiagudas e relativamente poroso.
- A adição de tanino à solução promoveu a formação de um filme de FeCO_3 aderido à superfície do aço, independente da concentração de tanino. Adicionalmente, formaram-se filmes de ferrotanatos sobre os filmes de carbonato, o qual é composto por duas camadas. Para a maior concentração de tanino (12 g/L) e tempo de exposição de 07 dias um terceiro filme de produto de corrosão formou-se aderido a superfície do aço, provavelmente formado por oxihidróxidos de ferro. Para tempos longos de exposição (90 dias) observou-se a formação de um terceiro filme para a concentração de 6 g/L, provavelmente, neste caso, de carbonato de cálcio.
- A espessura e porosidade dos filmes formados dependeram do tempo de exposição e da concentração de tanino.
- As taxas de corrosão foram reduzidas em presença de tanino, independente do tempo de exposição. Para 07 dias de exposição e para concentrações de tanino entre 2 g/L e 6 g/L não observou-se diferenças expressivas nas taxas de corrosão, sendo que a eficiência de inibição foi de 62 % em média. Já para tempos longos de exposição a influência da concentração de tanino foi mais expressiva na diminuição da taxa de corrosão, sendo que esta diminui com a diminuição da concentração de tanino, apresentando assim maior potencial de inibição.
- Embora estudos prévios tenham mostrado que a presença de O_2 no meio dificulta a formação de FeCO_3 com características protetoras, os resultados obtidos indicam que tanino vegetal da acácia negra proporciona condições favoráveis para a formação do filme de FeCO_3 com características protetoras em meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 , pois o tanino atua como barreira para a difusão de O_2 e/ou na complexação dos óxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+} formando filmes de ferrotanatos.

REFERÊNCIAS

- (1) YIN, Z. F.; et. al. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 1, 2009.
- (2) ZHANG, G.; et. al. Effect of HCO₃⁻ concentration on CO₂ corrosion in oil and gas fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 13, n. 1, p.44, 2006.
- (3) Li, D.G.; et al. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO₂. **Applied Surface Science**, v. 253, pp.8371-8376, 2007.
- (4) LÓPEZ, D.A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, p. 561-575, 2003.
- (5) ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.
- (6) ANTUNES, R. A. **Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-prova de aço carbono e aço patinável, sem e com revestimento**. São Paulo. 2002. 240p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil.
- (7) RAHIM, A. A. **Caractérisations physico-chimiques des tannins de Mangrove comme inhibiteurs de corrosion**. França. 2005. 230p. Tese (Doutorado em Química dos Materiais) Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. Universidade Henri Poincaré Nancy-I, França.
- (8) ZHANG, G. A.; et. al. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, v. 59, p. 186-197, 2012.

PERFORMANCE EVALUATION OF THE ADDITION TANNIN FROM THE BARK OF BLACK WATTLE AS CORROSION INHIBITOR IN MILD STEEL IN THE PRESENCE OF CO₂

ABSTRACT

This work aims to investigate the use of the bark of black wattle tannin as corrosion inhibitor of the SAE 1010 steel in the presence of water saturated with CO₂. The corrosion was conducted under conditions of high temperature and high pressure (15 MPa and 70 ° C) with different concentrations of tannin dissolved in the water and in the presence of oxygen (O₂) over 07 and 90 days. In order to obtain information about the morphologies and thicknesses of the corrosion product films the scanning electron microscopy (SEM) was used. Corrosion rates were obtained by weight loss testing, determining the efficiency of the inhibitor. The results indicate that the tannin has corrosion inhibiting action, with efficiencies as high as 97% and the corrosion product films are a complex formed by carbonates and ferric tanate.

Keywords: carbon steel corrosion, natural inhibitor, tannin, supercritical CO₂.