



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO TANINO VEGETAL
DÁ ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DO PROCESSO DE
CORROSÃO DE AÇO AO CARBONO EM PRESENÇA DE CO₂ A ALTA
PRESSÃO**

JULIANE BERNARDES MARCOLINO

LICENCIADA EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO TANINO VEGETAL
DÁ ACÁCIA NEGRA COMO INIBIDOR DO PROCESSO DE
CORROSÃO DE AÇO AO CARBONO EM PRESENÇA DE CO₂ A ALTA
PRESSÃO**

JULIANE BERNARDES MARCOLINO

LICENCIADA EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Eleani Maria da Costa

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Denise Schermann Azambuja

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Desenvolvimento de Produtos Anticorrosivos a Base de Taninos de Acacia mearnsii. Edita FAPERGS 003/2010 – Programa de Interação Universidade – Empresa - IUE.

**Porto Alegre
Março, 2015**

*Se queremos progredir,
não devemos repetir a história,
mas, fazer uma história nova.*

Mahatma Gandhi

DEDICATÓRIA

Dedicar e agradecer pessoas em um trabalho não é uma tarefa muito fácil, por muitas vezes, mais difícil do que escrever a própria tese, pois são tantas as pessoas envolvidas em um trabalho como este.

Mas, gostaria de dedicar mais essa conquista aos meus pais, Nara e Luiz Fernando que sempre foram a minha base. Que me ensinaram muito. Principalmente, em acreditar, acreditar em mim e em meus sonhos. Que com determinação, estudos e muito trabalho, iria longe. Que a união faz a força e toda diferença.

Meus pais, mais uma etapa concluída. Posso dizer que vocês me deram asas e eu voei com a certeza que vocês estariam “lá”, sempre que eu precisasse. Muito obrigada por tudo, por serem exatamente como são, por terem feito tudo como fizeram, por estarem sempre ao meu lado e por terem me dado a oportunidade de chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao meu *namorado* e amigo Gabriel por todo seu amor, parceria, paciência, ajudas, incentivos;

À minha irmã, Laura e minha mãe Nara que souberam entender as neuroses de uma doutoranda;

À Morgana Streicher, uma super amiga, uma pessoinha incrível que me ensinou muito sobre a vida, sem mencionar a parceria durante esta jornada, obrigada mesmo;

À Tania de Azevedo Rodrigues que se tornou a Taninha e uma amigona para toda vida;

Ao Felipe Dalla Vecchia pelos ensinamentos, ajudas e conversas que sem dúvida foram muito importantes;

Ao Martimiano de Moraes por me ajudar, principalmente a pressurizar os reatores para todos os experimentos realizados neste trabalho;

A Franciele Longaray por todas as discussões, disponibilidade e auxílios;

À Eleani Maria da Costa que além de ser minha orientadora se tornou uma amiga ao longo dessa jornada e com seu jeito sereno me ajudou conduzir este trabalho;

À minha co-orientadora Denise Azambuja por toda ajuda, disponibilidade e atenção;

Ao IPR (Instituto de Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS pelo espaço cedido para realização dos experimentos. Aos colegas do IPR que acompanharam o desenvolvimento desse trabalho, em especial a Fernanda Roehe, Natália Lopes e Adriana Barros.

À Suelen Cendron pelo auxílio nas primeiras medidas eletroquímicas e ao Laboratório de Eletroquímica - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo espaço cedido para a realização das medidas;

Ao professor Eduardo Cassel pela disponibilidade em me ajudar e por motivar-me a estudar o tanino vegetal da acácia negra como inibidor de corrosão;

A empresa Tanac pela doação do tanino vegetal da acácia negra;

Ao PGETEMA, LAMAT (Laboratório de Materiais), LOR (Laboratório de Organometálicos e Resinas), GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de

Superfícies e Interfaces), LabCEMM (Laboratório Central de Microscopia e Microanálise) da PUCRS e Centro de Microscopia da Unisinos;

A Capes pela bolsa de doutorado.

A todos, muito obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. CORROSÃO EM AÇO AO CARBONO EM MEIOS COM A PRESENÇA DE CO₂	23
3.1. Principais Parâmetros que Influenciam no Processo de Corrosão por CO₂	27
3.1.1. Influência da temperatura	27
3.1.2. Influência do pH, da pressão parcial de CO ₂ e do fluxo de líquidos.....	31
3.1.3. Influência da microestrutura e da composição química	35
4. INIBIDORES DE CORROSÃO	38
4.1. Inibidores Tradicionais	39
4.1.1. Inibidores Anódicos.....	40
4.1.2. Inibidores Catódicos.....	41
4.1.3. Inibidores de Adsorção	42
4.2. Inibidores à Base de Extratos Naturais	44
4.2.1. Verdes ou Ecológicos	44
5. TANINOS	47
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
6.1. Composição química e microestrutura do aço utilizado	64
6.2. Morfologia e composição elementar do tanino vegetal da acácia negra	65

6.3. Preparação das amostras de aço e das soluções de tanino para os testes de corrosão	66
6.4. Ensaio de corrosão do aço ao carbono na presença de água saturada com CO₂ a alta pressão	67
6.5. Caracterização das amostras	72
6.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier	72
6.5.2. Difração de raios X (DRX).....	72
6.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	73
6.5.4. Perda de Massa	73
6.5.5. Polarização Potenciostática	75
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
7.1. Comportamento do tanino como inibidor da corrosão em água saturada com CO₂ em meio des aerado	77
7.2. Comportamento do tanino como inibidor da corrosão em água saturada com CO₂ em meio aerado	82
8. CONCLUSÕES	107
9. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	109
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
11. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO	118
APÊNDICE A	120
APÊNDICE B	123

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Morfologias de filmes de produtos de corrosão que podem ser protetores ou não protetores na presença de cementita (Fe_3C). Fonte: Crolet et al. (1998).....26
- Figura 3.2. Imagens de MEV da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas: (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 100 °C (d) 130 °C (e) 150 °C (f) 180 °C. Fonte: Yin^a et al. (2009).....29
- Figura 3.3. Imagens de MEV da seção transversal do filme de produtos de corrosão formado para as temperaturas: (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 100 °C (d) 130 °C (e) 150 °C (f) 180 °C. Fonte: Yin^a et al. (2009).....30
- Figura 3.4. Taxas de corrosão simuladas (OU V3.0) e medidas experimentalmente (LPR) mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de FeCO_3 . Condições do teste: Temperatura = 20 °C; Pressão de CO_2 = 0,1 MPa; Concentração de Fe^{2+} = <2 ppm. Fonte: Nešić (2007).....31
- Figura 3.5. Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para pressão parcial de CO_2 (1 MPa) e condições supercríticas (9,5 MPa) e temperatura de 80 °C. Fonte: Zhang et al. (2012).....33
- Figura 3.6. (a) Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para condições estáticas e (b) Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para condições de fluxo turbulento. Fonte: Cui et al. (2004) e Cui et al. (2006).35
- Figura 4.1. Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (2003).41
- Figura 4.2. Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor. Fonte: Gentil (2003).....42
- Figura 5.1. Estrutura química de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Fonte: Angelo (2007)48
- Figura 5.2. Ferrotanatos com (a) monocomplexos e (b) bicomplexos. Fonte: Rahim (2005).....50
- Figura 5.3. Espectro FTIR de (a) precipitado de óxido de ferro não tratado e precipitados imersos em tanino do mangue após (b) 24 h, (c) 168 h, (d) 336 h e (e) 720 dias. Fonte: Yahya et al. (2008).52
- Figura 5.4. Espectro FTIR do (a) tanino do mangue e (b) ferrotanatos sintetizados a pH4. Fonte: Rahim (2007).....53

- Figura 5.5. Imagens de MEV da superfície do aço pré-corroído. (a) antes da imersão na solução de tanino e (b) depois da imersão na solução de tanino do mangue. Fonte: Rahim (2005)..... 61
- Figura 5.6. Micrografia da superfície da chapa de aço imersa em 5 g/L de tanino da mimosa. Fonte: Yahya (2008). 62
- Figura 6.1. Imagem da microestrutura aço SAE 1010 (a) seção transversal e (b) seção longitudinal. Fonte: o autor. 65
- Figura 6.2. Imagem de MEV da amostra de tanino (a) e (b) espectro de EDS para amostra de tanino. Fonte: o autor. 66
- Figura 6.3. Reator Parr utilizado para realização dos ensaios de corrosão a alta pressão. Fonte: o autor. 68
- Figura 6.4. Organograma dos experimentos realizados em meio desaerado para as diferentes concentrações de tanino e para tempo de 168 h de exposição ao meio corrosivo (70 °C, 15 MPa e pH 3). Fonte: o autor..... 70
- Figura 6.5. Organograma dos experimentos realizados em meio aerado para as diferentes concentrações de tanino para diferentes tempos de exposição (168, 360 e 2160 h) ao meio corrosivo (70 °C, 15 Mpa e pH3). Fonte: o autor. 71
- Figura 6.6. Gráfico de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida. Fonte: ASTM G1-03 (2010). 74
- Figura 6.7. Desenho esquemático de célula eletroquímica de três eletrodos para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: Metrohm autolab. 76
- Figura 7.1. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão, em diferentes aumentos, expostos a soluções sem O₂, com diferentes concentrações de tanino. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) e (f) 3 g/L e (g) e (h) 6 g/L, sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, durante 168 h. Fonte: O autor. 78
- Figura 7.2. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão. (b), (d), (f) e (g) Espectros de EDS dos filmes formados para as diferentes concentrações de tanino sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, 168 h. Fonte: O autor. 79
- Figura 7.3. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ sem adição de tanino e para as diferentes concentrações de tanino (meio desaerado), durante 168 h e sob condições de 70 °C e 15 MPa, pH 3. Fonte: O autor.80

- Figura 7.4. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas ao meio desaerado durante 168 h sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor..... 81
- Figura 7.5. Curvas de polarização em solução de Na₂SO₄ (0,1 M e pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturada com CO₂, durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3 para diferentes concentrações de tanino e aço nu em meio desaerado. Fonte: O autor.82
- Figura 7.6. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturadas com CO₂ com presença de O₂, com diferentes concentrações de tanino, sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, durante 168 h. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) 2 g/L, (f) 3 g/L, (g) 6 g/L e (h) 12 g/L. Fonte: O autor. 84
- Figura 7.7. (a), (c), (e), (g), (i) e (l) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturada com CO₂ e com O₂, com diferentes concentrações de tanino, durante 168 h (70 °C, 15 MPa, pH 3). (b), (d), (f), (h), (j) e (m) Espectros de EDS. Fonte: O autor. 86
- Figura 7.8. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ para diferentes concentrações de tanino vegetal (meio com presença de O₂), durante 168 h e sob condições de 70 °C e 15 MPa, pH 3. Fonte: O autor..... 87
- Figura 7.9. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ em presença de O₂, durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor. 88
- Figura 7.10. Curvas de polarização em solução de Na₂SO₄ (0,1 M e pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO₂ e com O₂ a 70 °C, 15 MPa e pH 3 para diferentes concentrações de tanino durante 168 h e aço nu. Fonte: O autor..... 89
- Figura 7.11. Imagens de MEV da superfície (vista de topo) (a) e da seção transversal (b) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio aquoso (com adição de HCl) saturada com CO₂, sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH entre 1 e 2, concentração de 6 g/L de tanino e duração de 168 h. Fonte: O autor. 89
- Figura 7.12. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ sem tanino e com 6 g/L de tanino em pH3 e 1<pH<2, durante 168 h sob condições de 70 °C, 15 MPa. Fonte: O autor..... 90

- Figura 7.13. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função do pH para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ e com O₂, durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa. Fonte: O autor. 90
- Figura 7.14. Curvas de polarização em solução de Na₂SO₄ (0,1 M, pH 7) das amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO₂ em presença de O₂ com e sem adição de tanino e diferentes pH a 70 °C, 15 MPa 168 h e aço nu. Fonte: O autor. 91
- Figura 7.15. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO₂ com presença de oxigênio e com diferentes concentrações de tanino, sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, durante 360 h. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) e (f) 6 g/L e (g) e (h) 12 g/L. Fonte: O autor. 93
- Figura 7.16. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturadas com CO₂ com O₂ e com diferentes concentrações de tanino, (70 °C, 15 MPa, pH 3 e 360 h). (b), (d), (f) e (h) Espectros de EDS dos filmes de. Fonte: O autor. 94
- Figura 7.17. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO₂ com diferentes concentrações de tanino e com O₂, (70 °C, 15 MPa, pH 3 e 360 h). Fonte: O autor. 95
- Figura 7.18. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO₂, com O₂, (70 °C, 15 MPa, pH 3 e 360 h). Fonte: O autor. 96
- Figura 7.19. Curvas de polarização em solução de Na₂SO₄ (0,1 M, pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO₂, com O₂, (70 °C, 15 MPa, pH 3 e 360 h) e aço nu. Fonte: O autor. 96
- Figura 7.20. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO₂ com presença de O₂, durante 2160 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) 6 g/L e (i) 12 g/L. Fonte: O autor. 98
- Figura 7.21. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturadas com CO₂ e com O₂, durante 2160 h para as diferentes concentrações de tanino (70 °C, 15 MPa, pH 3). (b), (d), (f) e (h) Espectros de EDS. Fonte: O Autor. 100
- Figura 7.22. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem das amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO₂ com presença de O₂, durante 2160 h a 70 °C, 15 Mpa e pH3. Fonte: O autor. 101

- Figura 7.23. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO₂ com presença de O₂, durante 2160 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor. 101
- Figura 7.24. Curvas de polarização em solução de Na₂SO₄ (0,1 M, pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO₂ com presença de O₂, a 70 °C, 15 MPa e pH 3 durante 2160 h e aço nu. Fonte: O autor. 102
- Figura 7.25. Taxa de corrosão em função dos diferentes tempos de exposição: 168 h, 360 h e 2160 h que foram expostas à solução aquosa saturada com CO₂ em presença de O₂, (70 °C, 15 MPa e pH 3). Fonte: O autor..... 103
- Figura 7.26. Espectros de infravermelho obtidos para o pó do tanino vegetal da acácia negra e para o filme de produtos de corrosão formado no aço SAE 1010 após 168 h de reação à alta pressão em meio de água saturada com CO₂ aerada com concentração de 12 g/L de tanino (Fonte: O autor). 105
- Figura 7.27. Difrátogramas dos filmes de produtos de corrosão formados sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3 e aço nu. (a) Aço nu, (b) 6 g/L e 360 h de exposição, (c) 12 g/L e 360 h de exposição e (d) 12 g/l e 168 h de exposição. Fonte: O autor. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação da corrosividade para corrosão uniforme e corrosão por pite (NACE-RP-07-75).....	37
Tabela 6.1. Composição química do aço SAE 1010.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	cm ²
d	densidade do aço	g/cm ³
w	Perda de massa	g
k	constante	
t	tempo de exposição	h
EI	Eficiência do inibidor	%
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado	
TC _{SI}	Taxa de corrosão sem inibidor	mm/a
TC _{CI}	Taxa de corrosão com inibidor	mm/a
pH	Potencial hidrogeniônico	
Pa	Pascal – unidade de pressão	N/m ²
E _{corr}	Potencial de corrosão	V
i _{Corr}	Densidade de corrente de corrosão	μA/cm ²
R _p	Resistência polarização	kΩ.cm ²
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva	
DRX	Difração de raios X	

RESUMO

MARCOLINO, Juliane. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço ao carbono em presença de CO₂**. Porto Alegre. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho, avaliou-se a possibilidade de utilização do tanino vegetal da acácia negra (*Acacia mearnsii*) como inibidor de corrosão em ambientes com a presença de CO₂ a alta pressão. Corpos de prova de aço SAE 1010 foram expostos a dois meios corrosivos (sem e com O₂) sob condições de 15 MPa e 70°C, com diferentes concentrações de tanino para diferentes tempos de exposição (168, 360 e 2160 h). Para caracterização foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, espectroscopia de energia dispersiva, perda de massa e ensaios de polarização potenciodinâmica, determinando-se a taxa de corrosão e a eficiência do tanino como inibidor. Os resultados indicaram que o tanino, em meio desaerado, não apresenta potencial para utilização como inibidor, pois não houve redução significativa nas taxas de corrosão e também não se observou a formação do filme de ferrotanatos. Todos os valores de taxas de corrosão, por perda de massa, foram classificados como corrosão severa, segundo valores da NACE-RP-07-75 e não se obteve valores de eficiência de inibição maiores que 21 %. No entanto, em meio aerado, o tanino atuou como barreira para a difusão de O₂ e/ou na complexação dos óxidos de Fe²⁺ e Fe³⁺, formando filmes de ferrotanatos, propiciando condições favoráveis para a formação do filme de FeCO₃ com características protetoras. As taxas de corrosão foram classificadas como moderada para 2160 h, enquanto que para 168 h e 360 h, como severa, também segundo valores da NACE-RP-07-75, atingindo-se valores de até 72 % de eficiência de inibição.

Palavras-Chaves: corrosão por CO₂, aço carbono, inibidor natural, tanino da acácia negra.

ABSTRACT

MARCOLINO, Juliane. **Evaluation of the potential use of black wattle tannin to inhibit corrosion process of carbon steel in the presence of CO₂**. Porto Alegre. 2015. Doctoral Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

In this work, it was evaluated the possibility of using bark of black wattle (*Acacia mearnsii*) as a corrosion inhibitor in environments with presence of CO₂ under high pressure. SAE 1010 carbon steel samples were exposed to two corrosive situations (with and without oxygen) under the conditions of 15 MPa and 70 °C, with distinct tannin concentrations for different exposure times (168, 360 and 2160 hours). In order to characterize the specimens it was used infrared spectroscopy analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy by field emission, energy dispersive spectroscopy, mass loss and potentiodynamic polarization tests, determining the rate of corrosion and the efficiency tannin as of tannin as inhibitor. The results indicated that the tannin in deaerated environmental has no potential for use as an inhibitor once there was no significant reduction in corrosion rates and, also the formation of ferric-tannates film. Was not observed corrosion rates values, due mass loss, and were classified as severe corrosion, according to values of NACE RP-07-75 and was not inhibition efficiency values higher than 21 % obtained. Nevertheless, in aerated environmental, tannin worked as a barrier to diffusion of O₂ and/or complexation of Fe²⁺ and Fe³⁺, providing favorable conditions to the formation of FeCO₃ film with protective features. The corrosion rates were classified as moderate for 2160 hours, while 168 h and 360 h, as severe, also according to the values of NACE-RP-07-75, reaching values of up to 72% inhibition efficiency.

Key-words: CO₂ corrosion, carbon steel, eco-friendly inhibitor, bark of black wattle tannin.

1. INTRODUÇÃO

Aços ao carbono são amplamente empregados em sistemas para exploração e transporte de óleo e gás pelo setor petrolífero, principalmente, por seu baixo custo em relação a outros tipos de aço. No entanto, aços ao carbono possuem baixa resistência à corrosão. E processos corrosivos, geralmente, causam sérios danos em tubulações e em equipamentos da indústria do petróleo, o que acarreta em perda de produção e manutenção e/ou substituição dos mesmos. Conseqüentemente, estudos de processos corrosivos em aços ao carbono, com o intuito de minimizá-los e controlá-los, tornaram-se fundamentais neste setor.

Sabe-se que a presença de dióxido de carbono (CO_2) juntamente com água (H_2O) nestes sistemas, torna esse ambiente ainda mais agressivo (Yin, et al., 2009). Estima-se que a corrosão por CO_2 seja responsável por 60 % das falhas relatadas em campos de óleo e gás, um importante impacto econômico para a indústria do petróleo (López^a, 2003). Também, segundo López^a (2003), este problema está relacionado ao pouco conhecimento das condições de campo, a insuficiente manutenção preditiva e a baixa resistência à corrosão dos aços ao carbono.

Neste contexto, um elevado número de modelos empíricos e semi-empíricos realizados em campo ou em laboratórios para prever a resistência à corrosão dos aços carbonos já foi relatado na literatura. Contudo, mesmo com mais de 25 anos de estudo nesta área, ainda não há modelos confiáveis devido aos diversos parâmetros e suas correlações que influenciam no processo de corrosão (López^a, 2003, Yin^b, 2009, Zhang, 2006). Por exemplo, um aço ao carbono com mesma microestrutura pode possuir diferentes composições químicas. (López^a, 2003). Além disso, observa-se que aços ao carbono com a mesma microestrutura e a mesma composição química, produzidos por fabricantes diferentes, apresentam comportamentos

distintos quanto à resistência à corrosão. É reconhecido que as condições de pressão parcial do CO_2 , temperatura, pH, fluxo, bem como a composição química dos fluidos, entre outros parâmetros, influenciam na severidade do processo corrosivo (Li, et al., 2008).

O processo de corrosão na presença de CO_2 dissolvido em H_2O é considerado um processo eletroquímico que acidifica a solução, devido à formação de ácido carbônico (H_2CO_3) que se dissocia em íons de hidrogênio (H^+) e íons de bicarbonato (HCO_3^-). Os íons de bicarbonato se dissociam e dão origem a outros íons de hidrogênio e íons de carbonatos (CO_3^{2-}). Quando os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} interagem com os íons de Fe^{2+} formam um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro (FeCO_3 , siderita), que pode possuir ou não características protetoras (Choi et al., 2010; Li, et al., 2008; López, 2003; Paolinelli, 2008, Yin^b, 2009, Zhang, 2012).

Quando o filme de FeCO_3 é exposto a ambientes com a presença de oxigênio (O_2) podem ocorrer alterações químicas que modificam suas características protetoras por decomposição em óxido de ferro III (Fe_2O_3), por exemplo. Por isso, segundo Heuer (1999), é importante compreender o comportamento de oxidação do FeCO_3 , pois sua instabilidade em presença de O_2 pode ser determinante na formação de filmes protetores e na eficácia do uso de inibidores, uma vez que inibidores de corrosão interagem na formação dos filmes de produtos de corrosão.

Uma das alternativas para controlar e/ou diminuir os processos corrosivos em aços ao carbono é fazer uso de inibidores de corrosão. Inibidores de corrosão, em definição simples, são substâncias que quando adicionadas em determinadas concentrações em um ambiente corrosivo reduzem as taxas de corrosão do metal exposto. Para a escolha de inibidores de corrosão adequados e para que estes desempenhem sua função é preciso avaliar e analisar as causas da corrosão, o custo da utilização dos inibidores, as propriedades e os mecanismos de ação e quais são as condições mais adequadas de adição e de controle dos inibidores (Gentil, 2003, Rahim, 2005; Rani et al., 2012 e Raja, 2008).

E para que um inibidor de corrosão seja aplicado, por exemplo, em um determinado duto de produção de óleo e gás, necessita-se realizar uma seleção levando em conta alguns parâmetros que vão desde as condições operacionais do duto até a composição dos fluidos transportados. Para tanto, o inibidor que será aplicado no campo é submetido a testes preliminares em laboratórios para avaliar a eficiência de inibição e a compatibilidade do inibidor com o processo a que será submetido (Ferreira et al., 2002).

Os inibidores podem ser classificados em tradicionais, por exemplo, cromatos inorgânicos, nitratos inorgânicos, molibdatos e nitratos orgânicos, carbonatos, silicatos, fosfatos e moléculas orgânicas que possuem heteroátomos, como nitrogênio, enxofre, fósforo e oxigênio (Rahim, 2008). Porém, muitos dos inibidores utilizados atualmente são caros e/ou nocivos ao meio ambiente e aos operadores. Por este motivo, há grande interesse na pesquisa no desenvolvimento de novos inibidores de corrosão que sejam mais eficazes, menos danosos e com custos mais acessíveis.

Nos últimos anos, com a conscientização ambiental, a busca por informações comportamentais, composicionais e funcionais de inibidores de corrosão ecológicos se tornou uma atividade necessária. Investigações do uso de produtos naturais como inibidores de corrosão têm sido realizadas, principalmente, por suas características não tóxicas e não poluentes. Alguns trabalhos avaliaram a corrosão utilizando como inibidor, extratos de malte, de alho, da casca da manga, do abacate, de folhas de repolho, tanino vegetal derivado do mangue, do pinheiro, da acácia negra, entre outros que são classificados como verdes, ecologicamente corretos ou amigos do ambiente, *eco-friendly* (Assuncao et al., 2008; Gomes, 1999, Peres, 2009 e Silvia^a, 2007).

A inibição do processo corrosivo com o uso de inibidores naturais se deve, provavelmente, a presença de tanino vegetal que possui propriedades antioxidantes devido aos compostos polifenólicos em sua molécula, comumente encontrado nestes extratos. Taninos vegetais têm sido estudados como inibidores do processo corrosivo em aço ao carbono, principalmente em meios ácidos. Porém, não se

encontrou na literatura estudos sobre o potencial de utilização do tanino vegetal como inibidor em presença de CO₂ em pressões acima do ponto crítico do CO₂ (o CO₂ encontra-se em condições supercríticas acima de 7,38 MPa e 31,1 °C). Os estudos encontrados na literatura relatam a utilização do tanino vegetal como inibidor em ensaios a pressão atmosférica e temperatura ambiente e sem a presença de CO₂.

Neste contexto, a inovação deste trabalho está na avaliação da potencialidade de utilização do tanino vegetal de acácia negra (*Acacia mearnsii*) como inibidor de corrosão, em meio ácido com a presença de água saturada com CO₂ à alta temperatura e à alta pressão.

2. OBJETIVOS

Avaliar a potencialidade de utilização de tanino vegetal da acácia negra como inibidor de corrosão em aço ao carbono, com baixo teor de carbono, em meio de água saturada com CO₂ em condições de alta temperatura e de alta pressão.

2.1. Objetivos Específicos

- Testar diferentes concentrações de tanino vegetal da acácia negra em meios aerados e desaerados para avaliar a eficiência inibitória na corrosão por CO₂;
- Caracterizar a morfologia, espessura média, estrutura e a composição dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço ao carbono;
- Determinar a influência dos filmes de produtos de corrosão nas taxas de corrosão do aço ao carbono ao longo do tempo de exposição ao meio corrosivo.

3. CORROSÃO EM AÇO AO CARBONO EM MEIOS COM A PRESENÇA DE CO₂

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo definido como a deterioração ou destruição de um material pela ação química ou eletroquímica com o ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (Gentil, 2003).

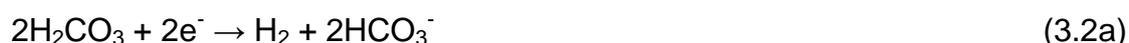
Por razões econômicas, a fim de reduzir custos, o aço ao carbono é uma opção de material a ser utilizado na exploração e no transporte de óleo e gás. Os aços ao carbono utilizados pelo setor petrolífero possuem resistência mecânica adequada, contudo, sua resistência à corrosão é baixa quando comparada a aços com alto teor de cromo, por exemplo. E, ao longo do tempo, sofrem deterioração por processo de corrosão. As formas mais comuns de processo corrosivo neste setor são corrosão uniforme e corrosão localizada (pite), esta última podendo causar problemas operacionais muito maiores (Zhang e Cheng, 2011).

Sabe-se que alguns ambientes favorecem o processo de corrosão em materiais ferrosos, como ambientes com baixo pH, pois há a aceleração deste processo. Na produção de óleo e gás, os meios, frequentemente, contêm cloretos (Cl⁻), ácido sulfídrico (H₂S), CO₂ em presença de água, sendo estes agressivos para os aços ao carbono (López^a, 2003).

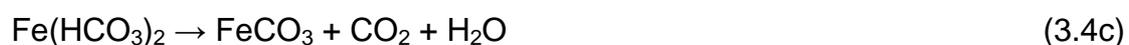
O processo de corrosão uniforme na presença de CO₂ dissolvido em H₂O é considerado um processo eletroquímico que acidifica a solução, formando ácido carbônico (H₂CO₃), (Reação 3.1) (López^b et al., 2003; Wu et al., 2004).



Este processo de corrosão envolve três reações catódicas, no qual, apenas uma pequena fração do H_2CO_3 se dissocia, formando hidrogênio (H_2), íons bicarbonatos (HCO_3^-) e íons carbonatos (CO_3^{2-}), conforme Reação (3.2a) e Reação (3.2b), respectivamente. A reação catódica responsável pela redução de íons de hidrogênio está representada pela Reação (3.2c). Já, a reação anódica dominante é responsável pela oxidação do ferro, conforme Reação (3.3). (López^b, 2003; Wu et al., 2004 e Yin^a et al., 2009).



As reações eletroquímicas são, na maioria das vezes, acompanhadas da formação de filmes de produtos de corrosão. Na corrosão em presença de CO_2 , quando as concentrações dos íons de Fe^{2+} e de CO_3^{2-} excedem o limite de solubilidade, há a formação de estruturas de carbonato de ferro (FeCO_3), que dependendo das condições de formação, podem precipitar na superfície do aço ao carbono dificultando ou inibindo a difusão das espécies envolvidas no processo de corrosão, reduzindo assim a taxa de corrosão (Nešić, 2007). As Reações (3.4a, 3.4b e 3.4c) representam a formação do carbonato de ferro (López^b, 2003, Wu et al., 2004).



O FeCO_3 precipita quando cátions ferrosos (Fe^{2+}) interagem com íons carbonatos e bicarbonatos na solução. Conforme Moiseeva e Rashevskaya (2002), a solubilidade e permeabilidade dos produtos de corrosão são fatores-chaves no controle das taxas de corrosão. Também, segundo Moiseeva e Rashevskaya (2002), o aumento da solubilidade do FeCO_3 está relacionado diretamente com a pressão parcial de CO_2 e inversamente com o pH e a temperatura. Comumente, o carbonato de ferro é considerado um filme protetor, pois possui baixa solubilidade ($\rho K_{\text{sp}} = 10,54$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$). Segundo Heuer (1999), FeCO_3 tem potencial para formar filmes passivos sob a superfície do aço sob condições anaeróbias.

As condições ambientais de formação dos produtos de corrosão como, temperatura, pH, pressão parcial de CO_2 , fluxo de líquidos, são critérios importantes para as características protetoras dos filmes de produtos de corrosão formados (Nešić, 2007). As características do material como, composição química, microestrutura e tratamento térmico influenciam na resistência à corrosão dos aços ao carbono e se será necessário a utilização ou não de inibidores de corrosão (López^b, 2003; Nešić, 2007). Muitos estudos relatam que quando adicionados inibidores de corrosão o filme de produtos de corrosão formado também pode diminuir a taxa de corrosão por CO_2 dos aços. No entanto, a maioria dos estudos é realizado em ambientes com pressões de CO_2 baixas, geralmente, abaixo de 1 MPa.

Segundo Yin^a et al. (2009), o valor do pH aumenta gradualmente em direção à superfície metálica levando a difusão de íons H^+ nesta superfície. Esta difusão é uma função da concentração de H_2CO_3 , íons de HCO_3^- e de CO_3^{2-} e/ou íons de ferro dissolvidos (Fe^{2+}) que difundem da superfície do metal para a solução.

Também há vários estudos referentes à influência da presença de filmes ou de esqueletos de cementita (Fe_3C) nos produtos de corrosão (Crolet et al., 1998 e Lopez, 2003^a). Para Lopez^a, (2003) a aderência do filme de produtos de corrosão e, portanto, a sua proteção, muitas vezes, é relacionada com a presença da cementita e sua morfologia (lamelar ou globular). Segundo este autor, a cementita pode reforçar o filme e ancorá-lo ao substrato ou pode acelerar o processo corrosivo por formação de par galvânico. Para Crolet et al. (1998), a principal diferença entre o

filme de produtos de corrosão possuir ou não características protetoras é a presença de esqueletos de Fe_3C em contato direto com a superfície do aço. O filme é considerado não protetivo quando há a presença de cementita em contato com a superfície do aço, como ilustra a Figura 3.1. Porém, em filmes de produtos de corrosão considerados não protetores, a espessura dos esqueletos de cementita não exercem uma influência decisiva e sim, a distância do filme de FeCO_3 da superfície do aço. Para filmes considerados protetores, a existência de esqueletos de cementita distante da superfície do aço não influencia nas características protetoras. Também Crolet et al. (1998) relatam que a presença de esqueletos de cementita em contato com o aço apenas pode ser explicada pela formação do par galvânico. Por outro lado, sua ausência indica que o par galvânico ou é inexistente ou ocorre apenas em um alcance muito curto (baixa diferença de potencial). Para Crolet et al. (1998), os filmes considerados não protetores estão sempre associados com formação de par galvânico entre o aço e o Fe_3C .

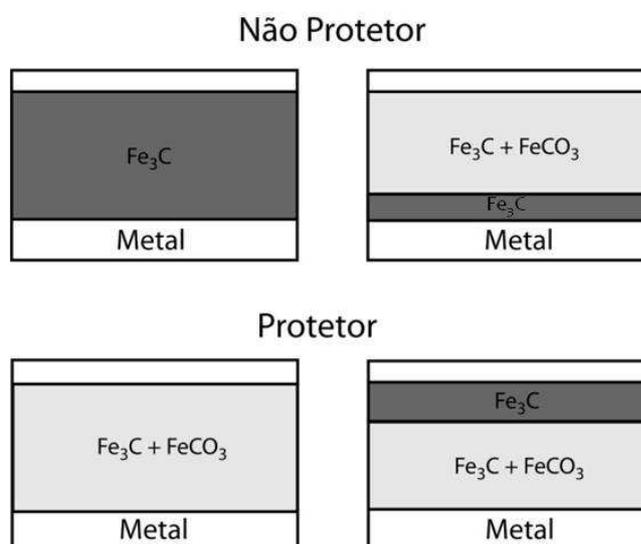
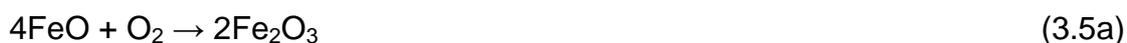


Figura 3.1. Morfologias de filmes de produtos de corrosão que podem ser protetores ou não protetores na presença de cementita (Fe_3C). Fonte: Crolet et al. (1998).

Quando exposto a ambientes com a presença de oxigênio, o FeCO_3 pode passar por alterações químicas que modificam suas características protetoras. Por isso, é importante compreender o comportamento de oxidação do FeCO_3 (Heuer, 1999). Por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Heuer (1999) analisou a decomposição do FeCO_3 . Em meios com O_2 o carbonato de ferro se decompõe em FeO e CO_2 , conforme Reação 3.5 (Heuer, 1999):



O FeO pode sofrer uma transformação química adicional dependente do ambiente de reação. A Reação (3.5a) mostra que em presença de oxigênio, o FeO transforma-se em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e as Reações (3.5b) e (3.5c) indicam que em ausência de O_2 , o FeO transforma-se em Fe_3O_4 quando ou CO_2 ou vapor de água estão presentes.



Quando Fe_3O_4 é exposto em meio com oxigênio, este se transforma em Fe_2O_3 , conforme Reação (3.6).



A natureza instável do carbonato de ferro pode ser determinante na formação de filmes protetores e na eficácia do uso de inibidores, já que os inibidores de corrosão interagem na formação dos filmes de produtos de corrosão (Heuer, 1999).

A seguir são descritos os principais parâmetros que influenciam o processo de corrosão em aços ao carbono em ambiente de água saturada com CO_2 .

3.1. Principais Parâmetros que Influenciam no Processo de Corrosão por CO_2

3.1.1. Influência da temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes no que se refere à formação dos produtos de corrosão em soluções aquosas contendo CO_2 e a solubilidade dos produtos de corrosão, FeCO_3 , diminui com o aumento da temperatura (Zhang e Cheng, 2011). Zhang e Cheng (2011), através de ensaios eletroquímicos,

observaram que para temperaturas maiores que 60 °C, a concentração de Fe^{2+} aumenta devido a corrosão do aço ao carbono e, simultaneamente, diminui a solubilidade do FeCO_3 . Filmes de produtos de corrosão são, geralmente, porosos e dispersos, quando formados a temperaturas inferiores a 60 °C, levando ao aumento da taxa de corrosão.

Segundo Yin^a et al., 2009, conforme a temperatura aumentava, os filmes de produtos de corrosão tornavam-se mais compactos, densos e aderentes à superfície do aço ao carbono, formando mais precipitados protetores. Reduções mais significativas nas taxas de corrosão foram observadas para temperaturas em torno de e/ou superiores a 80 °C e 4 MPa.

Os filmes de produtos de corrosão formados abaixo de 40 °C em meios de cloreto contendo dióxido de carbono são porosos e constituídos basicamente de Fe_3C , FeCO_3 e elementos de liga do aço (Mora-Mendoza e Turgoose, 2002; Paolinelli et al., 2008). Temperaturas entre 60 °C e 80 °C são críticas para o processo de corrosão, levando-se em conta a especiação química da H_2O e as condições de fluxo (Nešić, 2007).

Segundo Yin^a et al. (2009) e Yin^b et al. (2009), em torno de 60 °C a taxa de corrosão é controlada pela formação na superfície do aço ao carbono de um filme protetor. Abaixo desta temperatura a camada de proteção de FeCO_3 ainda não está formada devido a sua alta solubilidade e o filme não é protetor devido à estrutura de poros e a baixa aderência com o metal. Estes autores mencionam que o filme de produtos de corrosão é formado na superfície do metal a altas temperaturas (acima de 60 °C) pela dissolução de FeCO_3 até seu limite de solubilidade ser excedido, então, o FeCO_3 precipita na superfície do metal. Sabe-se também que como a precipitação não cessa no instante que a saturação é atingida, é possível exceder o limite de solubilidade em um sistema de corrosão, este processo é conhecido como supersaturação.

A dificuldade em definir e descrever os mecanismos de corrosão envolvendo muitas variáveis em ambientes com CO_2 aumenta a complexidade da compreensão

da morfologia dos filmes de produtos de corrosão. A Figura 3.2 mostra a imagem da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formado na superfície do aço ao carbono P110 colocado em autoclave a alta pressão e a alta temperatura. Os experimentos foram realizados nas faixas de temperatura de 50 °C a 180 °C e pressão de 4 MPa em meio de água deionizada e agentes químicos como NaCl, CaCl₂ e MgCl₂ (Yin^a et al., 2009). Os cristais de FeCO₃ se distribuíram uniformemente sobre a superfície da amostra. No entanto, não se pode afirmar que estes filmes de produtos de corrosão formados nas diferentes temperaturas conferem boa proteção contra a corrosão somente a partir da análise morfológica. Contudo, observa-se uma diferença significativa entre os filmes de produtos de corrosão formados a 180 °C e os formados nas demais temperaturas. O filme de produtos de corrosão parece mais compacto para 180 °C, enquanto que para a temperatura de 100 °C nota-se que os cristais são menores em comparação com os cristais precipitados nas outras temperaturas (Yin^a et al., 2009).

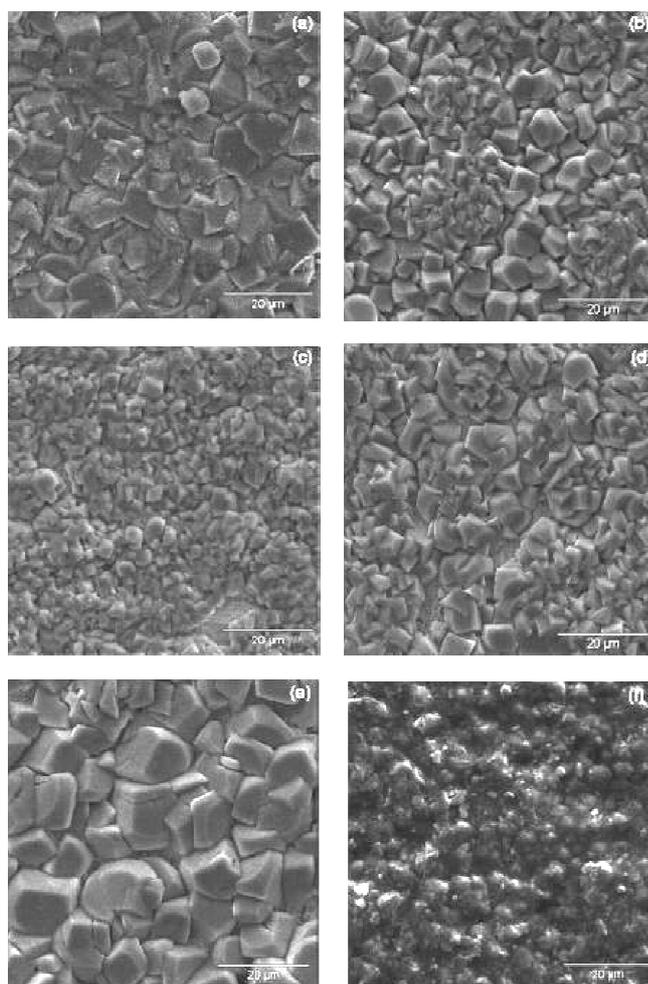


Figura 3.2. Imagens de MEV da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas: (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 100 °C (d) 130 °C (e) 150 °C (f) 180 °C. Fonte: Yin^a et al. (2009).

A Figura 3.3 mostra a imagem da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão para as diferentes temperaturas. Yin^a et al. (2009) observaram que a espessura do filme de produtos de corrosão diminuiu com o aumento da temperatura e que ocorreu a formação de dois tipos de filme de produtos de corrosão: um espesso, poroso e disperso que protege parcialmente a superfície do aço (imagens a, b, c e d). E um filme fino, denso e aderente, que normalmente está associado a uma menor taxa de corrosão (imagens e e f). As espessuras do filme formado para as temperaturas de 150 °C e 180 °C são bem menores que para a temperatura de 130 °C ou abaixo desta. É importante salientar também que a espessura do filme de produtos de corrosão não é sempre proporcional à taxa de corrosão.

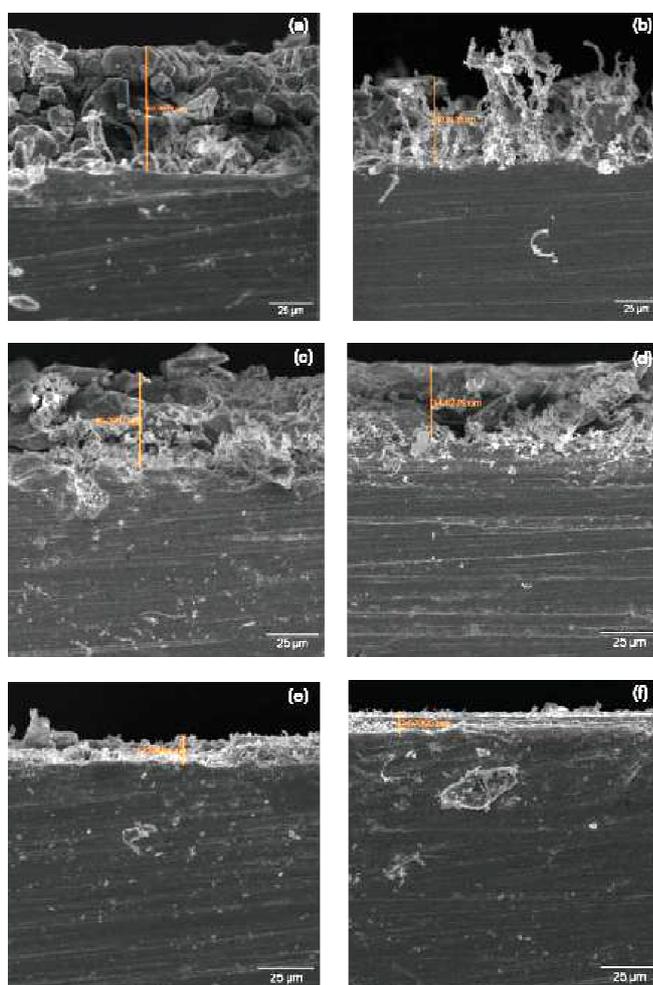


Figura 3.3. Imagens de MEV da seção transversal do filme de produtos de corrosão formado para as temperaturas: (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 100 °C (d) 130 °C (e) 150 °C (f) 180 °C. Fonte: Yin^a et al. (2009).

3.1.2. Influência do pH, da pressão parcial de CO₂ e do fluxo de líquidos

As taxas de corrosão aumentam com pressões parciais de CO₂ mais altas, pois há uma diminuição no pH da solução e um aumento na taxa de redução do ácido carbônico (López^a, 2003 e Yin^b et. al, 2009). A influência do pH na corrosão por CO₂ ainda é uma questão em discussão, por isso há inúmeros estudos nesta área. Segundo Moiseeva e Rashevskaya (2002), meios aquosos salinos em presença de CO₂, a taxa de corrosão pode ser determinada pela concentração de CO₂ dissolvido em águas de formação, conhecendo-se o pH do meio, já que a dissolução, depende da pressão parcial de CO₂.

Valores de pH menores ou igual a 4 influenciam diretamente na diminuição da concentração de íons H⁺. Contudo, o efeito mais importante exercido pelo pH está indiretamente ligado às taxas de corrosão, uma vez que há relatos que o pH muda as condições de formação dos filmes de carbonato de ferro (FeCO₃) que pode minimizar a corrosão, criando uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão e cobrindo uma parcela da superfície do aço (Nešić, 2007). Soluções com pH altos diminuem a solubilidade dos carbonatos de ferro e com isso há um aumento das taxas de precipitação e uma camada protetora é formada, refletindo em uma diminuição das taxas de corrosão com o tempo, Figura 3.4 (Nešić, 2007).

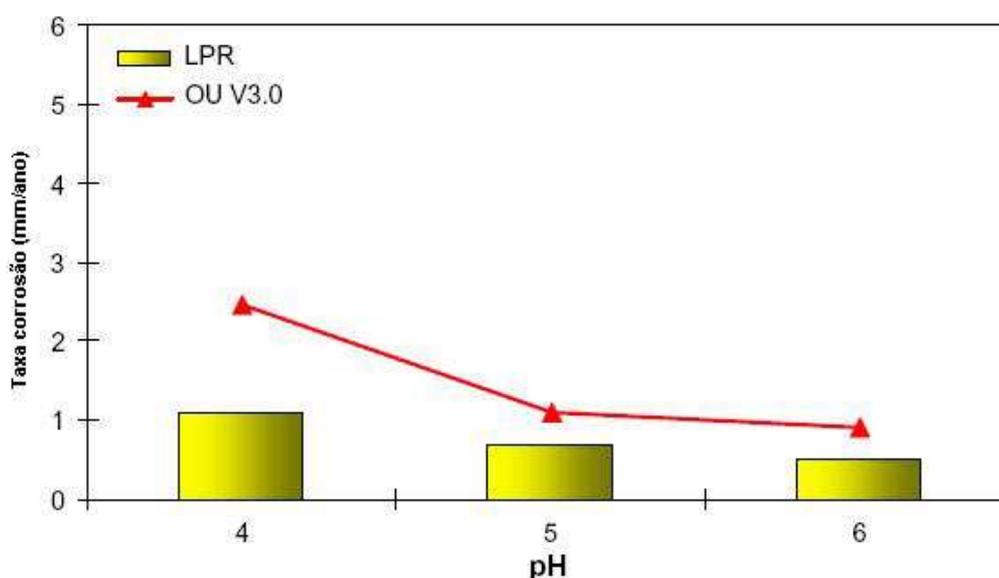


Figura 3.4. Taxas de corrosão simuladas (OU V3.0) e medidas experimentalmente (LPR) mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de FeCO₃. Condições do teste: Temperatura = 20 °C; Pressão de CO₂ = 0,1 MPa; Concentração de Fe²⁺ = <2 ppm. Fonte: Nešić (2007).

Também foi relatado por Yin^b et al. (2009) que valores altos e constantes de pH e um aumento da pressão parcial de CO₂ resultam em um aumento na concentração de CO₃²⁻ e uma maior supersaturação, acelerando a precipitação e a formação do filme de produtos de corrosão. Para Paolinelli et al. (2008), em soluções com pH maiores que 4, a concentração de H⁺ é pequena, logo a presença de H₂CO₃ permite uma maior taxa de redução e, portanto um aumento na taxa de corrosão. Para pH>5 a redução direta dos íons de bicarbonato aumenta significativamente com o pH.

No estudo realizado por Moiseeva e Rashevskaya (2002), a variação da pressão foi de 0,7 MPa a 1 MPa e afetou muito o processo de corrosão bem como o tempo de duração dos testes e o pH da solução aquosa de NaCl. Quando foi realizada a análise em pressões parciais baixas, 0,7 MPa, se observou que o pH era um pouco maior, no entanto, com o aumento da pressão parcial, o pH da solução diminuiu, apenas durante a fase inicial de testes. Concluíram também que, quando o metal era mantido em solução por um longo tempo, o pH da solução passou a ser determinado pelos processos eletroquímicos e pelas reações químicas na superfície do metal e na camada próxima à superfície. Observou-se também que a mudança de temperatura e do tempo dos testes em um meio corrosivo afeta mais fortemente a variação do pH e a taxa de corrosão do aço, do que quando é alterada a pressão parcial de CO₂.

Como mencionado anteriormente, é de se esperar que um aumento da pressão de CO₂ acarrete em um aumento na taxa de corrosão, uma vez que a concentração de H₂CO₃ aumenta e acelera as reações catódicas. No entanto, sob certas condições em que há o favorecimento da formação da camada de carbonato de ferro, o aumento da pressão de CO₂ pode propiciar um efeito benéfico. Por exemplo, em soluções de alto pH e alta pressão de CO₂ há um aumento da concentração de íons Fe⁺² e uma supersaturação originará um aumento na taxa de precipitação favorecendo a formação de filme protetor (Nešić, 2007).

Zhang et al. (2012) avaliaram o comportamento da corrosão para diferentes temperaturas e distintos tempos de imersão para as pressões de 1 MPa e 9,5 MPa

para o aço API X65 com o objetivo de conhecer o mecanismo de corrosão por CO_2 para baixas pressões (pressões abaixo do ponto crítico do CO_2) e condições supercríticas (o CO_2 encontra-se em condições supercríticas acima de 7,38 MPa e 31,1 °C). Para temperatura de 80 °C foi observado que decorrida de 2 h a 7 h houve formação de produtos de corrosão somente para o experimento realizado em pressões acima da pressão crítica. Para condições de baixa pressão o filme foi formado somente após 23 h de imersão.

A Figura 3.5 mostra as taxas de corrosão do aço X65 e se observa que as taxas de corrosão diminuem com o aumento do tempo de imersão para ambas as pressões. Zhang et al. (2012) concluíram que a diferença está apenas na taxa de formação destes filmes. A possível explicação para isto é que, com aumento da pressão, há aumento na concentração de H_2CO_3 que acelera as reações catódicas e geram íons CO_3^{2-} na solução. E para se manter o balanço de cargas, há um aumento da reação anódica, logo há mais Fe^{2+} na solução. Com o aumento das concentrações de Fe^{2+} e CO_3^{2-} , ocorre a supersaturação de carbonato de ferro e a formação do filme sobre a superfície do aço.

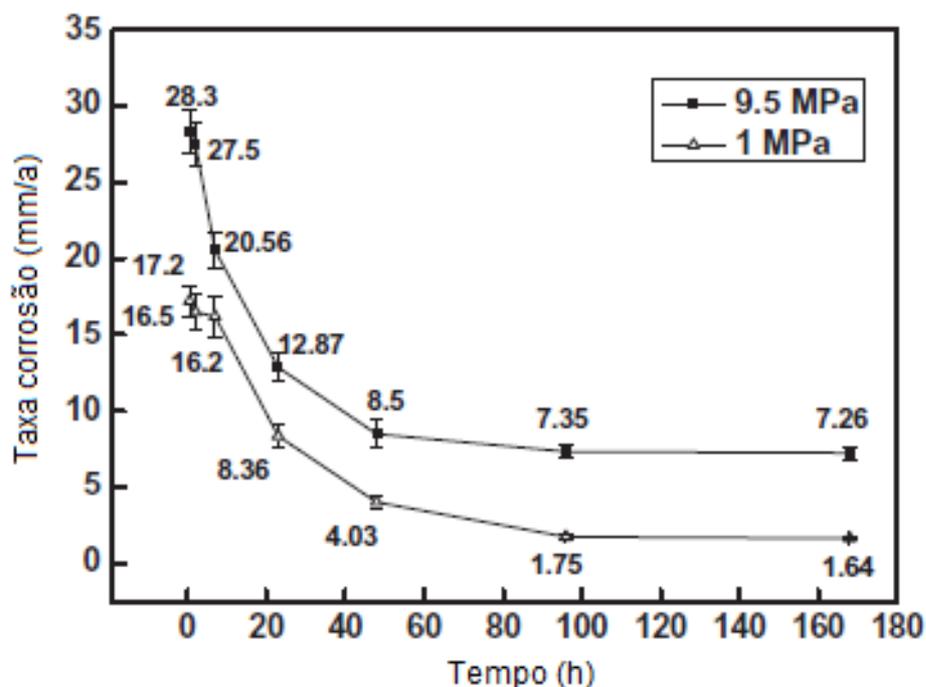


Figura 3.5. Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para pressão parcial de CO_2 (1 MPa) e condições supercríticas (9,5 MPa) e temperatura de 80 °C. Fonte: Zhang et al. (2012).

Segundo Nešić (2007), o fluxo pode influenciar no processo corrosivo em duas condições:

- No caso de haver corrosão sem a formação de um filme de produtos de corrosão protetor, a existência de fluxos turbulentos (maiores velocidades) pode aumentar as taxas de corrosão, pois haverá transporte das espécies para direções distantes da superfície metálica, impedindo a formação de filmes protetores.

- No caso de haver processo corrosivo, mas com formação de filmes de produtos de corrosão protetores de carbonato de ferro e/ou filmes inibidores na superfície do aço, o efeito de fluxo não será tão significativo como no caso anterior, pois haverá uma barreira protetora na superfície do aço que será a principal responsável pela resistência a corrosão.

Yin^b et al. (2009) também observaram que o fluxo desempenha um importante papel no processo de corrosão, pois controla completamente ou parcialmente a transferência de massa. Em velocidades maiores de fluxo, a redução de H^+ é controlada pela transferência de massa (difusão) e a redução de H_2CO_3 é controlada pela interação entre a transferência de massa e a reação química. Para fluxo turbulento, observaram que o filme de produtos de corrosão é removido fisicamente pelo movimento rápido do líquido corrosivo, pois pela tensão de cisalhamento os cristais de $FeCO_3$ são arrancados da superfície, resultando em taxas de corrosão elevadas na superfície exposta.

Cui et al. (2004) e Cui et al. (2006) avaliaram o comportamento dos aços J55, N80 e P110 em meio de CO_2 supercrítico, desoxigenado, para pressão parcial de 8,274 MPa. No primeiro estudo a temperatura de trabalho foi de 90 °C sob condições estáticas (sem fluxo). No entanto, no segundo estudo, Cui et al. (2006), a temperatura de trabalho foi de 80 °C e sob condições de fluxo turbulento. Na Figura 3.6 é possível observar os gráficos de taxa de corrosão em função do tempo de imersão das amostras. Em ambos os casos as taxas de corrosão para os três aços diminuí com o aumento do tempo de imersão. Esta redução na taxa de corrosão foi atribuída à formação do filme de produtos de corrosão de $FeCO_3$ com propriedades

protetoras. Contudo, em presença de fluxo turbulento as taxas de corrosão para tempos iniciais de imersão foram cerca de três vezes maiores, indicando que a presença de fluxo turbulento influencia significativamente nas taxas de corrosão.

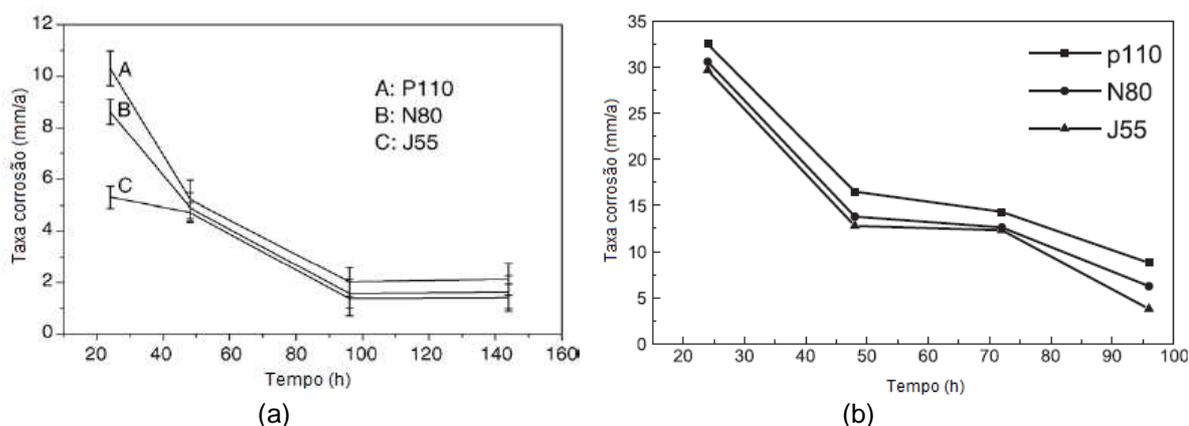


Figura 3.6. (a) Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para condições estáticas e (b) Taxa de corrosão em função do tempo de imersão para condições de fluxo turbulento. Fonte: Cui et al. (2004) e Cui et al. (2006).

Portanto, é consenso que as taxas de corrosão aumentam com a velocidade do fluxo devido a possibilidade de formação inadequada do filme de FeCO_3 , do retardo do crescimento do filme ou também da remoção dos filmes já existentes. Para López^a (2003), estes efeitos são problemas graves especialmente em poços contendo CO_2 , pois o uso de métodos de mitigação da corrosão e de inspeção não podem ser facilmente realizados na superfície interna do tubo de revestimento do poço.

3.1.3. Influência da microestrutura e da composição química

A microestrutura e a composição química dos aços ao carbono utilizados na exploração e transporte de óleo e gás podem influenciar nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão (Paolinelli et al., 2008). A composição química está ligada a quantidade de elementos de liga presentes no aço, já as diversas microestruturas são função da quantidade dos elementos de liga presentes e dos processos de fabricação envolvidos (processos termo-mecânicos).

Mesmo havendo vários estudos referentes ao efeito da composição química e da microestrutura dos aços carbonos, ainda há aspectos que permanecem incertos

na formação de filmes de produtos de corrosão e suas propriedades no processo de corrosão por CO₂ (Paolinelli et al., 2008). Para López^a (2003), estes aspectos são devido à complexidade do problema e a dificuldade de descrever os mecanismos envolvidos, já que a composição química e a microestrutura não são variáveis independentes, por exemplo, uma mesma microestrutura pode ser obtida com diferente composição química e vice-versa.

Por exemplo, experimentos em laboratórios e em campo mostram que o desempenho dos aços ao carbono com, aparentemente, a mesma composição química e microestrutura podem variar significativamente. Isto foi observado em tubos com taxas de corrosão absolutamente diferentes, quando produzidos de acordo com os mesmos padrões, mas fornecidos por fabricantes diferentes. Portanto, é difícil descrever os mecanismos envolvidos com exatidão para cada condição a ser analisada.

Segundo López^b (2003), tanto experiências em laboratórios quanto em campo mostraram que propriedades de proteção e aderência dos filmes variam significativamente para aços ao carbono com mesma composição e aparentemente mesma microestrutura. E para Paolinelli et al. (2008), as características e a composição do filme formado dos produtos de corrosão devem ser determinantes para o desempenho do aço em meio aquoso com CO₂. A quantidade e a morfologia da cementita no aço utilizado dependem da composição química e dos processos de fabricação (tratamento térmico) ao qual o aço foi submetido, logo se espera que a microestrutura afete os filmes de produtos de corrosão.

López^a (2003) relata em seu trabalho de revisão sobre corrosão do aço por CO₂ que, alguns autores, realizaram estudos e fizeram experimentos usando diferentes tipos de aços com diferentes microestruturas para analisar a influência desta no processo de corrosão. Para uns, a taxa de corrosão foi maior nos aços cuja microestrutura é ferrita-perlítica e para outros a estrutura de martensita revenida foi mais suscetível ao processo de corrosão.

Em alguns aços utilizados, dependendo de sua morfologia e caso haja a dissolução preferencial da ferrita (α -Fe) poderá ser evidenciada na camada de corrosão a presença de cementita (Fe_3C). Em altas temperaturas poderá haver a formação de Fe_3O_4 (tetróxido de triferro) (López^b, 2003).

Também há estudos referentes à influência da microestrutura na eficiência dos inibidores. Em um estudo citado por López^b (2003), verificou-se que a adsorção física do inibidor em aço ao carbono foi forte na superfície do aço de microestrutura de ferrita/perlita e fraca na martensítica. Essa diferença foi atribuída à resistência do filme passivado nas duas microestruturas.

Há uma norma internacional (NACE-RP-07-75) que estabelece a classificação do grau de corrosividade para valores de taxa de corrosão do aço ao carbono, conforme apresentado na Tabela 3.1. Estudos mostram que a taxa de corrosão por CO_2 a alta pressão, geralmente, se encontra na classificação de alta a severa (Zhang et al., 2012 e Choi et al., 2010).

Tabela 3.1. Classificação da corrosividade para corrosão uniforme e corrosão por pite (NACE-RP-07-75).

Corrosão Uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

4. INIBIDORES DE CORROSÃO

Estudos mostram que dióxido de carbono dissolvido em água ou em soluções aquosas pode causar danos para a produção (exploração) e para o transporte de óleo ou gás natural devido à corrosão. Para minimizar estes danos, a indústria do petróleo faz uso de inibidores de corrosão. Estes são utilizados desde a extração do petróleo até o refino do mesmo (Oliveira, 2002).

Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas em concentrações adequadas em meios corrosivos, reduzem ou previnem a corrosão do metal exposto (Breston, 1952; Yin, et al., 2009 e Rahim, 2008). Contudo, é difícil atribuir um mecanismo geral de ação dos inibidores no processo de corrosão, pois há na literatura uma multiplicidade de abordagens em relação às interações de inibidores com a superfície metálica e formação do filme protetor.

Para Kuznetsov (2004) a ação dos inibidores é sempre associada com mudanças no estado da superfície a ser protegida e a ação do inibidor é quase sempre baseada em sua habilidade em prevenir o processo corrosivo em sistemas contendo água.

Segundo Gentil (2003), Nešić (2007) e Rahim (2005), a interação do inibidor com a superfície do aço e o mecanismo de ação pode mudar de acordo com as condições experimentais. Alguns fatores que interferem na formação de um filme protetor em soluções acidificadas são: a concentração, o pH, a natureza do ânion proveniente do ácido, presença de outras espécies na solução, extensão da reação para formar inibidores secundários e a natureza do metal (Rahim, 2005).

Portanto, para que os inibidores de corrosão desempenhem sua função é preciso avaliar e analisar os seguintes aspectos: causas da corrosão, custo da utilização dos inibidores, propriedades e mecanismos de ação dos inibidores e condições adequadas de adição e controle (Gentil, 2003).

Outros aspectos que também devem ser analisados quando se trabalha com inibidores de corrosão são: toxicidade, disponibilidade, impacto ambiental, meio de exposição (temperatura, pressão, etc.) e custo/benefício, além das condições da superfície do aço ao carbono utilizado e sua microestrutura (Rani et al., 2012).

Geralmente, a eficiência do inibidor aumenta com o aumento de sua concentração e é proporcional à fração da superfície do metal coberta com inibidor adsorvido.

Atualmente, os inibidores de corrosão podem ser classificados em dois grupos. Os inibidores tradicionais e os inibidores *eco-friendly* (amigos do ambiente) ou naturais. Os inibidores tradicionais são utilizados, atualmente, em maior escala e, em sua maioria, possuem efeitos tóxicos e poluentes. Já os inibidores naturais são não tóxicos e biodegradáveis.

4.1. Inibidores Tradicionais

Segundo Rahim (2008), inibidores de corrosão podem ser divididos em duas grandes categorias: aqueles que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão, através de um efeito oxidante e aqueles que inibem o processo de corrosão por adsorção seletiva sobre a superfície do metal, criando uma barreira que impede o acesso do agente corrosivo.

São considerados inibidores que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão, substâncias como cromatos inorgânicos, nitratos inorgânicos, molibdatos e nitratos orgânicos. Já, os carbonatos, silicatos, fosfatos e moléculas orgânicas que possuem heteroátomos, como azoto, enxofre, fósforo e oxigênio são considerados inibidores de adsorção (Breston, 1952; Rahim, 2008).

A indústria tem utilizado pigmentos à base de cromatos em *wash primers* bem como alquil e epoxy como anticorrosivos. Porém, tem sido relatado que cromo e, especialmente, cromatos causam irritação do trato respiratório, produzindo úlceras e perfurações no septo nasal, além de relatos de câncer pulmonar em trabalhadores de plantas com utilização de cromo, classificando estes produtos como perigosos (Rahim, 2008).

Os inibidores são classificados conforme sua composição e/ou seu comportamento ou mecanismo de ação. Quanto ao comportamento os inibidores são divididos em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

4.1.1. Inibidores Anódicos

Existem dois tipos de inibidores de passivação anódica que mudam o potencial de corrosão. Os inibidores que podem passivar a superfície metálica na ausência de oxigênio (cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos). E os capazes de passivar a superfície metálica apenas na presença de oxigênio (hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos) (Cardoso, 2005).

Segundo Gentil (2003), estes inibidores atuam retardando ou impedindo a reação anódica ao reagirem com os íons metálicos. Têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres (Cardoso, 2005). Estes inibidores têm o comportamento observado na Figura 4.1.

Os inibidores anódicos são aqueles que dão origem a filmes finos passivadores das reações de dissolução anódica do metal (Rahim, 2008). Para que o filme formado seja considerado protetor o mesmo deve ser homogêneo e não poroso. Para isso, deve ser adicionada a solução uma concentração de inibidor acima do valor crítico (Gentil, 2003).

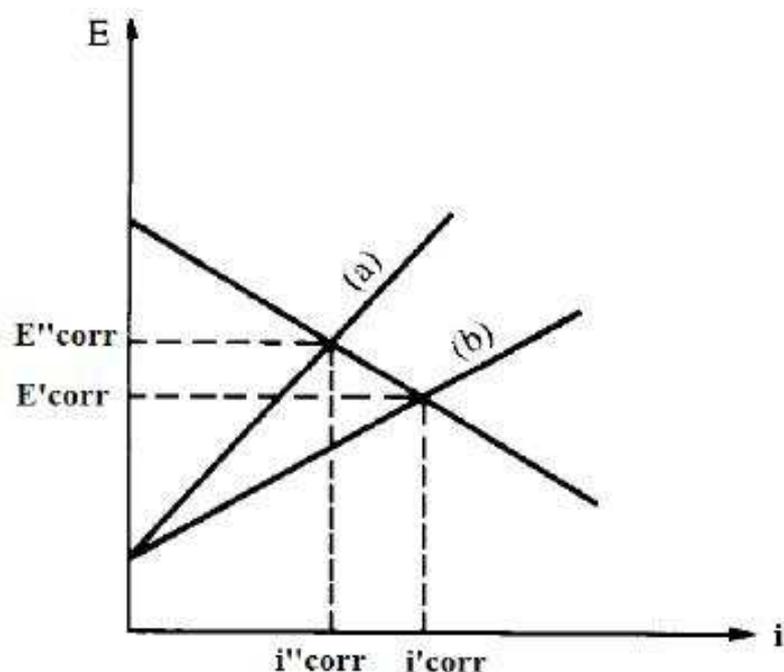


Figura 4.1. Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor.
Fonte: Gentil (2003).

4.1.2. Inibidores Catódicos

Inibidores catódicos, geralmente, precipitam seletivamente em áreas catódicas aumentando a impedância da superfície e limitam a difusão de espécies redutíveis a estas áreas. Inibidores catódicos podem proporcionar a inibição atuando como venenos catódicos, precipitados catódicos e/ou “aprisionadores” de oxigênio (Rahim, 2008).

Estes inibidores atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, portanto há o deslocamento do potencial para valores mais negativos, produzindo compostos insolúveis que são capazes de impedir a difusão de oxigênio, em ambientes alcalinos. Alguns exemplos são: sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos e sais de cálcio, etc. (Gentil, 2003).

Já em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo, óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas (Cardoso, 2005; Gentil, 2003). Estes inibidores têm o comportamento observado na Figura 4.2.

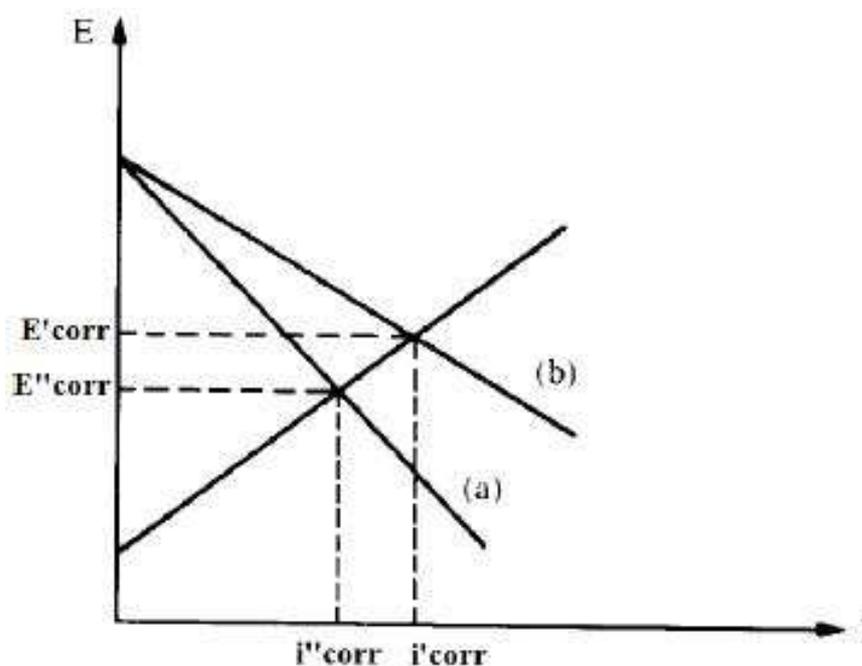


Figura 4.2. Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor.
Fonte: Gentil (2003).

4.1.3. Inibidores de Adsorção

Inibidores de adsorção reduzem a extensão das reações anódicas e catódicas, mesmo não recobrando toda a superfície metálica, pois ocupam sítios que estão eletroquimicamente ativos. Portanto, haverá uma redução nas taxas de corrosão e esta será proporcional a superfície recoberta. Estes inibidores também podem oferecer uma barreira física para a difusão de íons ou moléculas e aumentar a resistência elétrica da superfície metálica (Gentil, 2003; Rahim, 2005 e Raja, 2008).

Inibidores de adsorção são compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura, geralmente, possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis, como os colóides, sabões de metais pesados, aldeídos, aminas, entre outros (Cardoso, 2005; Rahim, 2005).

A inibição do processo de corrosão em meios ácidos, geralmente, ocorre por efeito de adsorção, uma vez que a superfície metálica, livre de óxido, permite que o inibidor retarde as reações catódicas e/ou anódicas (Gentil, 2003; Rahim, 2008).

A formação dos filmes de produtos de corrosão dependerá da velocidade do fluido, do volume, da concentração de inibidor adicionado, da temperatura do sistema, da pressão, etc. Já a eficácia do inibidor, dependerá da composição química, da estrutura molecular e das afinidades com a superfície metálica, bem como da quantidade de inibidor adsorvido sobre a superfície do metal (Gentil, 2003; Rahim, 2008 e Rahim, 2005).

Segundo Rahim (2005), a adsorção de inibidores é regulada pela carga residual na superfície do metal, pela natureza e pela estrutura do inibidor. Há dois tipos de adsorção de inibidores: adsorção física (eletrostática) ou adsorção química (quimissorção). Isotermas de adsorção, geralmente, são usadas para demonstrar o desempenho do tipo de adsorção (Nga et al., 2011; Rahim, 2008 e Rahim, 2005).

A adsorção física ocorre devido à atração eletrostática entre os íons ou dipolos do inibidor e a superfície eletricamente carregada do metal. A principal característica desta adsorção é que os íons do inibidor não estão em contato físico direto com o metal, pois uma camada de água separa o metal dos íons. É um processo com baixa energia de ativação, relativamente, independente da temperatura e, por ser considerada uma ligação fraca (ligação de van der Waals), o inibidor adsorvido fisicamente pode ser facilmente desorvido da superfície (Rahim, 2008 e Rahim, 2005).

No entanto, a quimissorção é um processo mais lento e com maior energia de ativação, é dependente da temperatura, é específica para certos metais e não é completamente reversível. Em sistemas de inibição do processo corrosivo, a interação entre a molécula do inibidor e a superfície metálica por adsorção química é considerada mais importante, pois o inibidor está em contato com a superfície do metal. Também, um tipo de ligação coordenada envolvendo transferência de elétrons do inibidor para o metal ocorre durante o processo (Rahim, 2005).

Contudo, outros estudos, segundo Rahim (2005), relatam que não necessariamente há ligação química entre o metal e as espécies adsorvidas, mas que os inibidores orgânicos possuem grupos funcionais que são sítios para o

processo de quimissorção. Em alguns casos, o processo de adsorção de moléculas orgânicas forma um filme por adsorção física que se estabiliza através da quimissorção devido aos grupos funcionais que são os locais onde ocorre o processo de quimissorção.

Para Rahim (2008), soluções ácidas com adição de inibidor, primeiramente, ocorre a adsorção, isto porque a superfície do metal a ser inibida, geralmente, é livre de óxido, permitindo então, que o inibidor tenha acesso à superfície do metal, retardando a reação catódica e/ou os processos eletroquímicos de corrosão anódica. Uma vez adsorvido na superfície do metal, o inibidor oferece uma barreira física para as difusões dos íons ou moléculas da solução. Porém, segundo Rahim, (2005), o inibidor pode não recobrir totalmente a superfície metálica, mas sim, regiões que estavam ativas eletroquimicamente, reduzindo a extensão das reações anódicas e/ou catódicas. Com isso, a taxa de corrosão será reduzida proporcionalmente ao bloqueio das regiões ativas.

Para Rahim (2005) e Rani et al. (2012), quando um inibidor é adsorvido sobre a superfície do metal afeta as reações de corrosão das seguintes formas: pode oferecer uma barreira física para a difusão de íons ou moléculas para/ou a partir da superfície metálica; pode bloquear diretamente os sítios das reações anódicas e/ou catódicas; pode interagir com reações de corrosão intermediárias; pode alterar a composição da dupla camada elétrica que se desenvolve na interface metal/solução e, então afetar a cinética de reações eletroquímicas.

4.2. Inibidores à Base de Extratos Naturais

4.2.1. Verdes ou Ecológicos

Nos últimos anos, com a conscientização ambiental, a busca por informações comportamentais, composicionais e funcionais de inibidores de corrosão ecológicos, se tornou uma atividade necessária. Investigações do uso de produtos naturais como inibidores de corrosão têm sido realizadas, principalmente, por suas características não tóxicas e não poluentes.

Assunção et al. (2008) pesquisaram a eficiência do extrato de alho na inibição da corrosão do aço ao carbono em meio aquoso contendo ácido clorídrico (1mol/L), a partir de técnicas eletroquímicas. O estudo mostrou que o extrato de alho obtido por infusão e extração em *soxhlet* apresentou boas propriedades de inibição e que a inibição do processo corrosivo, provavelmente, se deve à presença de espécies fenólicas, sulfuradas, ligninas e taninos.

Já Maciel et al. (2007), avaliaram a eficácia de extratos de espécies de diferentes vegetais (*Croton cajucara Benth* (CC), *Phyllanthus amarus Schum & Thorn.* (PA) e *Anacardium occidentale L.* (AO)) solubilizados em sistema auto-microemulsificante como inibidores de corrosão em aço ao carbono e verificaram que estes inibidores são eficientes na redução da taxa de corrosão.

Quraishi et al. (1999) investigaram alguns compostos a base de extrato naturais, como a *Púnica Granatum*, derivada da casca da romã, a *Momordica Charantia*, do melão de São Caetano e a *Azadirachta Indica*, das folhas de nim como inibidores de incrustações para sistemas de refrigeração. E estes extratos obtiveram excelentes eficiências de inibição quando comparados com ácido hidroxietilidenodifosfônico (HEDP) que é o mais utilizado como inibidor para este fim.

Silva^a et al. (2007) investigaram a eficiência do extrato de mate na dissolução do aço ao carbono ASTM 1010 em meio de cloreto utilizando técnicas eletroquímicas. Estes autores concluíram que o mate apresenta potencial como inibidor, pois as folhas de mate contêm compostos polifenólicos que são responsáveis pela atividade antioxidante da erva e Silva^b et al. (2007) utilizaram extrato de romã para avaliar a eficiência do mesmo como inibidor do processo corrosivo em amostras de aço ao carbono SAE 1010 em meio de cloreto utilizando técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e impedância e concluíram que o extrato de romã apresenta características inibidoras e que quanto mais polifenóis continha o extrato, maior foi o efeito inibidor.

Chaieb et al. (2009) estudaram o efeito de inibição no processo corrosivo em aços quando adicionado limoneno (derivado das frutas cítricas e classificado como

um inibidor verde) em solução ácida de 1 mol/L de HCl. O limoneno reduziu as taxas de corrosão e a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração.

Taninos também vêm sendo estudados como prováveis inibidores do processo corrosivo por sua habilidade em formar complexos estáveis com os produtos de corrosão na superfície metálica. Estes são constituídos por unidades flavonóides e considerados uma linha inovadora de produtos anticorrosivos (Slobodyan et al., 1999). Peres (2009) mostrou que o tanino da acácia negra quando utilizado como inibidor de corrosão é mais efetivo em pH ácido, sendo a eficiência dependente da concentração de tanino. Como o potencial do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo corrosivo em meio aquoso saturado com CO₂ a alta pressão é objeto de estudo nesta tese, no item a seguir serão abordadas as propriedades dos taninos.

5. TANINOS

Um dos produtos da floresta de acácia negra oriundo da casca da acácia é o tanino vegetal. A acácia negra é originária da Austrália e cultivada no Rio Grande do Sul, em larga escala, desde o início do século. O Brasil é responsável por 50 % da produção mundial de extratos vegetais de acácia negra e o estado do Rio Grande do Sul é responsável por 100 % da produção nacional (Decusati, 2007).

Inicialmente, o tanino era utilizado apenas na indústria coureira, após pesquisas e estudos, o tanino passou a ser utilizado como defloculante de concreto, redutor de viscosidade de massas cerâmicas, agente de limpeza química para remoção de óxido de ferro, supressor de oxigênio em caldeiras de tratamento de água, condicionador de lama para perfuração de poços de petróleo, fármacos, cosméticos, entre outros, demonstrando sua diversidade de aplicação (Decusati, 2007).

Os taninos vegetais são compostos polifenólicos naturais classificados em dois grupos. Os hidrolisáveis são ésteres formados por unidades de ácido gálico ou ácido elágico unidos a uma molécula de açúcar (Peres, 2012). Os condensados e/ou catequímicos são polímeros cuja estrutura é formada pela ligação de monômeros de unidades flavan-3-ol, como a catequina ou do flavan-3,4-diol, da leucocianidina, conforme mostrado na Figura 5.1 (Angelo, 2007).

Os taninos condensados são considerados de difícil análise devido à diversidade de estruturas encontradas dentro deste grupo de compostos (Rahim (2005). O tanino vegetal da acácia negra é classificado como um tanino condensado. Sabe-se também que o tanino vegetal de acácia negra possui propriedades antioxidantes, devido à presença de compostos polifenólicos

(flavonóides) em sua molécula, o que propicia uma direção de estudo para o desenvolvimento de formulações de inibidores de corrosão (Peres, 2012).

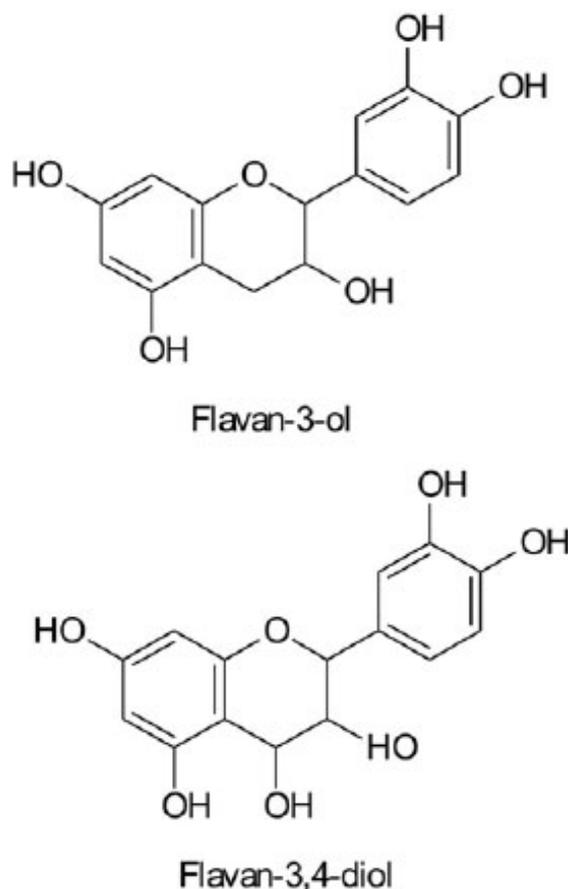


Figura 5.1. Estrutura química de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Fonte: Angelo (2007)

Segundo Rahim et al. (2008), o uso de taninos como anticorrosivos tem sido discutido desde 1936. Contudo, Lahodny-Šarc et al. (2002) relatam que a utilização de tanino como inibidor do processo de corrosão em aço ao carbono ainda possui opiniões contraditórias e explicações diferentes em relação ao seu mecanismo de ação, devido à diversidade de materiais utilizados nos diferentes estudos. Martinez et al. (2003) descrevem que para o conhecimento da ação do tanino como inibidor do processo corrosivo não basta apenas conhecer seu comportamento eletroquímico, cinético ou termodinâmico. Precisa-se conhecer a estrutura molecular do tanino.

Segundo Lahodny-Šarc et al. (2002) e Peres (2012), mostraram que taninos em soluções aquosas formam complexos insolúveis com facilidade em se

polimerizar na superfície metálica formando uma monocamada protetora que pode atuar como barreira de proteção em determinadas condições. Esta camada é resultado da reação entre o óxido de ferro e o tanino, formando complexos de ferrotanatos insolúveis. Taninos também são considerados conversores de óxido de ferro, pois convertem o óxido de ferro ativo em compostos que são mais estáveis e resistentes à corrosão (Rahim et al., 2008). A eficiência de inibição do tanino pode ser qualitativamente relacionada com a quantidade de inibidor adsorvido sobre a superfície do metal. A adsorção de inibidores é regulada pela carga residual sobre a superfície do metal, pela natureza e estrutura química do inibidor (Rahim, 2005).

Rahim et al. (2008) observaram uma reação rápida entre ferro oxidado e tanino e os produtos de corrosão formados foram convertidos em uma camada de revestimento de coloração preto-azulada (*blue-black*). A transformação dos óxidos em uma camada de filme preto-azulado foi atribuída à interação de porções polifenólicas do tanino com óxidos de ferro e oxihidróxidos, formando como produto principal os tanatos-férricos ou ferrotanatos. Neste mesmo estudo, Rahim et al. (2008) descrevem que os tanatos-férricos de cor preto-azulados são estruturas amorfas altamente insolúveis que atuam como uma barreira na superfície do metal.

Jaén et al. (1999) observaram que os complexos de tanatos-ferrosos são formados por reações dos produtos de corrosão do ferro/aço com as soluções dos compostos polifenólicos derivados de diferentes extratos. Há uma imediata quelatação dos íons de Fe^{3+} com os grupos OH nas posições orto da molécula do tanino. A formação dos complexos de tanatos-ferrosos ocorreu quando o tanino foi adicionado em soluções ácidas, mesmo sendo estes complexos facilmente oxidados em presença de oxigênio.

Em outro estudo sobre tanino extraídos da castanha, mimosa e quebracho, Jaén et al. (2009), descrevem que o tanato-férrico, preto-azulado, é altamente insolúvel, confere proteção contra a corrosão e que sua estrutura é dependente do pH da solução. Jaén et al. (2009), também relatam que uma das características importantes dos taninos é a sua capacidade em complexar os íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}) por meio da fração de polifenóis.

Segundo Gust et al. (1994), quando íons de Fe^{3+} reagem com o grupo OH na posição orto de moléculas polifenólicas se formam complexos coloridos. Segundo estes mesmos autores, esta reação é capaz de proteger a superfície do aço quando o tanino é utilizado como agente. Um estudo citado por estes autores indica que o catecol presente na molécula de tanino forma monocomplexos de FeL (onde L é o catecol) na presença de O_2 em soluções ácidas, conforme Figura 5.2 (a). Em soluções com pH entre 4 e 6 há a formação de bicomplexos (FeL_2^-), mostrados na Figura 5.2 (b) e para pH maiores que 7, tricomplexos (FeL_3^{3-}).

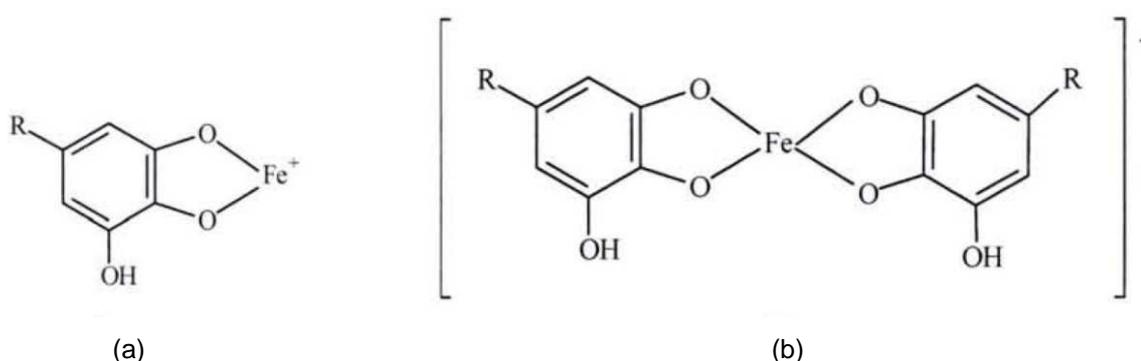


Figura 5.2. Ferrotanatos com (a) monocomplexos e (b) bicomplexos. Fonte: Rahim (2005)

Também, segundo Gust et al. (1994), os monocomplexos formados possuem baixa solubilidade em água e aumentam a resistência à corrosão dos filmes de produtos de corrosão. Também descrevem que os compostos que continham ferro e estavam presentes nos filmes de produtos de corrosão eram originais do óxido de ferro e foram convertidos em: ferrotanatos, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ferrotanatos parcialmente oxidados e em produtos da oxidação do tanino e que esta conversão só ocorreu pela presença do tanino na solução.

Martinez et al. (1999) também propuseram que as propriedades de inibição do tanino resultam da reação da parte polifenólica da molécula do tanino com íons férricos. Desta interação há a formação de uma rede altamente reticulada (*cross-linked*) de segmentos de ferrotanatos que se fixam na superfície do aço ou na camada de óxido de ferro, formando um filme de ferrotanatos que possuem características protetoras. Contudo, a propriedade anticorrosiva dos taninos é afetada pela presença excessiva de íons e de produtos de corrosão na superfície do

metal. Martinez et al. (1999) também observaram que a propriedade anticorrosiva do tanino é dependente do pH, do oxigênio no meio e do tempo de reação.

Segundo Nga et al. (2011), na corrosão do aço, inicialmente, ocorre a oxidação do Fe em Fe^{2+} . Em seguida o Fe^{2+} é oxidado em Fe^{3+} , devido ao oxigênio, formando FeOOH . Quando o metal está em contato com FeOOH nos poros da camada de óxido de ferro, FeOOH reduzem-se a íons de Fe^{2+} . Óxidos de Fe^{3+} são facilmente formados pela reoxidação dos compostos de Fe^{2+} . Na presença de taninos, uma camada de revestimento preta-azulada é formada. Isto porque, o óxido de ferro reage rapidamente e forma partes não-polifenólicas da molécula de tanino com os íons de ferro, formando uma rede altamente reticulada de ferrotanatos.

Também segundo estes autores, taninos transformam o óxido de ferro em compostos mais estáveis e resistentes à corrosão. Os componentes do óxido de ferro formam uma mistura de mono e bicomplexos com o tanino, em solução aquosa. O tanato-férrico formado, que aparece de cor azul escura, é altamente insolúvel e atua como uma barreira protetora na superfície do metal.

Rahim et. al. (2008) relatam a formação dos complexos de ferrotanatos por um mecanismo muito similar ao relatado por Nga et al. (2011). Quando se inicia o processo corrosivo no aço, o Fe se oxida em Fe^{2+} , após ocorre a oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} pela presença de oxigênio, formando o FeOOH . O Fe^{3+} em equilíbrio com FeOOH é reduzido para íons de Fe^{2+} quando em contato com o metal nos poros da camada oxidada. Estes compostos de Fe^{2+} podem ser reoxidados em óxidos de ferro (III). Este mecanismo cíclico se torna mais pronunciado durante ciclos de secagem e imersão (*wet-dry*).

Yahya et al. (2008) analisaram por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) os precipitados formados na superfície do aço após imersão do mesmo em solução de 10 mL contendo 5 g/L de tanino do mangue para diferentes tempos de imersão. As amostras haviam sido pré-corroídas em solução de NaCl.

No espectro de FTIR da Figura 5.3a os picos 1021 cm^{-1} , 889 cm^{-1} e 744 cm^{-1} indicam a presença de lepidrococita, sendo o pico 1021 cm^{-1} mais intenso e considerado a principal banda de lepidrococita e utilizado como referência. O pico 472 cm^{-1} refere-se a magnetita. Nas amostras imersas em tanino do mangue houve dissolução da lepidrococita após uma semana de imersão e formação de uma nova fase. A formação de tanatos-férricos foi evidente com a presença dos picos 1443 cm^{-1} e 1384 cm^{-1} (Figura 5.3).

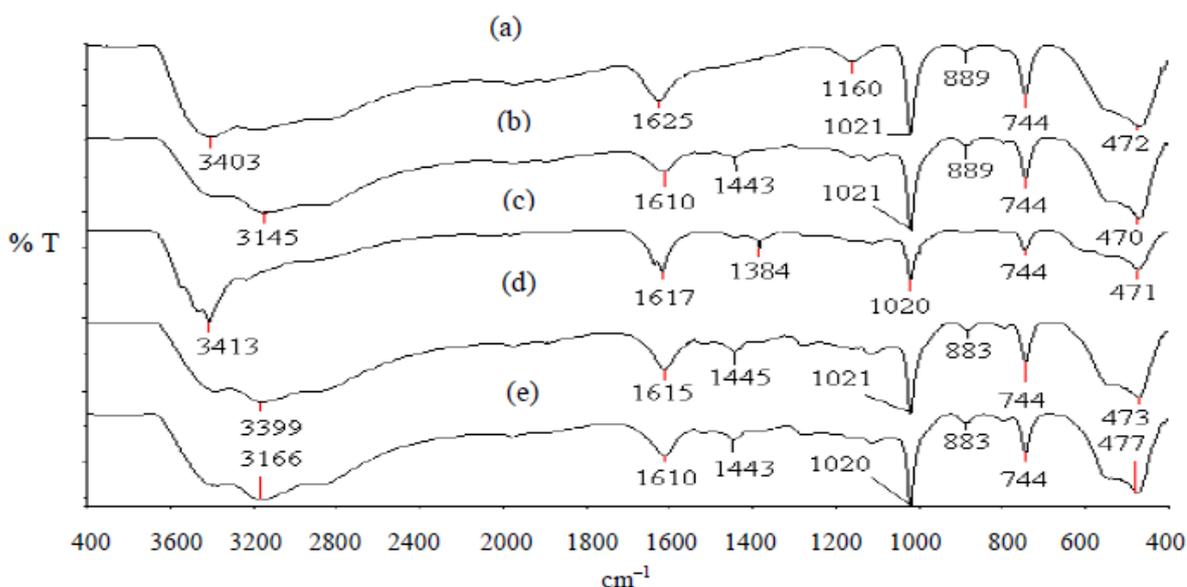


Figura 5.3. Espectro FTIR de (a) precipitado de óxido de ferro não tratado e precipitados imersos em tanino do mangue após (b) 24 h, (c) 168 h, (d) 336 h e (e) 720 dias. Fonte: Yahya et al. (2008).

Rahim et al. (2007) também usaram a técnica de FTIR para caracterizar o tanino do mangue bem como ferrotanatos sintetizados a pH 4. O espectro do tanino, Figura 5.4 (a), mostra uma banda larga de absorção entre 3700 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} referente ao grupo hidroxila. Os três picos, 1600 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} são característicos de compostos aromáticos. Vários picos entre $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ e menores picos entre 1000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , correspondem a anéis de benzeno. A redução na intensidade do pico a cerca de 3300 cm^{-1} designa a redução de grupos livres de OH, uma vez que é a proximidade dos grupos hidroxilas nos anéis aromáticos que permite aos taninos quelar os íons de ferro (Figura 5.4 (b)).

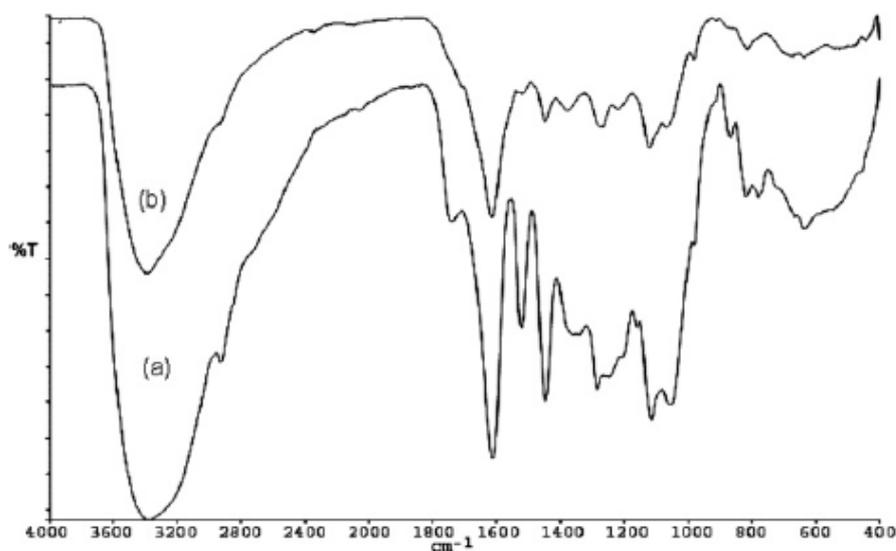
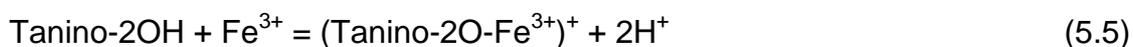
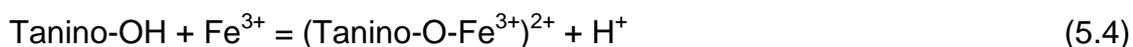
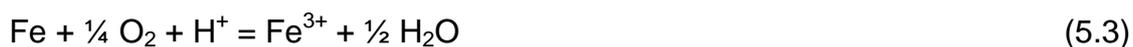
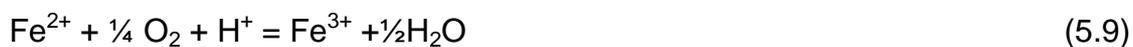
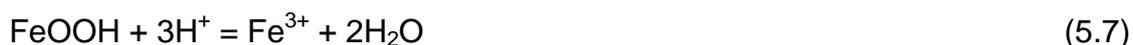


Figura 5.4. Espectro FTIR do (a) tanino do mangue e (b) ferrotanatos sintetizados a pH4. Fonte: Rahim (2007).

O mecanismo de reação do tanino com o óxido de ferro envolve três etapas, segundo apud. Rahim (2005), Yahya (2008): (a) adsorção do tanino na superfície oxidada; (b) complexação de íons ferrosos/férricos ou a complexação de hidróxidos/óxidos de ferro da superfície, seguida de dissolução e (c) readsorção parcial ou completa dos complexos de ferrotanatos à superfície do metal. O seguinte mecanismo de inibição da corrosão foi proposto quando formulada reação de *primer* com tanino de *pinus* com pH 3,2, segundo Reações (5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, e 5.6) (Rahim, 2005):



Os íons férricos formados nas Reações (5.7) e (5.8), por sua vez reagem com os taninos das Reações (5.4) e (5.5). Foi observado que os ferrotanatos formados possuíam características de inibidores de corrosão e a presença destes acidificou a reação, fazendo a reação ser de autocatálise com a superfície limpa ou oxidada. Em presença de óxidos na superfície do aço o tanino reage com os íons ferrosos ou íons férricos de acordo com as seguintes reações:



Para Rahim (2005), ocorre uma reação rápida entre o óxido de ferro e o tanino, sendo a complexação das moléculas polifenólicas do tanino em óxidos de ferro e oxihidróxidos de ferro responsável pela transformação do óxido de ferro em um filme preto-azulado. Observou também que outros produtos foram formados, no entanto, os ferrotanatos, que são amorfos, foram citados como os principais produtos de corrosão.

Não há um consenso na literatura em relação às alterações sofridas pela camada de óxido de ferro com a aplicação de taninos. Mas, acredita-se que o óxido de ferro é transformado também em magnetita (Fe_3O_4) (Rahim, 2005). Em seus estudos, Rahim et al. (2008) e Rahim (2005), observaram que uma solução com tanino da mimosa foi capaz de reduzir os íons férricos em íons ferrosos formando tanatos-ferrosos, o que proporcionou a formação de magnetita pela seguinte reação, onde R é a molécula de tanino:

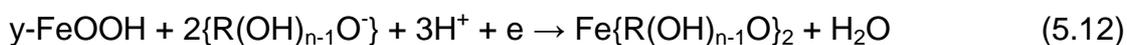


Esta reação foi considerada como tendo ocorrido após a solução ter sido seca. Acredita-se também que os tanatos-ferrosos, já existiam no interior do óxido

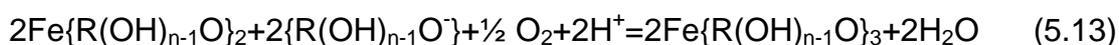
de ferro ou então que o tanino tenha se reduzido diretamente a lepidocrocita (γ -FeOOH):



O tanino formou um radical e, então foi convertido em produtos de oxidação desconhecidos. Não ficou evidente a transformação do tanino em magnetita, portanto acredita-se que o tanino dissolveu a γ -FeOOH e precipitou tanatos-férricos. Foi proposto que lepidocrocita, inicialmente, sofre redução com a formação dos complexos ferrosos, em que R(OH)_n designa a molécula de tanino:



No entanto, com o passar do tempo e presença de ar, o complexo ferroso é oxidado, precipitando um complexo férrico insolúvel:



Rahim et al. (2008) sugerem que os produtos de corrosão estejam dispostos na superfície metálica, principalmente, em duas camadas: uma camada fina, relativamente compacta mais interna e próxima da superfície do aço, formada, principalmente por magnetita e a segunda camada menos compacta mais externa, formada principalmente por lepidocrocita. Neste mesmo estudo, com o uso de tanino do mangue houve reação entre o tanino e as fases do ferro, formando ferrotanatos, principalmente na camada exterior e em menor grau na camada interna. Portanto, a camada formada por magnetita é pouco afetada pela adição de tanino, pois a transformação da magnetita é menor na presença de tanino. A transformação inicial da lepidocrocita aumentou a impermeabilidade da camada externa, formando uma nova barreira de proteção contra o processo corrosivo.

Também foi observada pouca aderência dos ferrotanatos na superfície metálica, indicando uma adsorção física. A conclusão para este estudo foi que o tanino derivado do mangue pode interagir de três formas com os íons de Fe.

Primeiro, o tanino pode formar complexos com íons de Fe^{2+} para formar tanatos-ferrosos que, por sua vez, são oxidados em tanatos-férricos em presença de oxigênio. Posteriormente, o tanino pode reagir diretamente com os íons de Fe^{3+} formando tanatos-férricos. E, finalmente, devido à capacidade de redução do tanino, os óxidos de Fe^{3+} podem ser reduzidos a íons Fe^{2+} que podem formar complexos com o tanino para formar tanatos-ferrosos (Rahim et al., 2008).

Segundo Nga et al. (2011), em presença de oxigênio e água ocorre corrosão do ferro e, conseqüentemente há a formação do óxido de ferro, geralmente formando óxidos de ferro (III) hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e óxido-hidróxido de ferro (III) [$\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Essa camada de óxido na superfície metálica, ao invés de formar uma camada protetora, propicia a corrosão, já que esta é porosa e permeável ao oxigênio e à umidade do ar. Com isso, esses autores investigaram a ação do tanino como inibidor, uma vez que soluções de tanino agem como soluções químicas que transformam a camada porosa e permeável em um revestimento que impede a oxidação de ferro.

Em seu experimento, Nga et al. (2011), utilizando-se de pregos e imergindo-os em solução com ácido tânico (tanino) observou a formação do complexo de ferrotanatos com o óxido de ferro na superfície dos pregos. No entanto, quando os pregos foram retirados e secos por uma suave agitação e pressionados contra um papel de seda, o revestimento da superfície dos pregos não estava aderido com firmeza e foi facilmente removido, perdendo sua função protetora. Concluíram, então que o ácido tânico só forma complexos com o óxido de ferro na camada mais externa que está aderida na superfície, não havendo formação dos complexos em camadas mais profundas.

Lahodny-Šarc et al. (2002) relatam que, em soluções aquosas, o tanino estimula a dissolução do ferro, formando um complexo solúvel. Relatam também que a liberação de hidrogênio aumenta a acidificação na região próxima à superfície do aço, formando íons de Fe^{2+} e esta formação se torna autocatalítica. Também descrevem que na presença de oxigênio os tanatos de Fe^{2+} são oxidados em Fe^{3+} e estes são facilmente reconhecidos devido a sua coloração azul escura. Tanatos de

Fe^{3+} também são solúveis em meio ácido e formam uma camada na superfície do metal.

Martinez (2002) realizou alguns experimentos para mensurar as taxas de corrosão de aço baixo carbono em presença de tanino da mimosa em meio com ácido sulfúrico. Nesta investigação foi relatado que é de muito interesse a utilização de tanino como inibidor de corrosão em meio ácido, uma vez que estes não são caros e são ecologicamente aceitáveis e que o tanino atua de maneira diferente quando adicionado em soluções ácidas e em soluções neutras. Em soluções ácidas, o tanino age como inibidor do processo corrosivo na superfície do aço nu e, em soluções neutras, atua como inibidor quando já há óxido de ferro na superfície do aço, pois quando em contato com a superfície do aço nu são considerados aceleradores do processo corrosivo.

Os valores de parâmetros termodinâmicos fundamentais para os processos de adsorção e de dissolução no sistema corrosão investigados mostram no trabalho de Martinez (2002) a influência da formação dos tanatos-férricos no processo de inibição e este autor concluiu que a inibição do processo corrosivo em aço baixo carbono quando adicionado tanino da mimosa para $\text{pH} < 3$ se dá, provavelmente, por adsorção química das moléculas de tanino e para $\text{pH} \geq 3$, o tanato-férrico é formado e a inibição, provavelmente, acontece à fisissorção do tanato-férrico na superfície do aço. Em $\text{pH} = 1$ houve indicação de fisissorção do tanato-férrico de coloração azul-escuro (*blue-black*) e houve adsorção fraca na superfície do metal. Duas razões para esta adsorção fraca foram levantadas, a primeira é que tanatos-férricos são espécies carregadas e forças de repulsão influenciam no processo de adsorção. A segunda é que os tanatos-férricos em $\text{pH} 3$ são constituídos, na sua maioria, de monoquelatos catiônicos. E cátions não adsorvem facilmente na superfície do aço em soluções de ácido sulfúrico.

Martinez et al. (1999), utilizando-se da técnica de espectroscopia observaram que para pH entre 4,03 e 5,07, a solução contendo ferro e tanino da mimosa tinha tonalidade violeta. Quando foi adicionado NaOH na solução a tonalidade passou para um vermelho-violeta e com o passar do tempo para vermelho. A cor da solução

com pH 3,04 era um azul levemente acinzentado. A solução padrão de ferro com pH 2,08, desbota em poucos segundos com a adição do tanino da mimosa, deixando a solução com coloração âmbar, cor original deste tanino. Esta técnica só confirmou que uma das características dos complexos de tanantes são suas colorações e que estas dependem do pH do meio.

Estudos de Rahim et al. (2008) mostraram que o tanino vegetal atuou como inibidor do processo de corrosão em aço em meio ácido ou próximo ao neutro. Neste mesmo trabalho foram realizados estudos eletroquímicos em aços ao carbono em solução de 0,5 M de HCl contendo tanino de mangue em concentrações de 1 g/L a 6 g/L e observaram mudanças nas curvas de polarização catódica para valores mais baixos de densidade de corrente com o aumento da concentração de inibidor, classificando o tanino do mangue como inibidor catódico. Segundo Rahim et al. (2007), o aumento da concentração de tanino possibilita que mais moléculas de tanino sejam adsorvidas na superfície do metal, melhorando a uniformidade do recobrimento da superfície e diminuindo a taxa de reação catódica de redução de hidrogênio.

Para o meio ácido Rahim et al. (2008) obtiveram valores maiores do que 80 % de eficiência para concentrações de 3 g/L e 6 g/L do tanino de mangue como inibidor. Estes autores acreditam que a inibição ocorreu por quimissorção dos monômeros flavonóides e por não terem sido formados depósitos sobre a superfície metálica. Também neste trabalho foi testada a eficiência do tanino de mimosa, de quebracho e de castanha portuguesa para diferentes pH. A eficiência dos taninos como inibidores foi reduzida com o aumento do pH. Todos obtiveram eficiências maiores do que 80 % para pH 0 e pH 0,5. Para pH 4, o tanino de mimosa obteve superioridade de desempenho em termos de inibição da corrosão em relação aos demais.

Para soluções quase neutras também houve inibição da corrosão. O resultado do processo corrosivo foi a formação de um filme de produtos de corrosão moderadamente solúvel constituídos de óxidos, hidróxidos e sais. Nestes casos, o inibidor atuou na superfície já recoberta com óxido, aumentando ou mantendo as

características de proteção deste óxido. O deslocamento de moléculas de água pré-adsorvidas por moléculas de inibidor de adsorção geralmente pode ser considerado como o passo fundamental da inibição (Rahim et al., 2008).

Martinez et al. (2001) investigaram os mecanismos de inibição do tanino da mimosa para o aço baixo carbono em soluções de ácido sulfúrico com concentrações que variaram de 10^{-5} mg/L a 10^{-1} mg/L, para pH de 1 a 3. Os resultados prévios indicaram que a adição do tanino da mimosa induziu uma diminuição das curvas catódicas e anódicas para todos os valores de pH, mas não foram observadas melhoras efetivas no potencial de corrosão. Outro resultado obtido neste estudo foi o aumento da eficiência de proteção do tanino com o aumento da concentração do mesmo e a diminuição da proteção com o aumento do pH segundo cálculos realizados por análises gravimétricas. Nas análises gravimétricas não foi observado formação de filme de produtos de corrosão na superfície da amostra para pH 1 e 2. Em pH 3 formou-se uma camada não contínua, pouco aderente e de coloração preta-azulada de ferrotanatos.

Peres et al. (2009) e Peres (2010) avaliaram o efeito inibidor do tanino da acácia negra na corrosão do aço ao carbono em meio de sulfato de sódio e pH 6. A partir de ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura, concluíram que a adição de 2 g/L do tanino conferiu um aumento na resistência de polarização do metal.

Jáen et al. (1999) pesquisaram a viabilidade da aplicação de extratos de plantas panamenhas como inibidores de corrosão atmosférica, uma vez que estes extratos continham compostos orgânicos, um deles, o tanino. Para tanto, foram realizadas análises usando espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e, a partir dos resultados foi sugerido que havia formação de mono e bicomplexos quando o aço foi exposto a soluções aquosas. Também foi observado que as reações com a presença dos extratos formaram como produtos de corrosão óxidos e/ou oxihidróxidos, logo foi inferido que os extratos com a presença de tanino inibiram a formação da lepidocrocita, da

goetita e de outros produtos de corrosão mais comuns, havendo também a formação de compostos de quelatos de ferro insolúveis.

Iglesias et al. (2001) estudaram a reação entre o ácido tânico (forma comercial do tanino) e o ferro usando as técnicas de espectroscopia de infravermelho e Mössbauer, a fim de investigar como ocorreu a interação do tanino com o aço no processo de corrosão e identificar as fases formadas. Observaram a formação abundante de precipitados, complexos de ferrotanatos, preto-azulados (*blue-black*) e estes ferrotanatos eram amorfos e insolúveis. As análises de espectroscopia de Mössbauer mostraram a formação, inicialmente, de monocomplexos de ferrotanatos, no entanto, com o decorrer do tempo houve formação de bicomplexos de ferrotanatos. Neste mesmo estudo, foi proposto que íons de Fe(II), formados durante a dissolução anódica do ferro, se oxidam em íons de Fe(III) e/ou reagem com os monocomplexos. Os íons de Fe(III) formam monocomplexos facilmente e estes possuem baixa solubilidade em água. Estes autores concluíram que, devido à baixa solubilidade destes complexos, quando estes estão aderidos na superfície metálica, atuam como uma barreira para a difusão de oxigênio e, portanto, podem atuar como bons passivadores do aço ou como inibidores das reações parciais catódicas.

Rahim et al. (2007) investigaram os monômeros de flavonóides que constituem o tanino do mangue em solução aerada de HCl por método eletroquímico. Neste estudo observaram que os monômeros são inibidores catódicos em meio ácido e que a eficiência é dependente da concentração de tanino. Também relatam que para pH 0 e pH 0,5 não foram observados depósitos de produtos na superfície metálica, porém, para pH 2 e pH 4 foi observado um filme com coloração preto-azulado típico de tanatos-férricos em presença de oxigênio. Nestas condições, a partir de análises eletroquímicas, observou-se um baixo comportamento protetivo do tanino do mangue, mesmo que muitos autores já tivessem afirmado a efetividade de proteção dos depósitos de tanatos-férricos.

Rahim (2005), ao tentar estabelecer a correlação entre a formação do tanato-férrico e a baixa eficiência de inibição observada para pH elevado a partir de estudos

eletroquímicos, avaliou os produtos de corrosão formados no aço pré-corroído em presença de tanino. A Figura 5.5 apresenta as micrografias das superfícies oxidadas antes e depois da imersão na solução de tanino do mangue para pH 4. Na Figura 5.5 (a) é observada uma estrutura de coral basicamente em forma de flores pontiagudas (*flower-like flakes*), antes da adição de tanino. Após a adição de tanino, Figura 5.5 (b), esta estrutura desapareceu e foi substituída por uma camada grossa com fissuras de formas irregulares, mais arredondadas do que angulares, de coloração preta-azulada, típica de tanatos-férricos e as bordas pareciam levantar da superfície, indicando a falta de adesão.

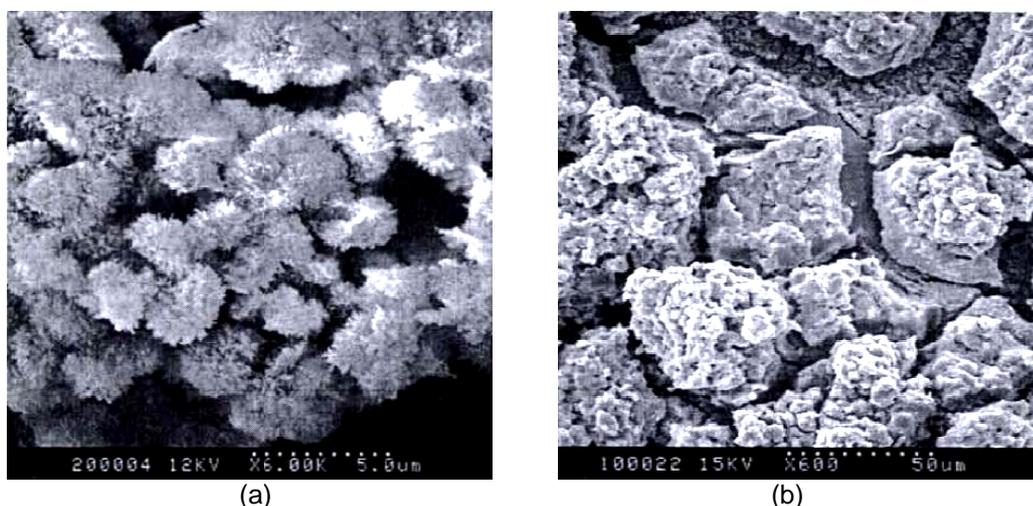


Figura 5.5. Imagens de MEV da superfície do aço pré-corroído. (a) antes da imersão na solução de tanino e (b) depois da imersão na solução de tanino do mangue. Fonte: Rahim (2005).

Na pesquisa de Hahya et al. (2008) é relatado que o resultado da corrosão atmosférica, muitas vezes, é a formação de goetita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), akagonita (β -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e maguemita (γ - Fe_2O_3) e que taninos possuem influência nas propriedades anticorrosivas do aço. Neste estudo foi usado tanino da mimosa, entre outros.

Yahya et al. (2008) adotaram dois tipos diferentes de preparação de amostra para estudar as transformações de fase do óxido de ferro (ferrugem) em presença de diferentes taninos. Uma delas, consistia em pré-corroer as amostras de aço em 3,5 % de NaCl com imersões alternadas durante 49 dias. Depois deste período, as amostras oxidadas (pó e chapas) eram imersas em 10 mL de solução com 5 g/L de tanino da mimosa. Na imagem de MEV, Figura 5.6, é possível observar a formação

de um filme de camada grossa com fissuras irregulares, típicas de ferrotanatos, na superfície da chapa de aço imersa em uma solução de 5 g/L de tanino da mimosa.

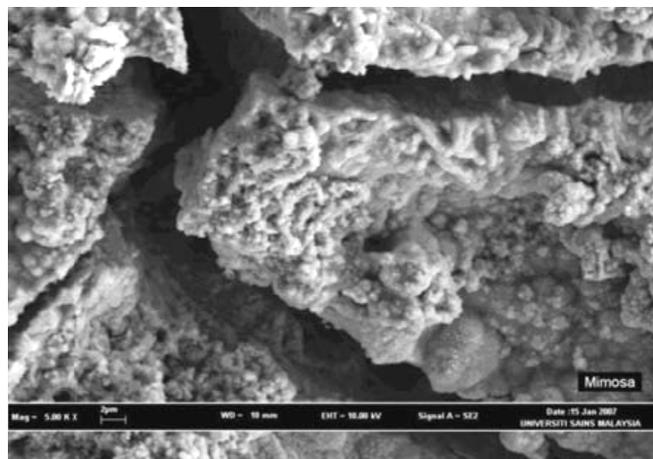


Figura 5.6. Micrografia da superfície da chapa de aço imersa em 5 g/L de tanino da mimosa. Fonte: Yahya (2008).

Outra maneira de utilizar o tanino como proteção contra a corrosão é em formulações de *primers*. Iglesias et al. (2001) relatam que formulações de *primers* com adição de tanino possuem melhor desempenho do que as tintas anticorrosivas para aços, com a vantagem de serem ambientalmente corretos. No entanto, este é um processo ainda em discussão.

Matamala et al. (2000) utilizaram extrato de tanino de *pinus* (*Chilean radiata pine*) e da acácia negra brasileira como *primers* em aço AISI 1010 e concluiu que o tanino de pinos é mais reativo, possui melhor adesão à superfície metálica e melhor inibição do processo corrosivo do que o tanino da acácia. Além de prolongar em mais de 50 % a duração das pinturas em superfícies metálicas, quando estas eram tratadas previamente com *primer* formulado com tanino de *pinus*. Estudos de *primers* realizados a partir do tanino do *pinus* e da acácia demonstram que há uma melhora na resistência à corrosão do aço, quando avaliado em ensaios em câmara de nevoa salina e por medidas eletroquímicas em solução de 3,5 % de NaCl. As propriedades de inibição do processo corrosivo pela adição de tanino de *pinus* foram melhores do que do extrato da acácia negra (Matamala et al., 2000).

Matamala et al. (1994) compararam diferentes anticorrosivos aplicados em aço AISI 1010. As placas de aço, previamente tratadas com *primer* de tanino de

pinus foram pintadas com três tipos de pintura, alquídica, vinílica e epóxi. Os resultados indicaram que o tanino de *pinus* melhorou as propriedades anticorrosivas e a aderência das tintas.

Contudo, não há relatos na literatura de utilização do tanino vegetal como inibidor do processo corrosivo à alta pressão e à alta temperatura em presença de água saturada com CO₂ em condições supercríticas. Portanto, neste trabalho se investiga se a adição de tanino vegetal da acácia negra nestas condições também possui características inibidoras do processo corrosivo em aço ao carbono.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos materiais e métodos utilizados neste trabalho. Os experimentos de indução da corrosão a alta temperatura e a alta pressão foram realizados no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), a fim de avaliar a possibilidade da utilização de tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo corrosivo em aço ao carbono em meios ricos em CO₂.

6.1. Composição química e microestrutura do aço utilizado

O aço ao carbono SAE 1010 foi utilizado neste trabalho, uma vez que a maioria dos aços utilizados para exploração e transporte na indústria de petróleo e gás são aços ao carbono com baixo teor de carbono ($\leq 0,3\%$ C). A composição química do aço SAE 1010, determinada por espectroscopia de emissão óptica, usando equipamento SPECTROMAXx da AMETEK *Materials Analysis Division*®, é apresentada na Tabela 6.1. As amostras do aço foram obtidas de barras trefiladas.

Tabela 6.1. Composição química do aço SAE 1010.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Co	Cu	Fe
0,118	0,01	0,52	0,012	0,009	0,01	0,01	0,052	0,003	0,009	99,21

Para obter informações sobre a microestrutura do aço foi realizada microscopia óptica. Para tal, a amostra de aço foi embutida em baquelite, lixada em lixas d'água (220, 320, 400, 600 e 1200) e polida em politriz com alumina de 1 μm . Após, foi realizado um ataque químico com reativo nital (1 % de ácido nítrico e álcool etílico) para revelação da microestrutura. Na Figura 6.1 é apresentada a microestrutura do aço SAE 1010, obtida em microscópio óptico Olympus® PMG3 do

Laboratório de Materiais da PUCRS (LAMAT), podendo-se observar a estrutura ferrítica-perlítica e o encruamento (seção longitudinal) decorrente do processo de trefilação utilizado na fabricação das barras.

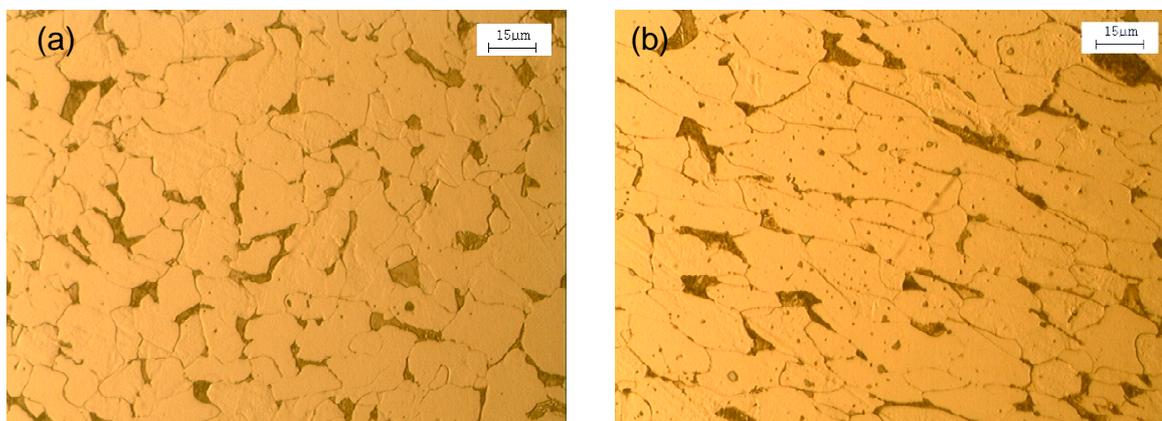


Figura 6.1. Imagem da microestrutura aço SAE 1010 (a) seção transversal e (b) seção longitudinal. Fonte: o autor.

6.2. Morfologia e composição elementar do tanino vegetal da acácia negra

As amostras de tanino vegetal da acácia negra (*Acacia mearnsii*), na forma de pó, foram fornecidas pela empresa Tanac S.A. (Montenegro-Brasil). A análise morfológica do tanino da acácia negra foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 6.2 (a), que mostra partículas com relativa uniformidade dimensional.

A composição elementar do tanino vegetal da acácia negra, identificada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Figura 6.2 (b), apresenta picos característicos de carbono, oxigênio, magnésio, potássio e cloro. O ouro presente é referente à metalização. Sabe-se que o extrato aquoso da casca da acácia negra na forma de pó contém um teor acima de 70% de taninos (polifenóis), de 15 % a 20 % de carboidratos, de 4,5 % a 6,5 % de água e menos do que 5 % de proteínas e compostos inorgânicos (Venter et al., 2012).

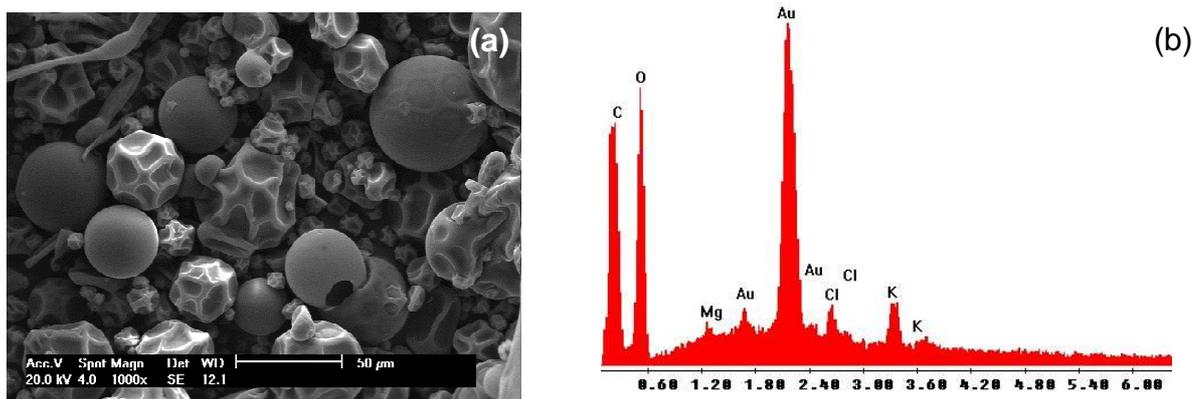


Figura 6.2. Imagem de MEV da amostra de tanino (a) e (b) espectro de EDS para amostra de tanino. Fonte: o autor.

6.3. Preparação das amostras de aço e das soluções de tanino para os testes de corrosão

Para a realização dos experimentos de corrosão foram utilizadas amostras prismáticas de aço ao carbono SAE 1010. Os corpos de prova foram usinados nas dimensões de (10 x 10 x 19) mm. Os mesmos foram lixados em todas suas faces com lixas d'água de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200). Após o lixamento, as amostras foram limpas em água destilada e imersas em banho de ultrassom com acetona durante 5 minutos. Para todas as pesagens, foi utilizada balança analítica Shimadzu Auy 220, com precisão de 0,0001 g.

As soluções aquosas de tanino vegetal da acácia negra, com diferentes concentrações, foram preparadas por adição do pó de tanino em 250 mL de água destilada. A mistura do tanino à água foi realizada com o uso de um agitador magnético por um tempo aproximado de 10 min. Para que se pudesse conhecer a concentração mais adequada a ser utilizada, bem como para se avaliar a potencialidade do tanino como inibidor de corrosão para este ambiente foram testadas diferentes concentrações. Foram utilizadas as seguintes concentrações de tanino: 1,5 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 6 g/L e 12 g/L.

Utilizaram-se como referências para estipular as concentrações de tanino as concentrações usadas nos trabalhos de Peres (2010) e Rahim e Kassim (2008). Peres (2010) avaliou as propriedades anticorrosivas do tanino vegetal da acácia negra para o aço SAE 1010, fornecido pela mesma empresa, Tanac, em diferentes

tipos de eletrólitos, com diferentes valores de pH e com soluções de tanino na faixa de concentração de (0,1 – 2) g/L. Em seus estudos eletroquímicos em aço ao carbono, Rahim e Kassim (2008) adicionaram tanino do mangue (*mangrove* – tanino condensado) de 1 g/L a 6 g/L em 0,5 M de HCl e obteve eficiências maiores do que 80 % para concentrações entre (3 - 6) g/L.

6.4. Ensaios de corrosão do aço ao carbono na presença de água saturada com CO₂ a alta pressão

Os ensaios de corrosão em presença de água saturada com CO₂, com e sem adição de tanino vegetal da acácia negra foram realizados em condições estáticas a alta temperatura (70 °C) e a alta pressão (15 MPa) que são condições que podem ser encontradas na exploração e transporte de CO₂. O modelo de Duan baseado nas equações de estado para um sistema binário de H₂O-CO₂, considerando o sistema saturado de CO₂ foi utilizado para calcular a solubilidade de CO₂, a qual é de, aproximadamente, 1,103 mol/kg (Duan, 2013).

O reator da marca Parr utilizado para induzir a corrosão à alta pressão e alta temperatura é confeccionado em aço inoxidável e tem a capacidade de operar com pressões de até 20 MPa e temperaturas de até 350 °C, com volume máximo de 600 mL (Figura 6.3). O sistema de aquecimento é resistivo e possui variação máxima de temperatura de ±1 °C. O reator possui um sistema de circulação de gases que permite a desoxigenação das soluções empregadas previamente aos ensaios de corrosão na presença de CO₂ em condições supercríticas (o CO₂ encontra-se em condições supercríticas acima de 7,38 MPa e 31,1°C).

Os corpos de prova foram expostos a diferentes meios corrosivos sem oxigênio (meio desaerado) e com oxigênio (meio aerado). Para o meio desaerado foi realizada a desoxigenação da solução com a passagem de nitrogênio durante 2 h e para a subsequente remoção do nitrogênio foi borbulhado CO₂ por um período de 1 h.

Para ambos os meios, o reator foi pressurizado a temperatura ambiente com CO₂ líquido de 99,9% de pureza (Air Products) com o uso de uma bomba de alta

pressão da marca Thar, modelo P-50. Também para os dois meios houve a presença de água saturada com CO_2 no interior do reator com composição de $X_{\text{H}_2\text{O}}$: 0,0108 e X_{CO_2} : 0,9892 em termos de fração molar (calculadas pelo modelo termodinâmico de Duan, 2013 para $P= 15 \text{ MPa}$ e $T= 70 \text{ }^\circ\text{C}$). O modelo de Duan também foi utilizado para calcular o pH de equilíbrio, o qual é, aproximadamente, 3,0 nas condições de pressão e temperatura utilizadas neste trabalho ($P= 15 \text{ MPa}$, $T= 70 \text{ }^\circ\text{C}$).



Figura 6.3. Reator Parr utilizado para realização dos ensaios de corrosão a alta pressão. Fonte: o autor.

Os corpos de prova de aço foram expostos ao meio corrosivo por períodos de 168 h (07 dias) para as concentrações de tanino de 1,5 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 6 g/L e 12 g/L. Para as concentrações 1,5 g/L, 6 g/L e 12 g/L também foram realizados experimentos de 360 h (15 dias) e de 2160 h (90 dias) para verificar-se a influência do tempo na ação inibitória do tanino.

Também foi realizado um experimento com pH entre 1 e 2 ($1 < \text{pH} < 2$), aproximadamente, pois segundo Martinez e Stem (2001), a formação de monoquelatos de ferrotanatos começa em pH 1 e alcança seu máximo em pH 3. Quando a concentração de tanino da mimosa é maior que a concentração de íons de Fe^{3+} , todos os íons férricos estarão presentes na forma de monoquelatos de

ferrotanatos. Para tanto, acidificou-se o meio com 0,2 mL de HCl para a concentração de 6 g/L com duração de 168 h. Optou-se por esta concentração de tanino para realizar o experimento com pH mais baixo, pois correspondeu ao menor valor de taxa de corrosão por perda de massa obtido para tempo de 168 h. Na Figura 6.4 é apresentado um organograma que resume os experimentos realizados, neste trabalho, para meio desaerado para o tempo de reação de 168 h. E na Figura 6.5, apresenta-se o organograma dos experimentos realizados em meio aerado para as diferentes concentrações de tanino utilizadas e diferentes tempos de exposição.

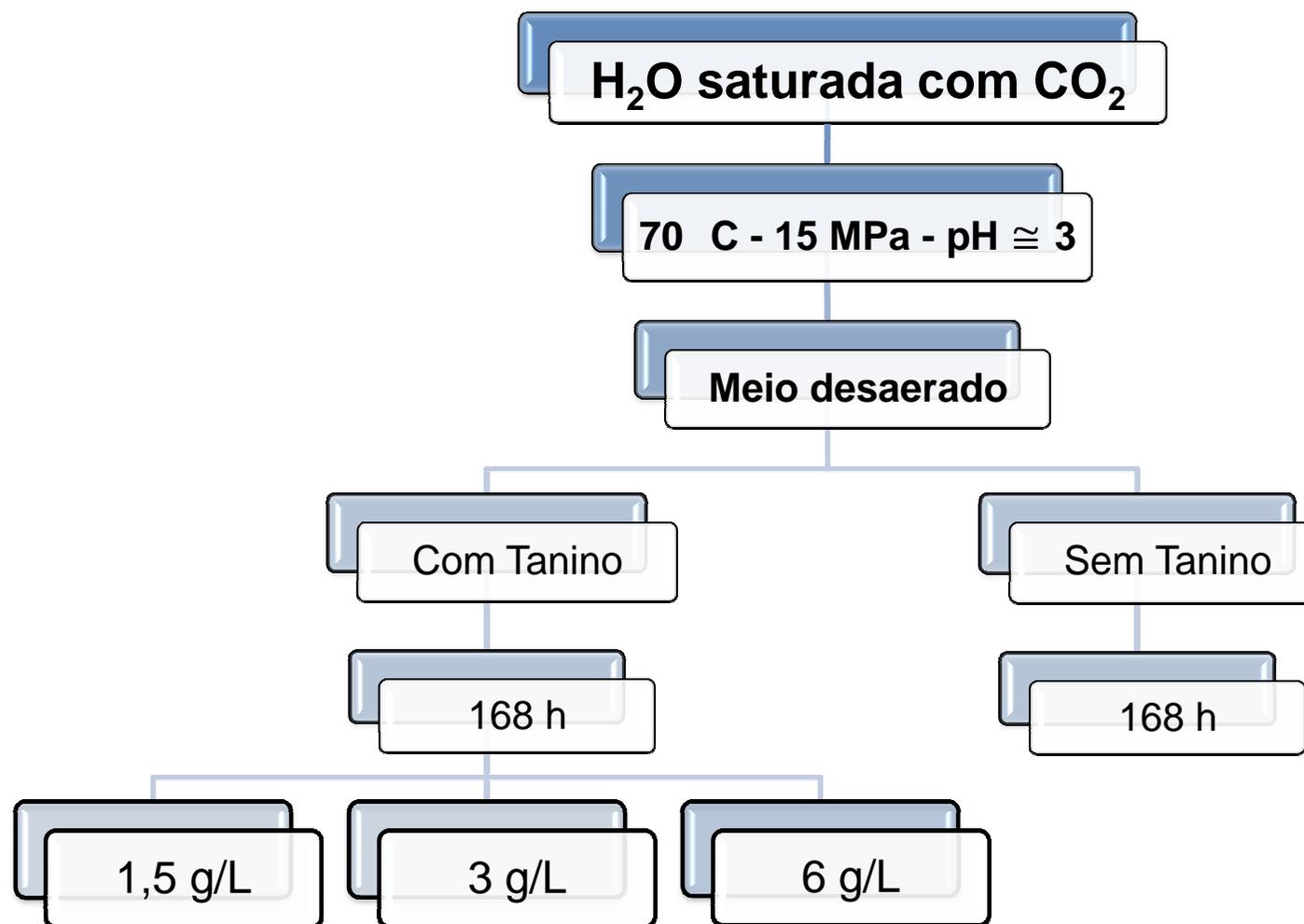


Figura 6.4. Organograma dos experimentos realizados em meio desaerado para as diferentes concentrações de tanino e para tempo de 168 h de exposição ao meio corrosivo (70 °C, 15 MPa e pH 3). Fonte: o autor.

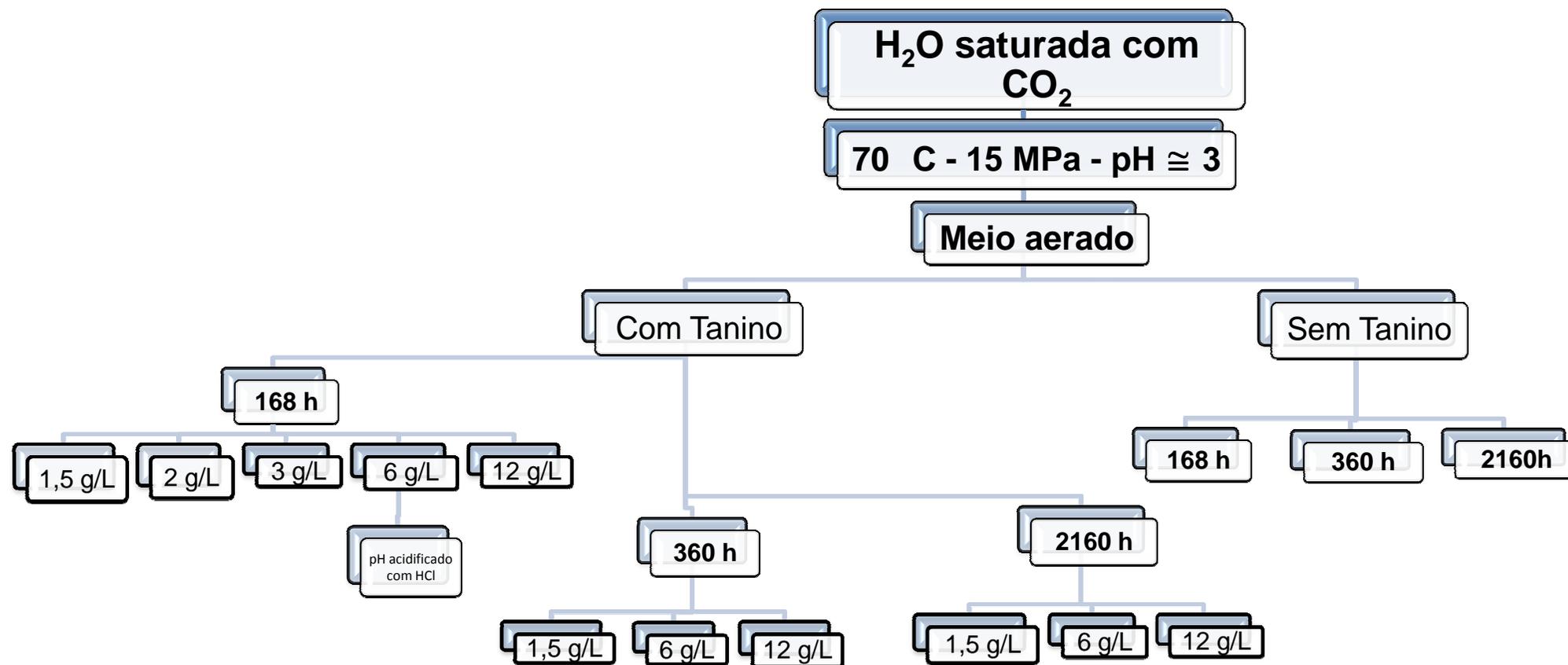


Figura 6.5. Organograma dos experimentos realizados em meio aerado para as diferentes concentrações de tanino para diferentes tempos de exposição (168, 360 e 2160 h) ao meio corrosivo (70 °C, 15 Mpa e pH3). Fonte: o autor.

6.5. Caracterização das amostras

6.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do pó de tanino vegetal da acácia negra (sem entrar em contato com o meio rico em CO₂) e em uma amostra do filme de produtos de corrosão formado na superfície do aço após 168 h de reação em presença de O₂ sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, para concentração de 12 g/L de tanino. O filme de produtos de corrosão foi removido da amostra de aço mediante raspagem. Para realização da análise, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) e maceradas para mistura e, então colocadas em um suporte. Posteriormente, as mesmas foram prensadas em uma prensa hidráulica manual concomitantemente submetida à vácuo. FTIR foram realizadas na faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ no equipamento da Perkin Elmer Instrumens Spectrum One FT-IR.

6.5.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi realizada no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da PUCRS. Esta técnica foi utilizada para identificar os produtos de corrosão formados durante os ensaios de pré-corrosão em meio de água saturada com CO₂ em presença de oxigênio sob condições de 70 °C e 15 MPa, pH 3. As análises foram realizadas nos corpos de prova com concentração de 12 g/L de tanino para tempo de exposição de 168 h e para as concentrações de 6 g/L e 12 g/L para 360 h de exposição. Para fins comparativos, também foi realizada uma análise no aço nu. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Shimadzu WXKF 1800 com geometria de Bragg-Brentano com radiação α em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 30 mA. Variou-se o ângulo de θ -2 θ com passo de 0,05° de 5° até 90°.

6.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para observação da morfologia e medição da espessura dos filmes de produtos de corrosão formados após os ensaios de corrosão foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura. A observação da morfologia dos filmes de produtos de corrosão foi feita a partir da análise de topo da superfície do aço ao carbono e as análises de espessuras do filme de produtos de corrosão, da seção transversal. Para tanto, as amostras foram cortadas com serra de precisão de disco diamantado, embutidas em resina epóxi, apropriada para MEV e, então lixadas (lixas d'água de diferentes granulometrias) e polidas com alumina de 1 μm . Para identificação dos elementos químicos presentes nos filmes de produtos de corrosão foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS e no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (ITT FUSE) da Unisinos.

6.5.4. Perda de Massa

O ensaio para remoção dos produtos de corrosão e medição de perda de massa foi realizado segundo as normas ASTM G1-03 2010 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluate Corrosion on Test Specimens*) e ASTM G31-72 2004 (*Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*) no Laboratório de Organometálicos e Resinas da PUCRS. Inicialmente foi preparado 1 L de solução contendo HCl e água destilada na proporção em volume de 1:1 com adição de 3,5 g de hexametileno tetramina. As amostras de aço foram mergulhadas nesta solução ácida durante 10 min. A cada 30 s as amostras foram retiradas da solução, limpas em água destilada, secas em acetona e, pesadas individualmente em balança analítica com precisão de 0,0001 g. A partir deste ensaio, calculou-se a perda de massa, ($\Delta_{\text{massa}} = \text{massa inicial} - \text{massa final}$). Foi considerado o valor da massa do corpo de prova antes da reação de corrosão como massa inicial.

Elaboraram-se gráficos de perda de massa (g) em função dos ciclos de decapagem (ao todo foram vinte ciclos por amostra). Identificou-se o ponto B para as diferentes concentrações de tanino e para o experimento sem adição de tanino, conforme mostrado na Figura 6.6. O ponto B, segundo norma ASTM G1-03 (2010), representa, aproximadamente, o valor de perda de massa devido à corrosão. Também, segundo mesma norma, a linha BC representa a corrosão do metal após a remoção do filme de produtos de corrosão. Segundo Rahim et. al (2008), o ensaio de perda de massa é, provavelmente, o método mais utilizado para avaliação da inibição do filme de produtos de corrosão.

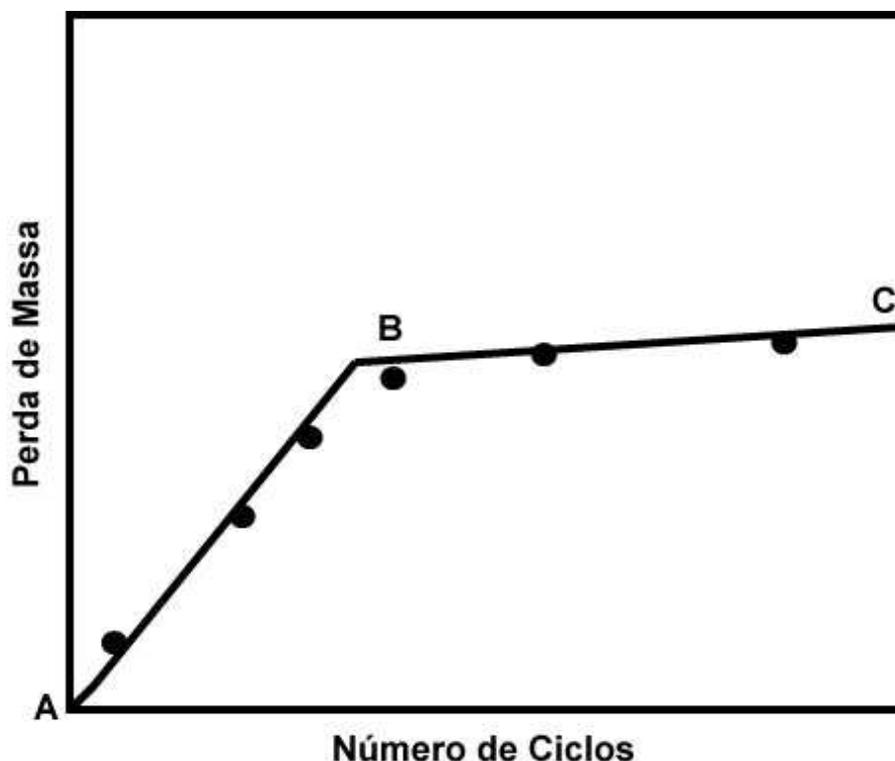


Figura 6.6. Gráfico de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida.
Fonte: ASTM G1-03 (2010).

Com os valores de perda de massa obtidos, calculou-se a taxa de corrosão em mm/a, para os diferentes tempos de exposição, utilizando-se a Equação 6.1. A área total dos corpos de prova foi de aproximadamente 9,6 cm² e densidade do aço usada foi de 7,86 g/cm³.

$$(TC) = \frac{k.w}{A.t.d} \quad (6.1)$$

Onde:

k = constante ($8,76 \cdot 10^4$) para mm/a;

w = perda de massa em gramas;

A = área em cm^2 ;

t = tempo de exposição em horas;

d = densidade do aço em g/cm^3 .

A partir das taxas de corrosão, calculou-se a eficiência do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo corrosivo através da Equação 6.2. Um composto é classificado como inibidor quando a eficiência deste for maior e/ou igual a 90 % (Mello, 2010).

$$E (\%) = \frac{\text{TCs} - \text{TCc}}{\text{TCs}} \times 100 \quad (6.2)$$

Onde:

E = eficiência de inibição

TCs = taxa de corrosão do ensaio em branco (sem inibidor)

TCc = taxa de corrosão do ensaio com inibidor

6.5.5. Polarização Potenciodinâmica

Após, a finalização dos ensaios de corrosão, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica nas amostras corroídas utilizando-se um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302 N da marca Autolab. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas de -200 mV a $+300$ mV em relação ao potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 1 mV/s. Para tanto, se utilizou uma célula eletroquímica convencional, com o aço ao carbono como eletrodo de trabalho (ET), o de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência (RE) e a platina como contra eletrodo (CE), conforme Figura 6.7. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente naturalmente aerado e sem agitação em uma área de 1 cm^2 . A solução eletrolítica empregada foi de sulfato de sódio (Na_2SO_4) de $0,1$ M, pH 7 e para cada ensaio foi utilizado 50 mL desta solução.

Os dados das medidas de polarização potenciodinâmica coletados foram tratados com o próprio software do programa da Autolab e mediante extrapolação de Tafel foi obtido o potencial de corrosão, a densidade de corrente de corrosão e a resistência de polarização. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica para todos os experimentos deste trabalho, bem como foi medida a curva de polarização potenciodinâmica do aço que não foi exposto a corrosão (sem entrar em contato com o meio rico em CO_2), denominado de aço nu, que também foi utilizado para comparação.

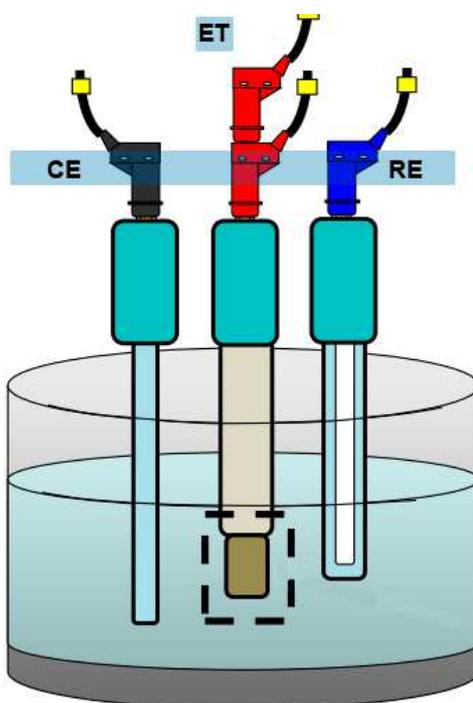


Figura 6.7. Desenho esquemático de célula eletroquímica de três eletrodos para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: Metrohm autolab.

Salienta-se que as medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica foram realizadas para obter informações complementares sobre propriedades dos filmes de produtos de corrosão formados com e sem a presença de tanino como inibidor do processo de corrosão. Estes ensaios não foram realizados em condições iguais aos do ensaio de corrosão devido à dificuldade de se reproduzir as condições no interior do reator, especialmente no que se refere à temperatura e à pressão.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Comportamento do tanino como inibidor da corrosão em água saturada com CO₂ em meio desaerado

A Figura 7.1 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) das amostras expostas em meio desaerado sem adição de tanino e com adição de tanino em diferentes concentrações. Nas imagens das Figuras 7.1 (a) e 7.1 (b), sem a adição de tanino, observam-se cristais de tamanhos heterogêneos formados na superfície do aço e que esses cristais apresentam morfologia típica do carbonato de ferro (FeCO₃), como já observado em trabalhos anteriores (Dalla Vecchia, 2012). Quando adicionado tanino, houve uma diminuição no tamanho dos cristais, Figuras 7.1 (d), 7.1 (f), e 7.1 (h). Os filmes de produtos de corrosão foram mais compactos para as concentrações de tanino de 1,5 g/L e 6 g/L, Figuras 7.1 (d) e 7.1 (h). Na imagem da Figura 7.1 (f) é possível observar estruturas achatadas, provavelmente, compostas de Fe₃O₄, conforme relatado por Antunes (2002).

A Figura 7.2 mostra imagens de MEV da seção transversal das amostras e as composições elementares dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço ao carbono SAE 1010, obtidas por EDS. O filme formado sem adição de tanino é poroso e pouco compacto, Figura 7.2 (a), com espessura média cerca de 22 μm. Para a concentração de 1,5 g/L de tanino, houve corrosão mais intensa em determinadas áreas do aço, resultando em uma variação da espessura do filme, valor médio de 29 μm. Já para a concentração de 3 g/L, Figura 7.2 (c), observa-se um filme com rachaduras, no entanto, mais denso e com espessura média de 20 μm. Para a concentração de tanino de 6 g/L, observa-se um filme denso e aderido na superfície do aço, com espessura média de 20 μm.

Sem tanino

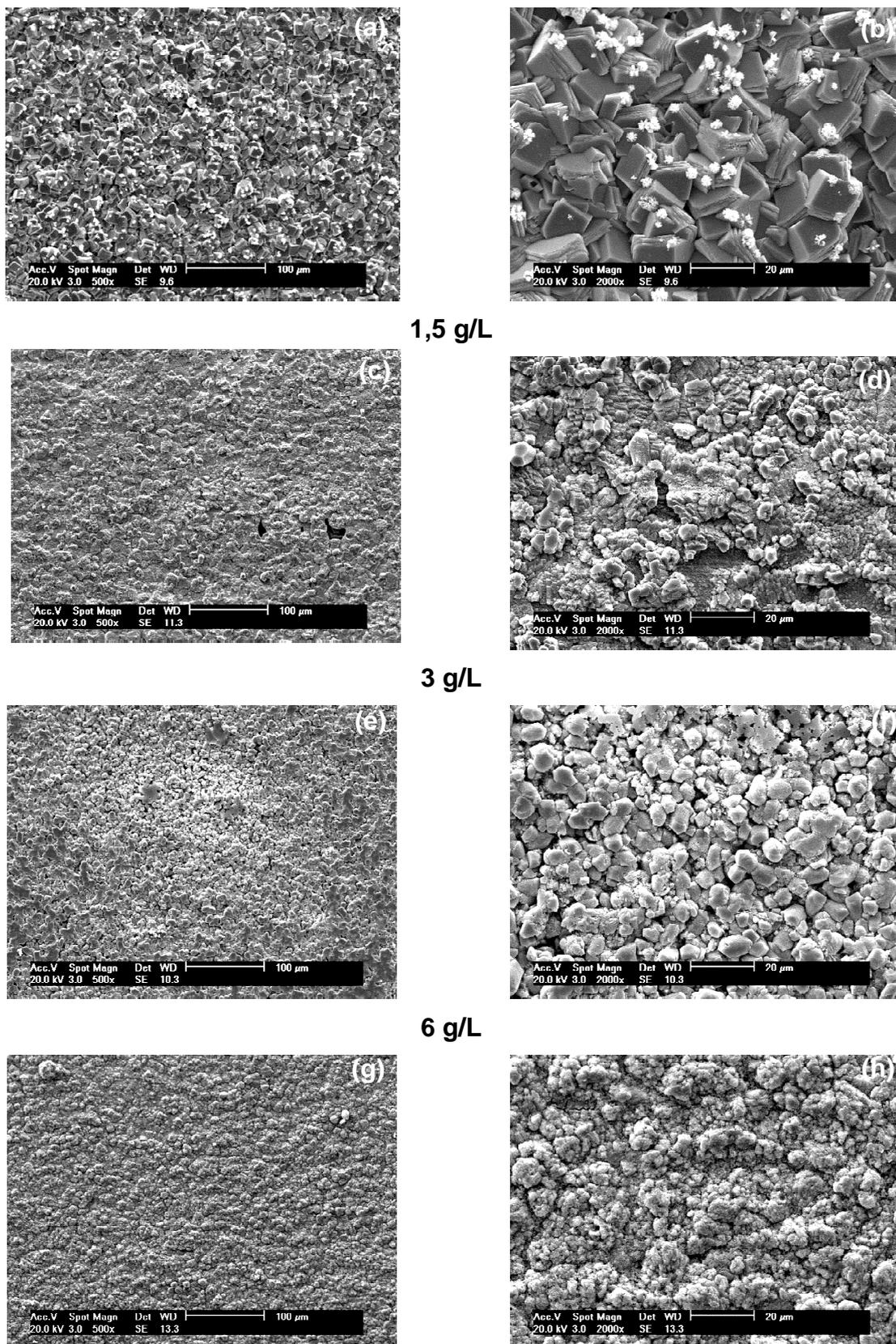


Figura 7.1. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão, em diferentes aumentos, expostos a soluções sem O_2 , com diferentes concentrações de tanino. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) e (f) 3 g/L e (g) e (h) 6 g/L, sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, durante 168 h. Fonte: O autor.

Os espectros de EDS (em backscattering-BSE) mostram a presença de ferro (Fe), carbono (C) e oxigênio (O) para todos os casos. Portanto, a morfologia dos produtos de corrosão e a presença dos elementos Fe, C e O no espectro de EDS evidenciam a formação de FeCO_3 na superfície do aço quando exposto a meios aquosos saturados com CO_2 com e sem adição de tanino.

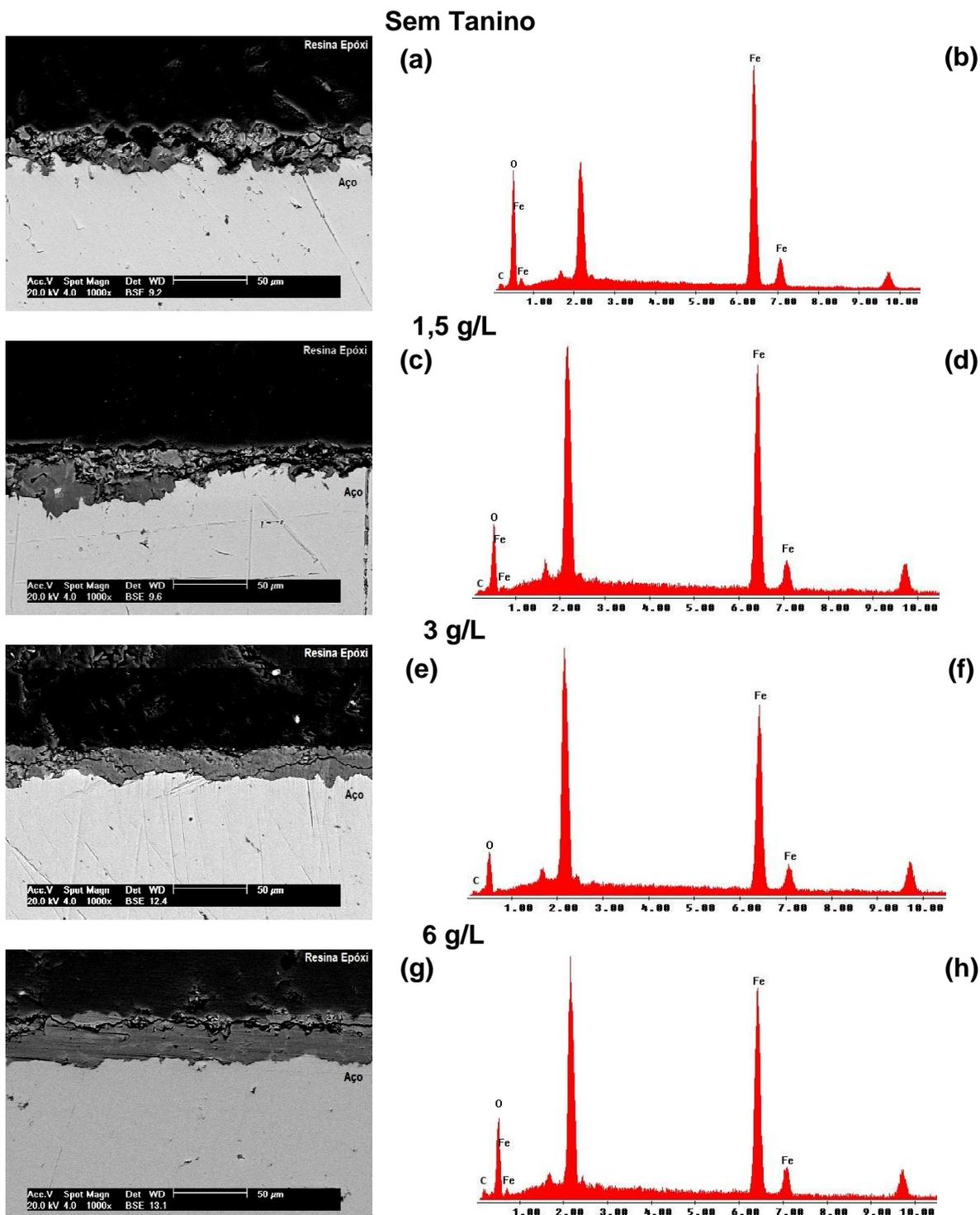


Figura 7.2. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão. (b), (d), (f) e (h) Espectros de EDS dos filmes formados para as diferentes concentrações de tanino sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3, 168 h. Fonte: O autor.

A Figura 7.3 mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem para as amostras de aço expostas ao meio sem adição de tanino e com adição de 1,5 g/L, 3 g/L, 6 g/L. Observa-se na Figura 7.3 que o filme de produtos de corrosão formado sem adição de tanino vegetal da acácia negra foi removido, aproximadamente, no décimo sétimo ciclo. Já, para as amostras de aço expostas aos meios com adição de tanino, os filmes de produtos de corrosão foram removidos em ciclos anteriores.

Para a concentração de 1,5 g/L, a remoção do filme ocorreu no nono ciclo, para 3 g/L no quarto ciclo, e para a concentração de 6 g/L em torno do terceiro ciclo. Ou seja, quanto maior a concentração de tanino menor foi o número de ciclos necessários para a decapagem química do filme.

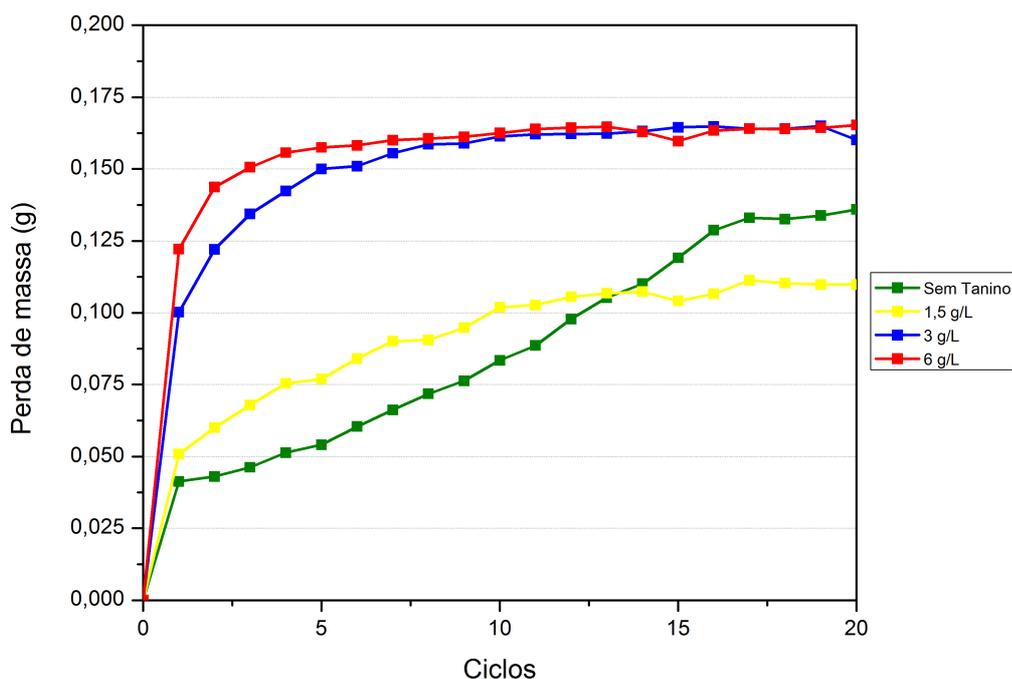


Figura 7.3. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO_2 sem adição de tanino e para as diferentes concentrações de tanino (meio desaerado), durante 168 h e sob condições de 70 °C e 15 MPa, pH 3. Fonte: O autor.

O gráfico da taxa de corrosão em função das concentrações de tanino é mostrado na Figura 7.4. Observa-se que não houve diferenças significativas no valor da taxa de corrosão quando adicionado tanino e que a menor taxa de corrosão foi obtida para a menor concentração de tanino, 1,5 g/L, no valor de 0,655 mm/a. Segundo a norma, NACE-RP-07-75, todos os valores de taxa de corrosão foram

classificados como corrosão severa. Os valores de eficiência de inibição calculados para as concentrações de 1,5 g/L e 3,0 g/L de tanino foram de 20,6 % e 0,7 %, respectivamente. Para concentração de 6 g/L foi de -0,8 %, resultado esperado, uma vez que o valor obtido da taxa de corrosão para esta concentração foi maior que para a taxa de corrosão sem adição de tanino.

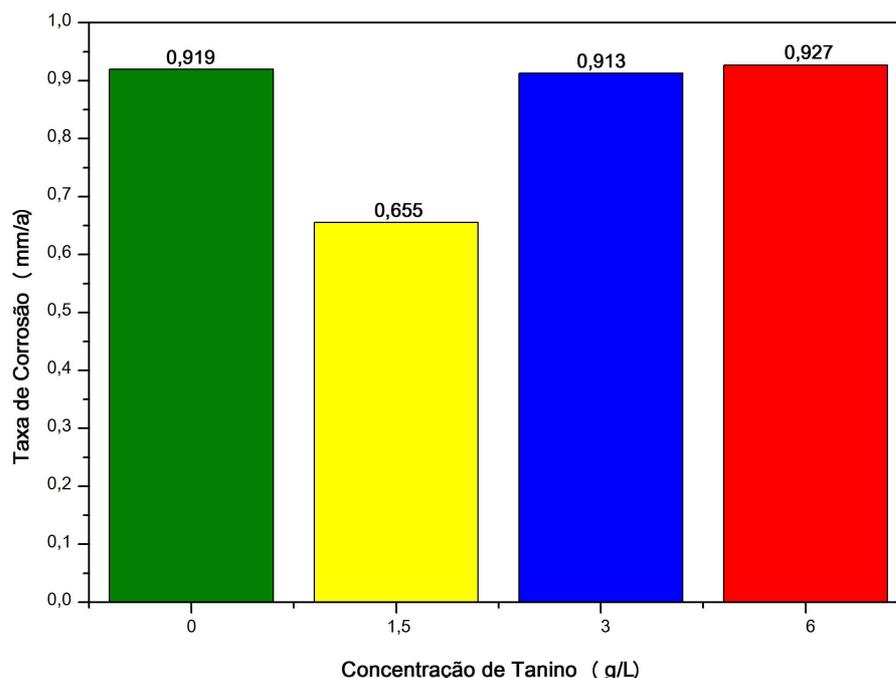


Figura 7.4. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas ao meio desaerado durante 168 h sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor.

A Figura 7.5 mostra as curvas de polarização dos filmes de produtos de corrosão formados em meio aquoso saturado com CO₂ com diferentes concentrações de tanino. Verifica-se no gráfico um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos quando o tanino foi adicionado ao meio corrosivo, indicando que, nestas condições, ocorreu a formação de um filme de produtos de corrosão com características protetoras quando comparado ao meio sem adição de tanino. Mediante extrapolação de Tafel das curvas anódicas e catódicas no potencial de corrosão foram obtidos os valores dos parâmetros eletroquímicos e verificou-se que, em presença das concentrações de 1,5 g/L e 6 g/L de tanino, a densidade de corrente de corrosão é cerca de 10^{-11} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, valor este 4 ordens de grandeza inferior ao valor obtido em ausência de tanino. Para a

concentração de 3 g/L de tanino não foi verificado um efeito inibidor. Valores dos parâmetros eletroquímicos encontram-se tabelados no Apêndice A.

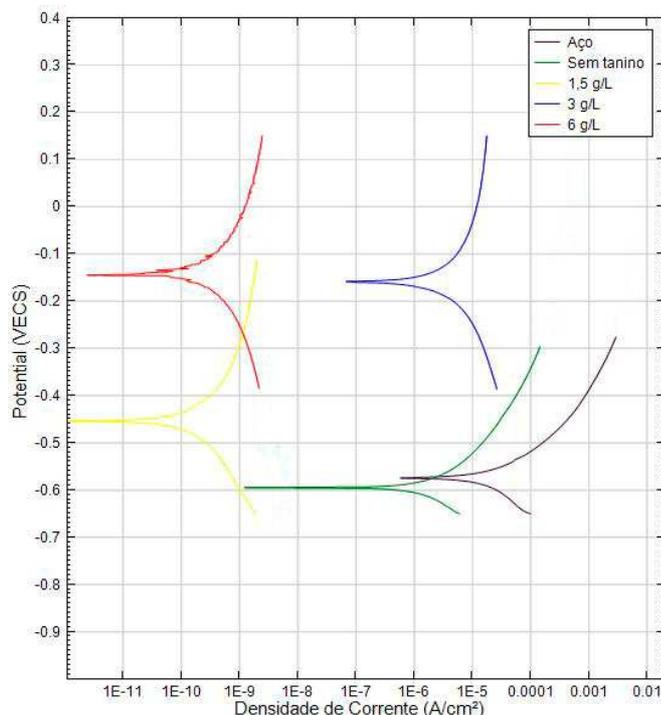


Figura 7.5. Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 (0,1 M e pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturada com CO_2 , durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3 para diferentes concentrações de tanino e aço nu em meio desaerado. Fonte: O autor.

Os resultados em meio de água saturada com CO_2 e sem a presença de O_2 , indicam que o tanino não apresenta características de inibidor, pois não houve redução significativa nas taxas de corrosão. Estudos de Rahim et al. (2007) observaram que, em presença de oxigênio, o tanino pode reduzir óxidos de Fe^{3+} em íons de Fe^{2+} , e estes íons podem ser facilmente complexados em ferrotanatos. Nos estudos de Gust et al. (1994) e Martinez et al. (1999), também foi constatado que as propriedades anticorrosivas dos taninos são dependentes da presença de O_2 no meio. Portanto, foram realizados ensaios de corrosão em ambientes com a presença de O_2 .

7.2. Comportamento do tanino como inibidor da corrosão em água saturada com CO_2 em meio aerado

A Figura 7.6 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) das amostras expostas ao meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 por um

período de 168 h para diferentes concentrações de tanino. Para a amostra exposta ao meio corrosivo sem adição de tanino, Figuras 7.6 (a) e 7.6 (b), pode se observar a presença de um filme de produtos de corrosão composto de cristais globulares, frequentemente denominadas de bolas de algodão, indicando a presença de α – FeOOH (Figura 7.6 (a)), bem como γ – FeOOH que, geralmente, se apresentam em estruturas de coral em forma de arranjo de flores pontiagudas (*flower-like flakes*), observadas na imagem da Figura 7.6 (b), conforme também observadas por Antunes (2002) e Rahim (2005).

Para a concentração de 1,5 g/L de tanino, imagem da Figura 7.6 (c), observa-se a formação de “lagos” de FeCO_3 com regiões lisas ao seu redor, como pode ser melhor observado na imagem da Figura 7.6 (d). Segundo Antunes (2002), estas formações lisas são típicas de óxido-hidróxido de ferro. Houve a formação de dois filmes de produtos de corrosão para a concentração de 2 g/L de tanino, Figura 7.6 (e). O filme de FeCO_3 aderido à superfície do aço e o filme de ferrotanato, este formado por duas camadas. A camada mais externa é grossa, mais espessa e apresenta rachaduras assim como também observado por Rahim (2005) e Yahya et al. (2008). É possível observar na imagem em maior ampliação, estruturas mais finas em forma de flores, em cima do filme de ferrotanato, evidenciando que nem todo óxido de ferro foi convertido.

Para a concentração de 3 g/L de tanino, Figura 7.6 (f), foi observado apenas o filme de FeCO_3 com cristais de tamanhos heterogêneos. Acredita-se o filme de ferrotanato tenha sido removido no manuseio do corpo de prova, devido à baixa aderência entre os filmes. Para a concentração de 6 g/L, Figura 7.6 (g), houve a formação de dois filmes. O filme de carbonato de ferro, aderido à superfície do aço e o filme mais externo formado de ferrotanatos também composto por duas camadas. Para a concentração de 12 g/L de tanino foi realizada uma imagem panorâmica, Figura 7.6 (h), evidenciando a formação de três filmes. O filme mais externo formado por ferrotanatos, também composto por duas camadas. O filme intermediário, de FeCO_3 e um filme achatado, aderido à superfície do aço, provavelmente composto de óxido de ferro.

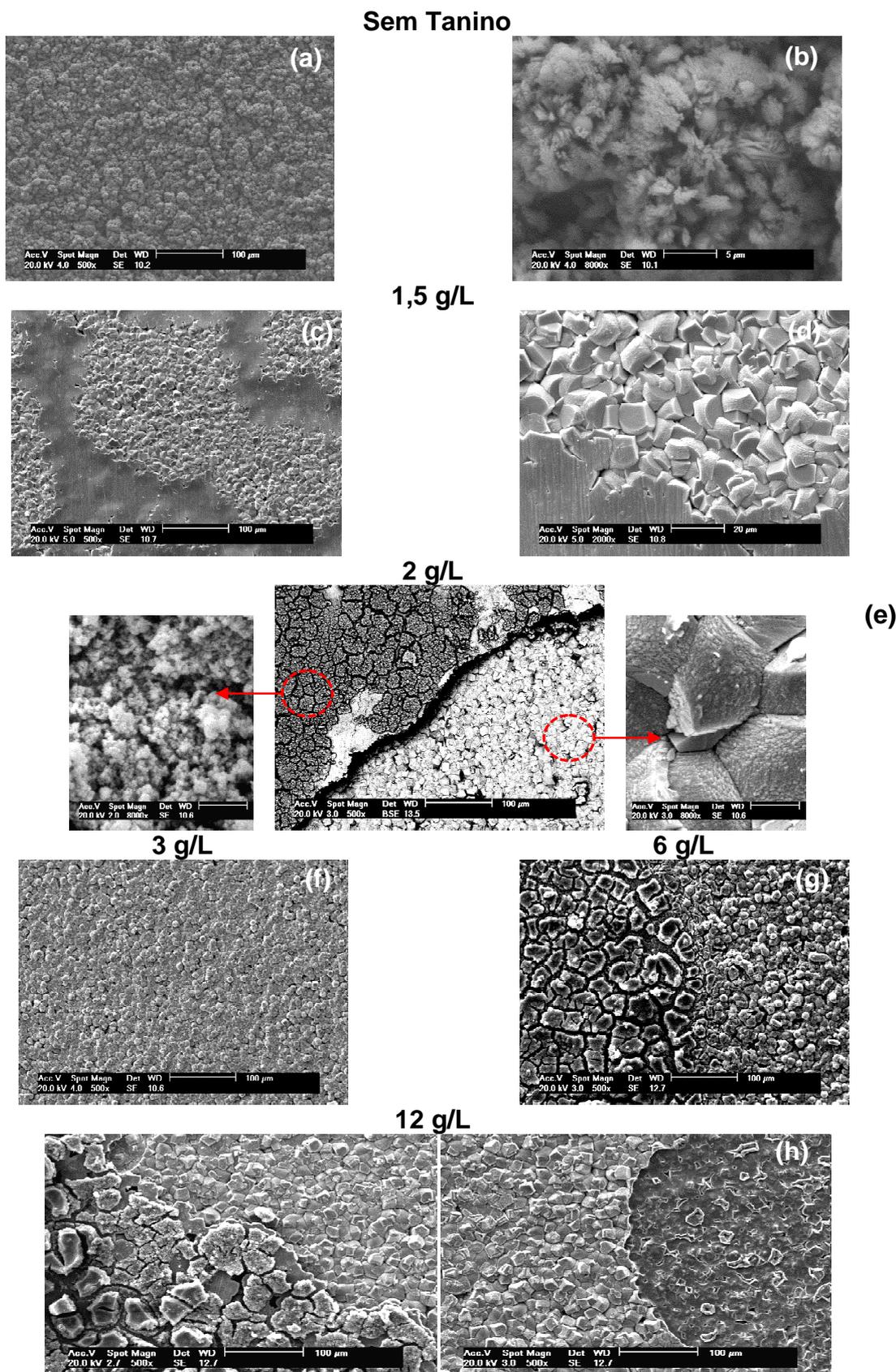
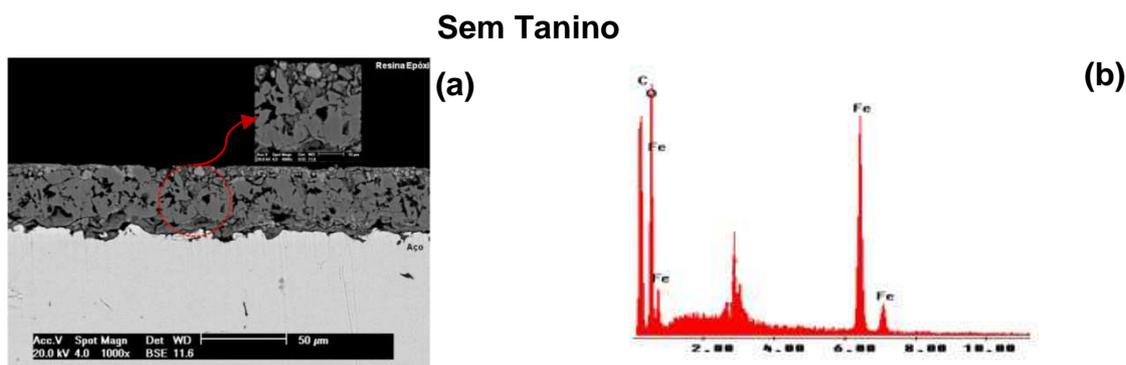


Figura 7.6. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturadas com CO_2 com presença de O_2 , com diferentes concentrações de tanino, sob condições de $70\text{ }^\circ\text{C}$, 15 MPa , $\text{pH } 3$, durante 168 h . (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) $1,5\text{ g/L}$, (e) 2 g/L , (f) 3 g/L , (g) 6 g/L e (h) 12 g/L . Fonte: O autor.

A Figura 7.7 mostra imagens de MEV da seção transversal e as composições elementares dos filmes formados na superfície do aço, obtidas por EDS.

O filme de produtos de corrosão formado sem a presença de tanino (Figura 7.7 (a)) apresenta-se mais poroso quando comparado com os filmes formados com a presença de tanino. Há a presença de “cristalitos”, provavelmente de óxidos de ferro. O filme de produtos de corrosão tem espessura média de aproximadamente 41 μm . Um filme de produtos de corrosão compacto, aderente e pouco espesso, cerca de 7,5 μm , foi formado para a concentração de 1,5 g/L, Figura 7.7 (c). Para a concentração de 2 g/L, Figura 7.7 (e), observa-se a formação de dois filmes, provavelmente o mais externo é de ferrotanatos e o aderido à superfície do aço, o de FeCO_3 . No embutimento do aço com resina epóxi para observação no MEV, a resina penetrou entre os filmes, devido à falta de aderência entre estes. A espessura média do filme superior foi de 8 μm e do inferior de 22 μm . O filme formado para a concentração de 3 g/L, Figura 7.7 (g), é compacto e aderente à superfície do aço, apesar de ser pouco espesso, em torno de 11 μm . Na Figura 7.7 (i), concentração de 6 g/L, observa-se a formação de um filme poroso com espessura média de 33 μm .

Para a concentração de tanino de 12g/L, Figura 7.7 (k), um filme denso e pouco poroso, bem como a formação de “esqueletos” de cementita (resultado da dissolução preferencial da ferrita da matriz do aço) foram observados. A espessura total do filme formado foi de 37 μm . Os espectros de EDS (em BSE) mostram a presença de ferro, carbono e oxigênio para todos os casos, indicando, juntamente com as morfologias observadas por MEV a formação de FeCO_3 .



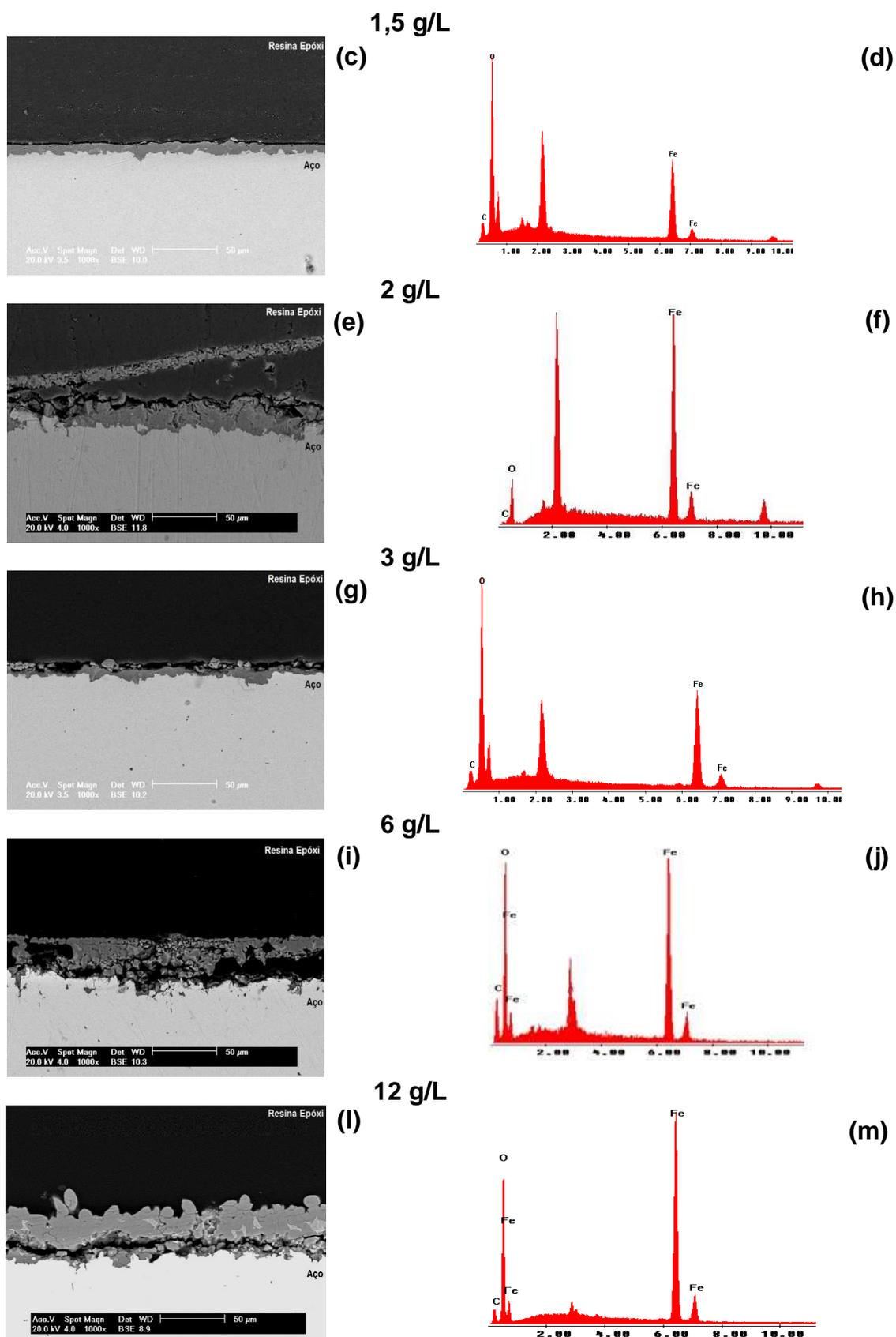


Figura 7.7. (a), (c), (e), (g), (i) e (l) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em meio de água saturada com CO₂ e com O₂, com diferentes concentrações de tanino, durante 168 h (70 °C, 15 MPa, pH 3). (b), (d), (f), (h), (j) e (m) Espectros de EDS. Fonte: O autor.

O gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química para os ensaios em água saturada com CO_2 não desoxigenada, com tempo de exposição de 168 h, está representado na Figura 7.8. A remoção do filme formado sem adição de tanino vegetal foi no quarto ciclo. Para 1,5 g/L e 2 g/L, os filmes foram removidos, no nono e décimo primeiro ciclo, respectivamente.

Já para as concentrações de 3 g/L e 6 g/L, os filmes foram removidos no oitavo e sexto ciclo, respectivamente. Para a concentração de 12 g/L, o filme foi removido no sétimo ciclo. Estes resultados indicam que os filmes formados em presença de tanino apresentaram maior resistência à decapagem química quando comparados ao filme sem adição de tanino.

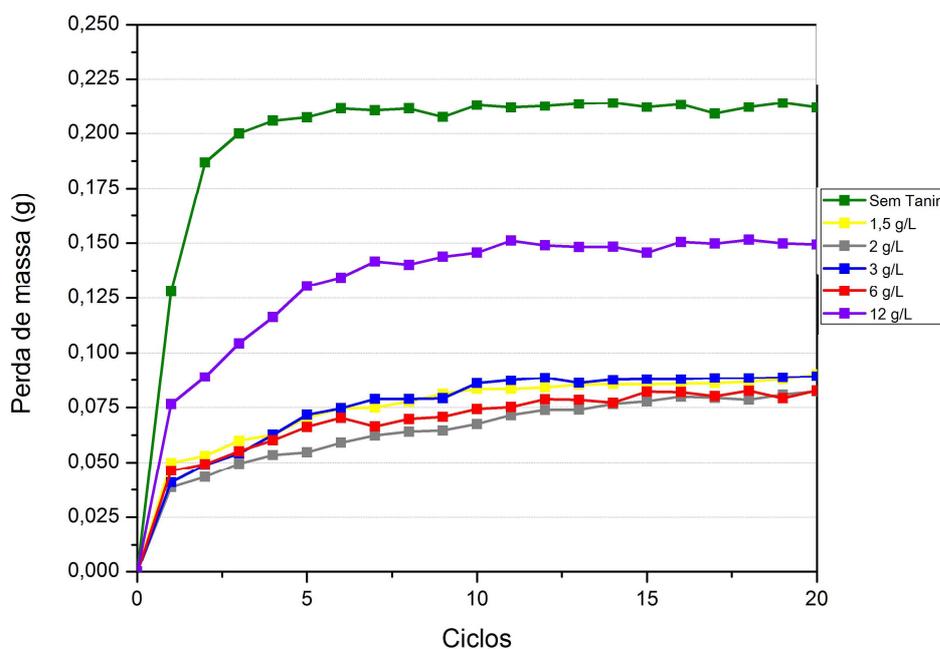


Figura 7.8. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO_2 para diferentes concentrações de tanino vegetal (meio com presença de O_2), durante 168 h e sob condições de 70 °C e 15 MPa, pH 3. Fonte: O autor.

Na Figura 7.9 apresenta-se a taxa de corrosão, obtida de perda de massa, em função das concentrações de tanino para meio com a presença de O_2 para tempo de exposição de 168 h. A maior taxa de corrosão foi para o amostras expostas ao meio sem adição de tanino, no valor de 1,422 mm/a e a menor para o meio com adição de 6 g/L de tanino, no valor de 0,486 mm/a. Quando adicionado tanino houve redução significativa nas taxas de corrosão, exceto para a concentração de 12 g/L. No entanto, segundo NACE-RP-07-75, as taxas de corrosão são classificadas como

corrosão severa. A eficiência do tanino da acácia negra como inibidor do processo corrosivo foi de 61 % para 1,5 g/L e de 65 % para 2 g/L. Para as concentrações intermediárias foi de 62 % para 3 g/L, de 66 % para 6 g/L e de 32 % para a concentração de 12 g/L.

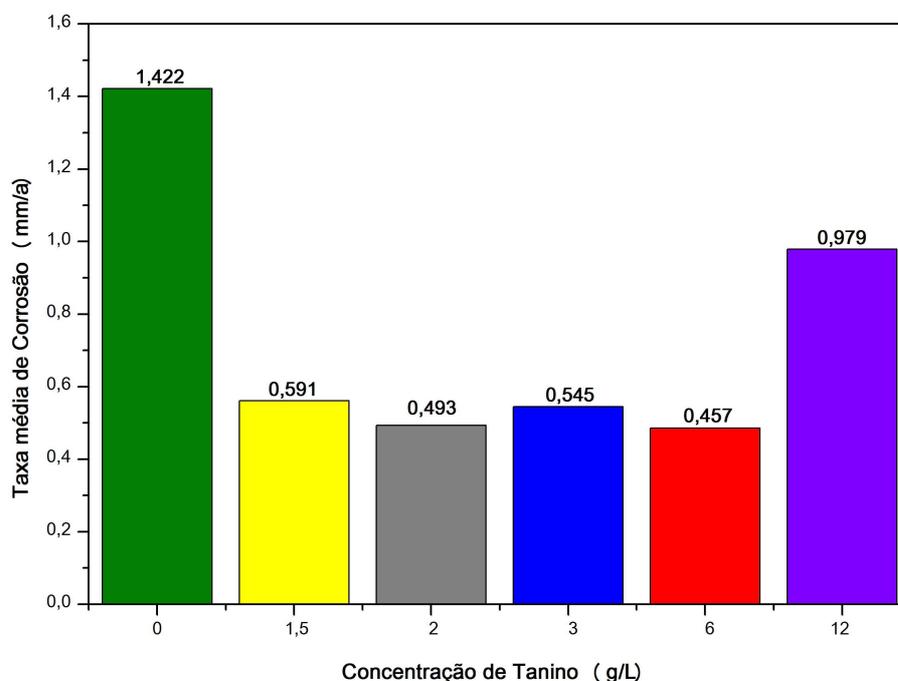


Figura 7.9. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO₂ em presença de O₂, durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor.

A Figura 7.10 mostra as curvas de polarização dos filmes de produtos de corrosão formados em meio aquoso saturado com CO₂ com diferentes concentrações de tanino e com a presença de O₂. Observaram-se potenciais de corrosão mais positivos com o aumento da concentração de tanino quando comparado com aço nu, indicando a formação de filmes de produtos de corrosão com características protetoras. No entanto, a velocidade de dissolução dos filmes formados foi diferente para cada concentração. A curva obtida para a concentração de 12 g/L indica um possível mecanismo de inibição do tanino, uma vez que seu potencial de corrosão é 600 mV mais positivo e sua densidade de corrente de corrosão é cerca de 10⁵ vezes menor que a densidade de corrente do experimento sem adição de tanino. Valores dos parâmetros eletroquímicos encontram-se tabelados no Apêndice A.

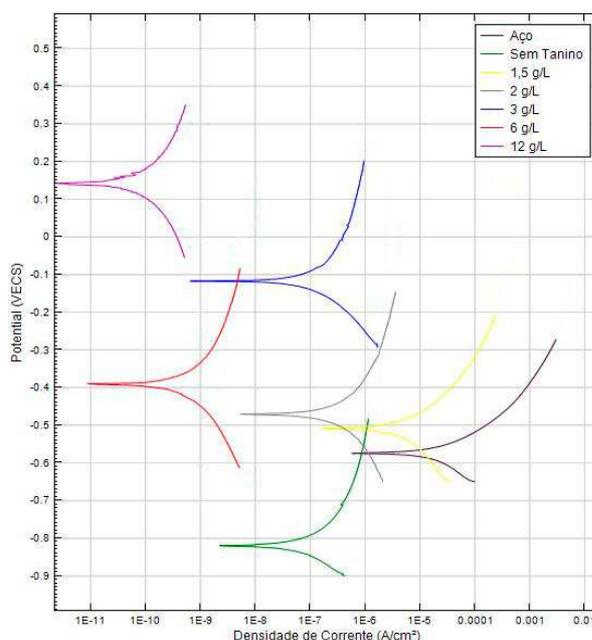


Figura 7.10. Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 (0,1 M e pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 e com O_2 a 70°C , 15 MPa e pH 3 para diferentes concentrações de tanino durante 168 h e aço nu. Fonte: O autor.

A Figura 7.11 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) e da seção transversal da amostra exposta durante 168 h ao meio aquoso (com HCl) saturado com CO_2 em presença de O_2 , com pH entre 1 e 2, aproximadamente. O filme formado apresenta morfologia similar ao carbonato de ferro e, visivelmente, é pouco poroso, Figura 7.11 (a). Na imagem da seção transversal, Figura 7.11 (b), observa-se que o mesmo está bem aderido à superfície do aço e é pouco espesso (espessura média de $19\ \mu\text{m}$). Também foi realizado EDS e este indicou a presença de Fe, C e oxigênio no filme de produtos de corrosão.

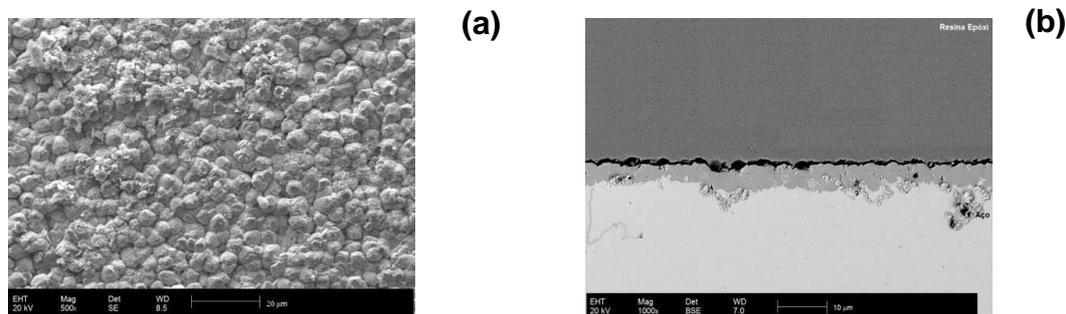


Figura 7.11. Imagens de MEV da superfície (vista de topo) (a) e da seção transversal (b) dos filmes de produtos de corrosão formados em meio aquoso (com adição de HCl) saturada com CO_2 , sob condições de 70°C , 15 MPa, pH entre 1 e 2, concentração de 6 g/L de tanino e duração de 168 h. Fonte: O autor.

A Figura 7.12 mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras expostas a soluções aquosas sem adição de tanino e

concentração de 6 g/L, pH 3 e $1 < \text{pH} < 2$. Observa-se que o filme de produtos de corrosão formado para o meio com menor pH ($1 < \text{pH} < 2$) foi removido num maior número de ciclos (no décimo sexto ciclo), mostrando que o filme formado em pH mais baixo apresenta uma maior resistência à decapagem química, indicando maior aderência do filme à superfície do aço.

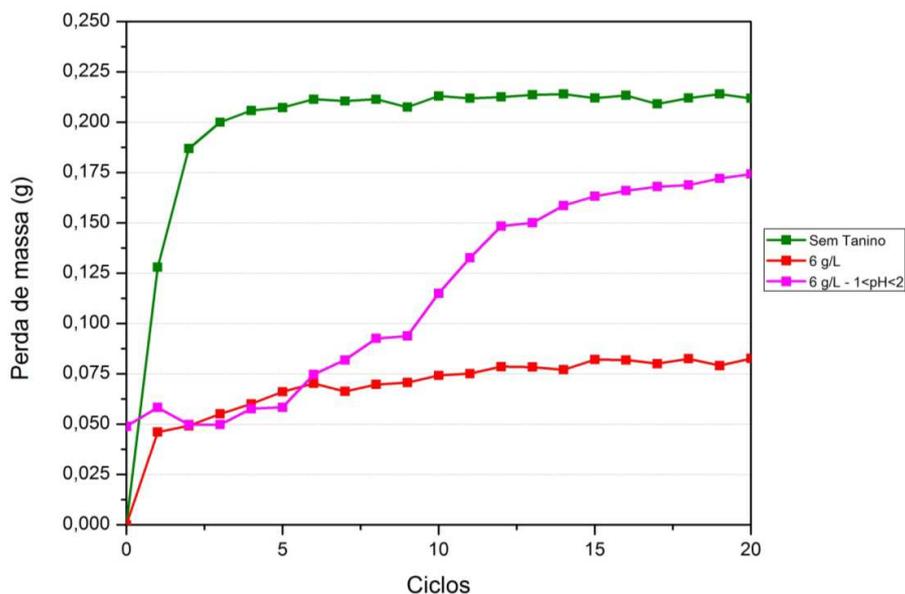


Figura 7.12. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO_2 sem tanino e com 6 g/L de tanino em pH3 e $1 < \text{pH} < 2$, durante 168 h sob condições de 70 °C, 15 MPa. Fonte: O autor.

Na Figura 7.13, apresenta-se o gráfico da taxa de corrosão em função do pH para tempo de exposição de 168 h.

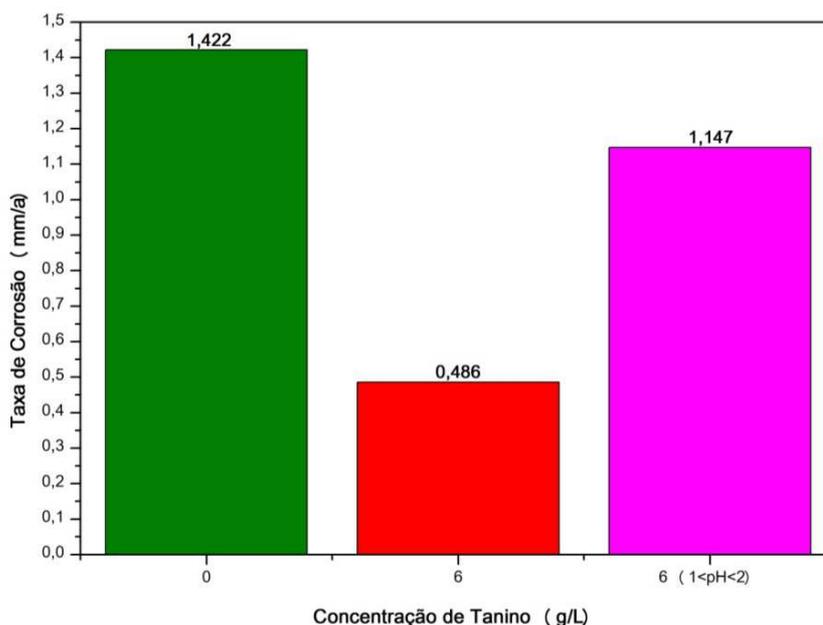


Figura 7.13. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função do pH para amostras de aço expostas em soluções aquosas saturadas com CO_2 e com O_2 , durante 168 h, sob condições de 70 °C, 15 MPa. Fonte: O autor.

Observou-se que para o meio com pH reduzido houve um aumento significativo no valor da taxa de corrosão. Acredita-se que este aumento esteja relacionado com a não formação do filme de ferrotanato. Segundo Martinez (2002), a inibição do processo corrosivo pelo tanino da mimosa (acácia) em aço ao carbono para $\text{pH} \geq 3$ ocorre pela formação de ferrotanatos que são adsorvidos fisicamente na superfície do aço. Segundo Rahim et al., (2007), a eficiência de inibição pode estar relacionada com a formação de depósitos de precipitados preto-azulados de ferrotanatos na superfície do metal para $2 < \text{pH} < 4$ atribuída a complexação das moléculas polifenólicas do tanino. Esses depósitos de ferrotanatos parecem inibir a formação de óxidos de ferro (magnetita e lepidocrocita). O valor de eficiência de inibição para concentração de 6 g/L e $1 < \text{pH} < 2$ foi relativamente baixa, de 19 % enquanto que para pH 3 foi de 66 %. As curvas de polarização obtidas para os filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 em presença de O_2 com e sem adição de tanino e diferentes pH a 70°C estão representadas na Figura 7.14. Observa-se comportamento muito similar nas curvas de concentração 6g/L, com valores de potenciais de corrosão mais positivos e densidades de correntes de corrosão menores quando comparadas as curvas sem adição de tanino e aço nu. Valores dos parâmetros eletroquímicos encontram-se tabelados no Apêndice A.

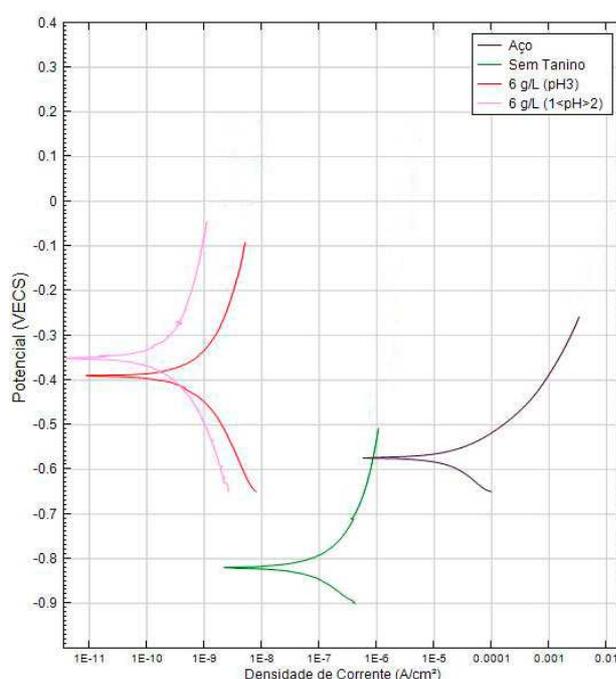


Figura 7.14. Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 (0,1 M, pH 7) das amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO_2 em presença de O_2 com e sem adição de tanino e diferentes pH a 70°C , 15 MPa 168 h e aço nu. Fonte: O autor.

Para analisar a influência do tempo no processo de corrosão foram realizados experimentos com duração de 360 h e 2160 h sem adição de tanino e para as concentrações de 1,5 g/L, 6 g/L e 12 g/L de tanino.

A Figura 7.15 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) das amostras expostas ao meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 por um período de 360 h. Para o caso da exposição do aço ao meio sem adição de tanino houve formação de um filme de produtos de corrosão com depósitos, provavelmente, compostos de óxido-hidróxido de ferro, Figura 7.15 (a) e 7.15 (b).

Para a concentração de 1,5 g/L formaram-se dois filmes, predominando um filme com superfície plana (Figura 7.15 (c)). Acredita-se que este filme seja de ferrotanato, porém, sem a camada mais externa que contém as rachaduras. O segundo filme que está aderido à superfície do aço é provavelmente composto de FeCO_3 , Figura 7.15 (d). Para a concentração de 6 g/L foi observada a formação de três filmes. Um filme aderido à superfície do aço, um filme intermediário com morfologia típica de FeCO_3 e o filme mais externo de ferrotanato, Figura 7.15 (e).

Para a concentração de 12 g/L um filme com morfologia semelhante ao FeCO_3 com a presença de estruturas “achatadas”, provavelmente de óxido-hidróxido de ferro, foi observado (Figuras 7.15 (g) e 7.15 (h)).

As imagens de MEV evidenciam que em presença de tanino há a formação de mais de um filme de produtos de corrosão. Os filmes são compostos por ferrotanatos e por carbonatos de ferro e há pouca aderência entre os mesmos, demonstrando a complexidade da análise de filmes de produtos de corrosão formados quando adicionado o tanino.

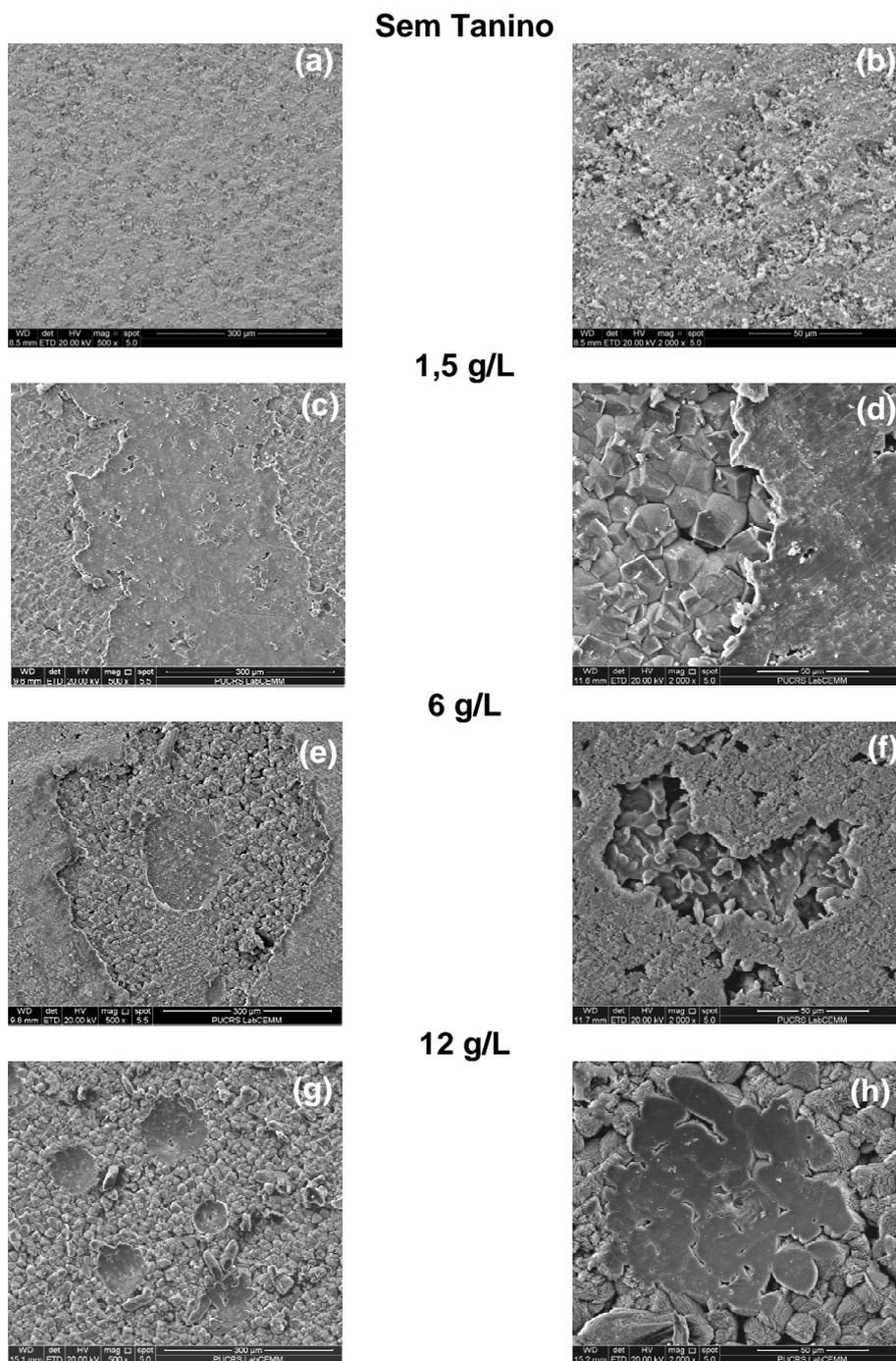


Figura 7.15. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de oxigênio e com diferentes concentrações de tanino, sob condições de 70°C , 15 MPa , $\text{pH } 3$, durante 360 h . (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) $1,5\text{ g/L}$, (e) e (f) 6 g/L e (g) e (h) 12 g/L . Fonte: O autor.

A Figura 7.16 mostra imagens de MEV da seção transversal das amostras e as composições elementares dos filmes formados na superfície do aço, obtidas por EDS. O filme de produtos de corrosão formado sem adição de tanino é poroso, Figura 7.16 (a), quando comparado com os demais filmes formados com tanino e, sua espessura média é de $36\ \mu\text{m}$. Para concentração de $1,5\text{ g/L}$ de tanino, Figura

7.16 (c), um filme menos espesso (espessura média de 21 μm) e mais compacto foi formado. Já para as concentrações de 6 g/L e 12 g/L se observa a formação de mais de um filme e os mesmos não possuem boa aderência ao aço. As espessuras médias foram de 41 μm e 44 μm , respectivamente. Os espectros de EDS indicam a presença de Fe, C e oxigênio para todos os casos, indicando também a formação de FeCO_3 .

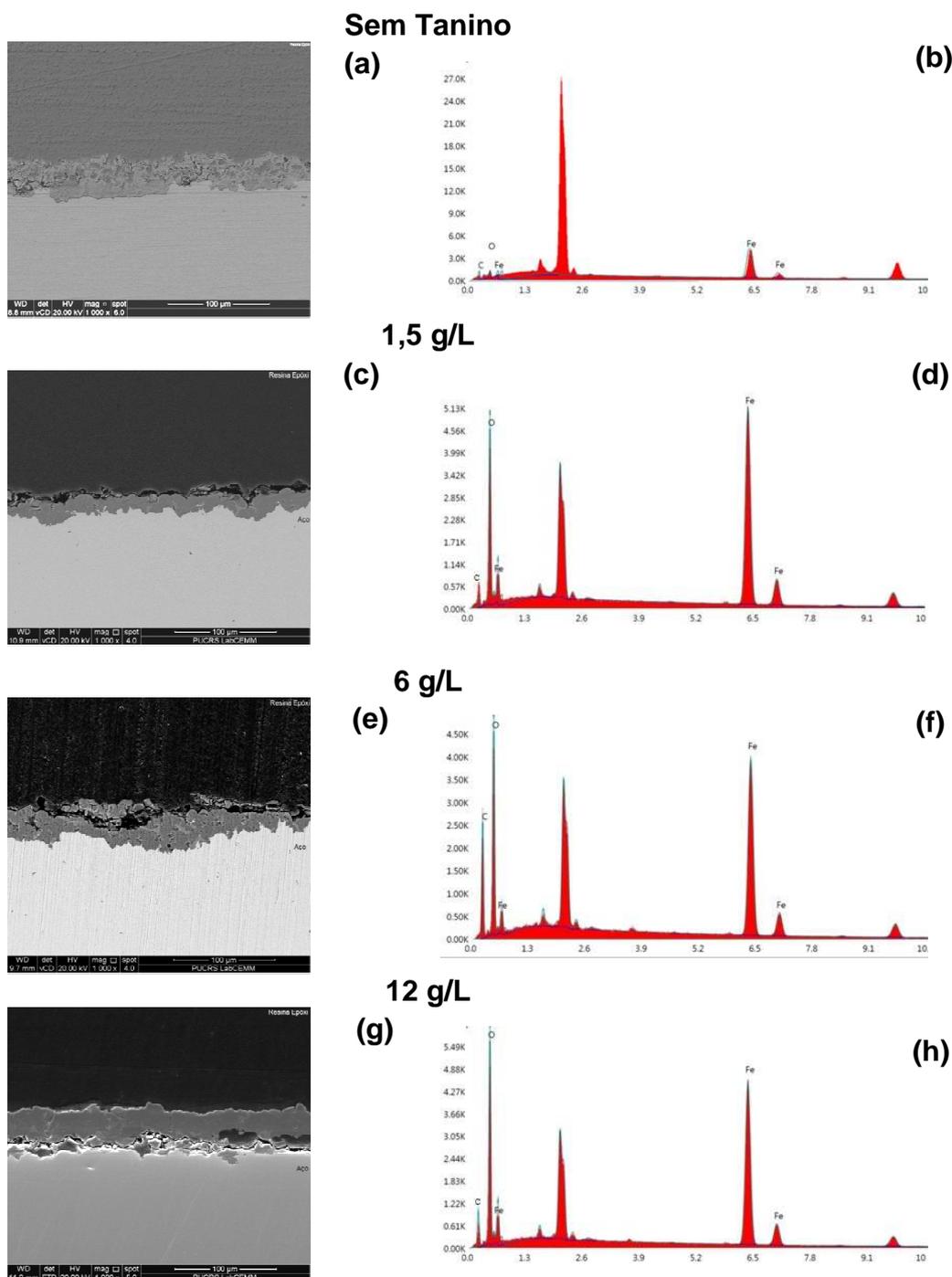


Figura 7.16. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturadas com CO_2 com O_2 e com diferentes concentrações de tanino, (70 $^\circ\text{C}$, 15 MPa, pH 3 e 360 h). (b), (d), (f) e (h) Espectros de EDS dos filmes de. Fonte: O autor.

A Figura 7.17 mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química para o caso de exposição dos aços em soluções aquosas saturadas com CO_2 , não desoxigenadas, e com tempo de exposição de 360 h. Observa-se que o filme de produtos de corrosão formado sem adição de tanino vegetal foi removido no sexto ciclo. Para as concentrações de tanino de 1,5 g/L e 6 g/L os filmes foram removidos no décimo nono e no décimo quarto ciclo, respectivamente. Já para a concentração de 12 g/L, o filme foi removido no décimo ciclo. Os filmes formados em presença de tanino apresentaram diminuição na resistência à decapagem química com o aumento da concentração de tanino.

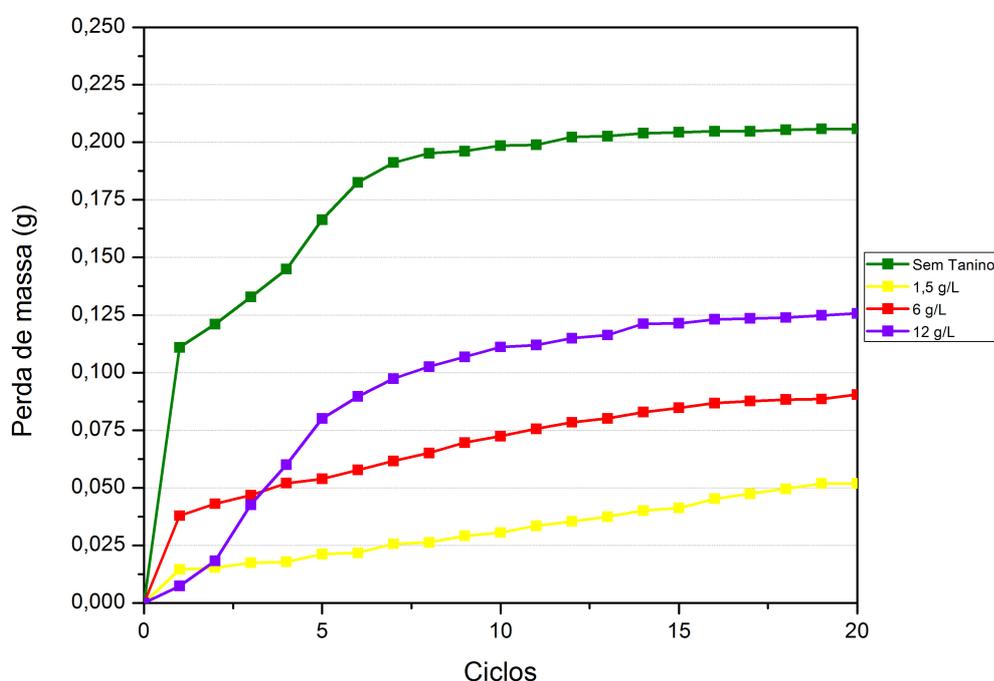


Figura 7.17. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO_2 com diferentes concentrações de tanino e com O_2 , (70 °C, 15 MPa, pH 3 e 360 h). Fonte: O autor.

A Figura 7.18 mostra taxa de corrosão em função das concentrações de tanino para tempo de exposição de 360 h. A maior taxa de corrosão foi para o meio sem adição de tanino, no valor de 0,589 mm/a e a menor para o meio com adição de 1,5 g/L de tanino, no valor de 0,167 mm/a. Observa-se que houve um aumento nas taxas de corrosão com o aumento da concentração de tanino. No entanto, para todos os meios com adição de tanino, houve redução no valor das taxas de corrosão. Segundo a norma, NACE-RP-07-75, para a concentração de 1,5 g/L de tanino, a taxa de corrosão é classificada como corrosão alta, para os demais meios, como corrosão severa. Os valores de eficiência do tanino como inibidor da corrosão foram de 72 % para 1,5 g/L, de 55 % para 6 g/L e de 39 % para 12 g/L.

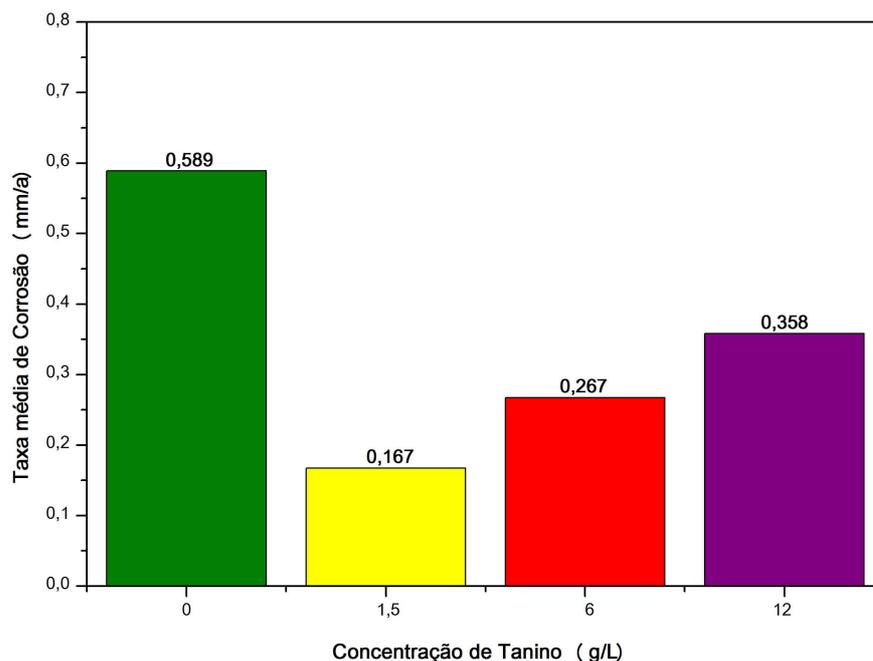


Figura 7.18. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO_2 , com O_2 , (70°C , 15 MPa, pH 3 e 360 h). Fonte: O autor.

As curvas de polarização dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 durante 360 h são apresentadas na Figura 7.19.

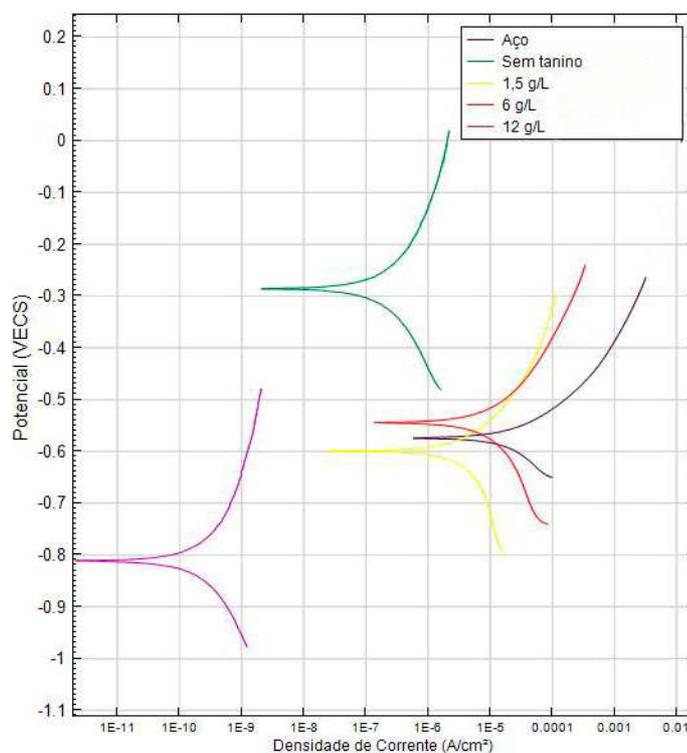
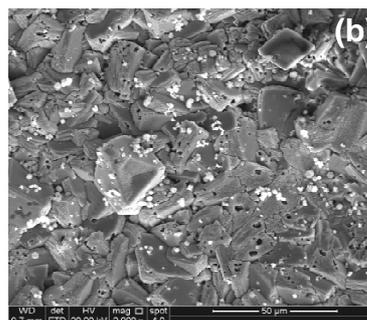
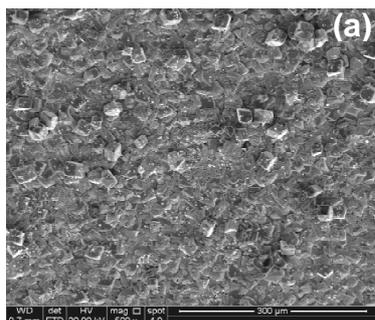


Figura 7.19. Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 (0,1 M, pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 , com O_2 , (70°C , 15 MPa, pH 3 e 360 h) e aço nu. Fonte: O autor.

Observou-se que, quando adicionado tanino, os potenciais de corrosão se tornaram menos positivos para todas as concentrações. Acredita-se que a diminuição no valor do potencial esteja relacionada com a formação de mais de um filme de produtos de corrosão e a baixa aderência entre os mesmos. No entanto, a densidade de corrente do filme formado para a concentração de 12 g/L é da ordem de 10^3 vezes menor que a densidade de corrente para a amostra exposta ao meio sem adição de tanino e da ordem de 10^6 vezes menor que a densidade de corrente do aço nu. Os parâmetros eletroquímicos encontram-se no Apêndice A.

A Figura 7.20 mostra imagens de MEV da superfície (vista de topo) das amostras de aço expostas ao meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 por um período de 2160 h. Para o meio sem adição de tanino se observou a formação de um filme de produtos de corrosão contendo carbonatos de ferro, Figura 7.20 (a), porém o mesmo apresentou corrosão por *pite*, Figura 7.20 (b). Para a concentração de 1,5 g/L, Figura 7.20 (c) e 7.20 (d), verifica-se a formação de dois filmes, um com morfologia típica de ferrotanatos e outro de carbonato de ferro, sendo que o FeCO_3 está aderido à superfície do aço. Na Figura 7.20 (e) referente à concentração de tanino de 6 g/L pode se observar a presença de três filmes. Pela estrutura morfológica apresentada, o filme aderido à superfície do aço é o carbonato de ferro, Figura 7.20 (h) e o filme superior é composto de ferrotanatos, Figura 7.20 (f). Há indicações, devido à morfologia, que o filme intermediário seja um filme de carbonato de cálcio ou carbonato misto, de ferro e cálcio, Figura 7.20 (g). Também houve formação de dois filmes de produtos de corrosão para a concentração de 12 g/L de tanino, Figura 7.20 (i). Um filme com cristais semelhantes aos de FeCO_3 aderido ao aço, Figura 7.20 (l) e, acima deste, o filme de ferrotanatos, Figura 7.20 (j).

Sem Tanino



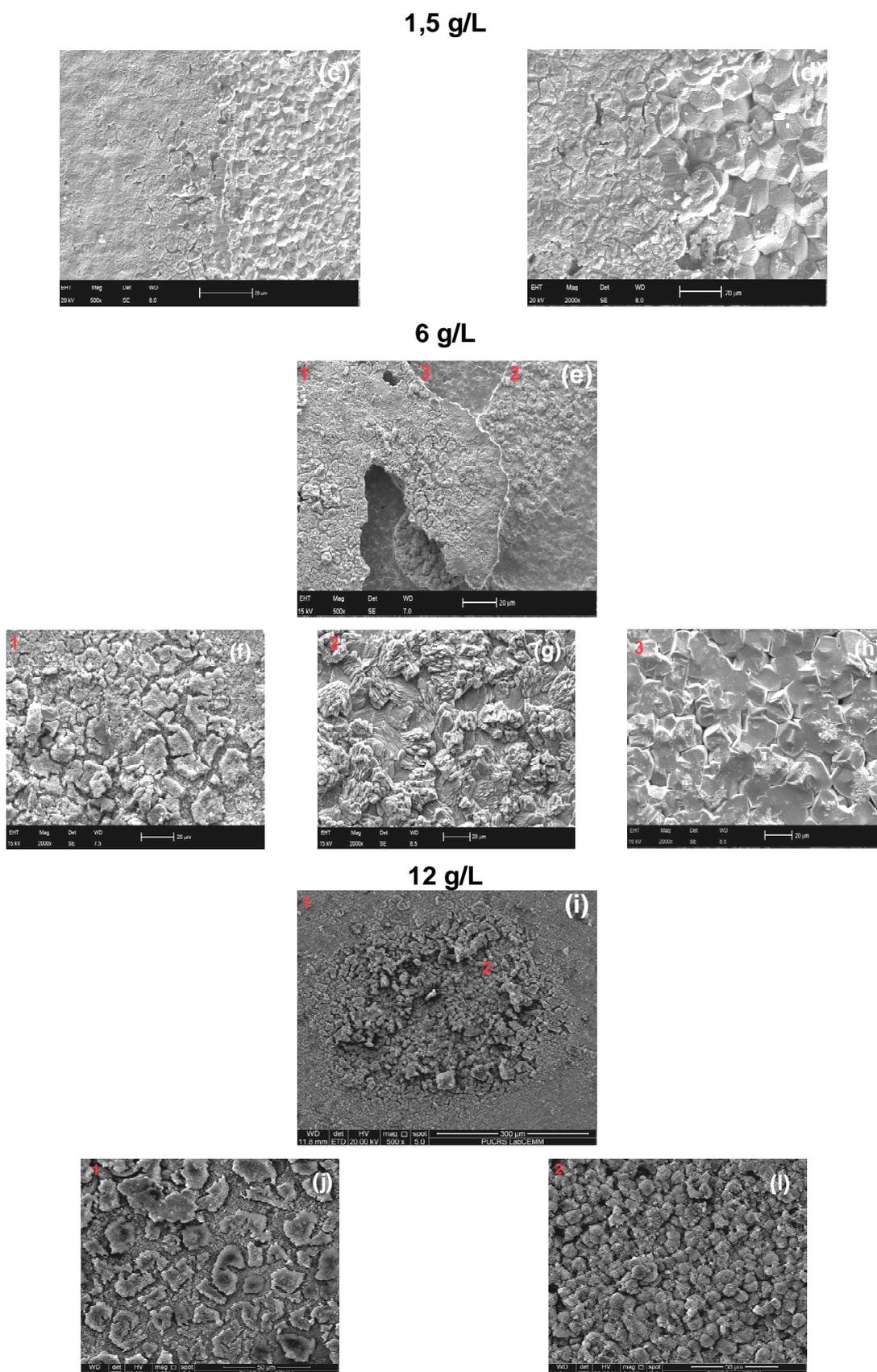
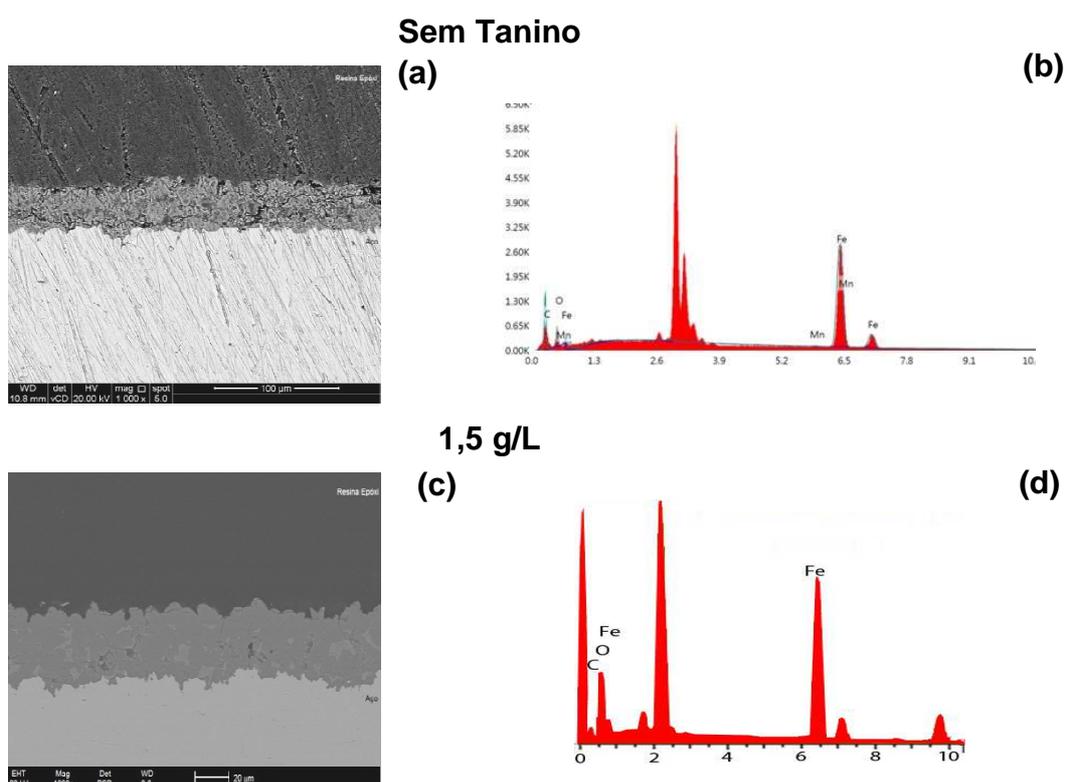


Figura 7.20. Imagens de MEV (vista de topo) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 , durante 2160 h, sob condições de 70°C , 15 MPa. (a) e (b) sem tanino, (c) e (d) 1,5 g/L, (e) 6 g/L e (i) 12 g/L. Fonte: O autor.

As imagens de MEV da seção transversal das amostras de aço bem como as composições elementares dos filmes de produtos de corrosão, obtidas por EDS, para as diferentes concentrações de tanino e para tempo de exposição de 2160 h estão representados na Figura 7.21.

Sem adição de tanino se observa um filme aderido à superfície do aço com espessura média de 39 μm . Para concentração de 1,5 g/L, se observa a formação de um filme pouco poroso, com presença de “esqueletos” de cementita e com boa aderência ao substrato, Figura 7.21 (c). A espessura média foi de 54 μm . Segundo Zhang (2011), a presença de maior quantidade de ferro em relação à quantidade de oxigênio se deve a presença, não só, de FeCO_3 como também da fase Fe_3C .

Para 6 g/L, se observa um filme denso e bem aderido à superfície do aço, no entanto, há uma pequena fratura no filme de produtos de corrosão. Provavelmente esta seja a região de interseção entre o fim de um filme e começo de outro. A espessura média total dos filmes de produtos de corrosão foi de 50 μm . Para 12 g/L, dois filmes estão presentes, provavelmente, ferrotanatos e FeCO_3 , sendo visível a falta de aderência entre eles, Figura 7.21 (g). A espessura media foi de 31 μm .



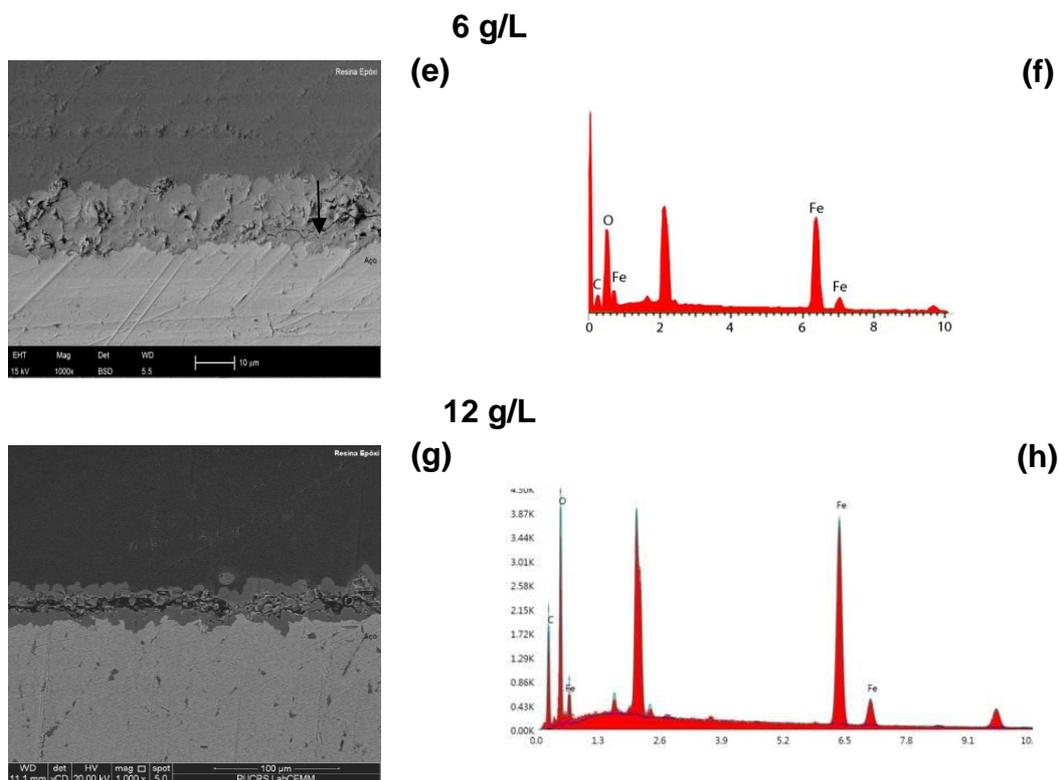


Figura 7.21. (a), (c), (e) e (g) Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados em água saturadas com CO_2 e com O_2 , durante 2160 h para as diferentes concentrações de tanino (70 °C, 15 MPa, pH 3). (b), (d), (f) e (h) Espectros de EDS. Fonte: O Autor.

A Figura 7.22 mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química para os ensaios em água saturada com CO_2 com a presença de oxigênio para tempo de exposição de 2160 h.

Observa-se que o filme de produtos de corrosão formado sem adição de tanino foi removido no nono ciclo. Os filmes formados em presença de tanino mostraram ser resistentes a decapagem química tanto quanto sem tanino, uma vez que para 1,5 g/L e 6 g/L os filmes foram removidos, no oitavo ciclo e para 12 g/L, no nono ciclo. Observa-se na Figura 7.23 o gráfico da taxa de corrosão em função das concentrações de tanino para tempo de exposição de 2160 h.

Mesmos valores para a taxa de corrosão foram obtidos para o meio sem adição de tanino e para o meio com adição de tanino com concentração de 6 g/L. Assim como, valores muito próximos, para as concentrações de 1,5 g/L e 12 g/L., sendo classificadas, segundo norma, NACE-RP-07-75, como corrosão moderada.

Os valores de eficiência do tanino como inibidor da corrosão foram de 42 % para 1,5 g/L, 0 % para 6 g/L e 47 % para 12 g/L.

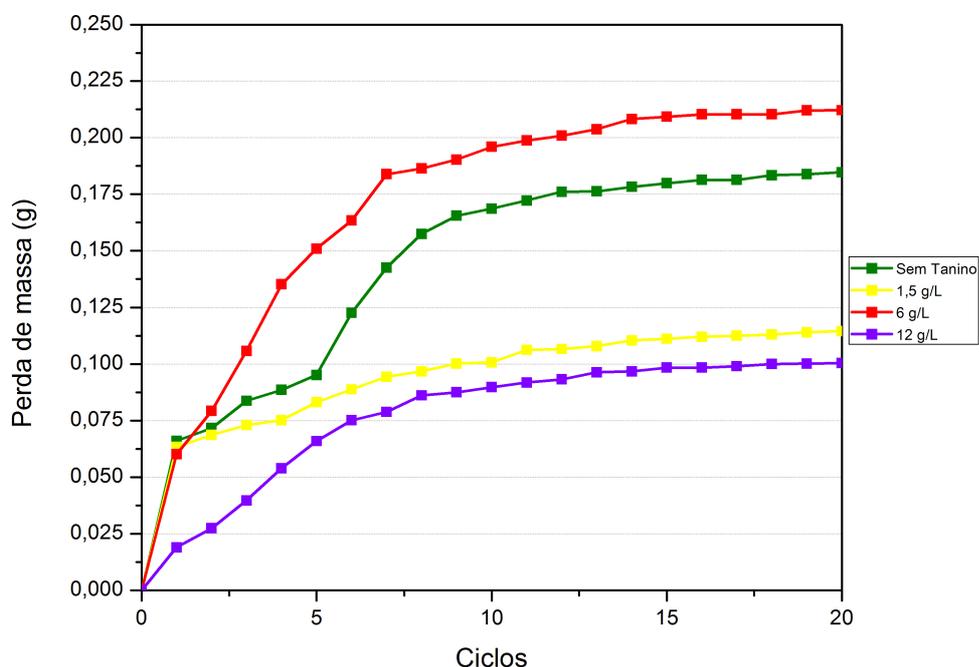


Figura 7.22. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem das amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 , durante 2160 h a 70°C , 15 Mpa e pH3. Fonte: O autor.

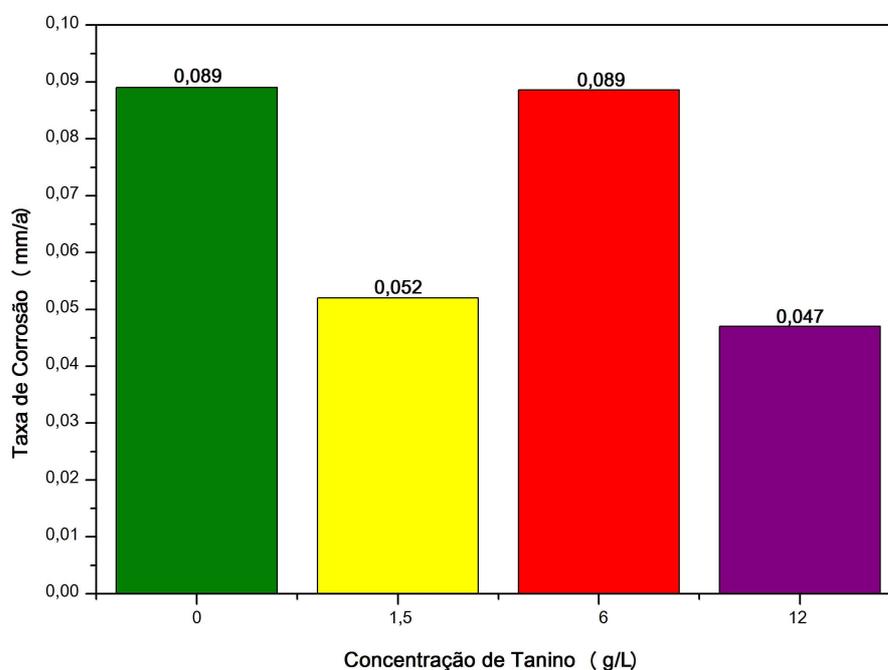


Figura 7.23. Taxa de corrosão, por perda de massa, em função das concentrações de tanino para amostras de aço expostas a soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 , durante 2160 h, sob condições de 70°C , 15 MPa e pH 3. Fonte: O autor.

As curvas de polarização para os filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 em 2160 h estão

representadas na Figura 7.24. E mediante extrapolação das curvas anódicas e catódicas no potencial de corrosão observou-se que, para tempos longos, o valor de potencial de corrosão foi menos negativo para as concentrações de 1,5 g/L e 6 g/L, quando comparado ao sem adição de tanino. O menor valor de densidade de corrente de corrosão foi obtido para a menor concentração de tanino, 1,5 g/L, quando comparado com a amostra de aço nu. Valores dos parâmetros eletroquímicos encontram-se no Apêndice A.

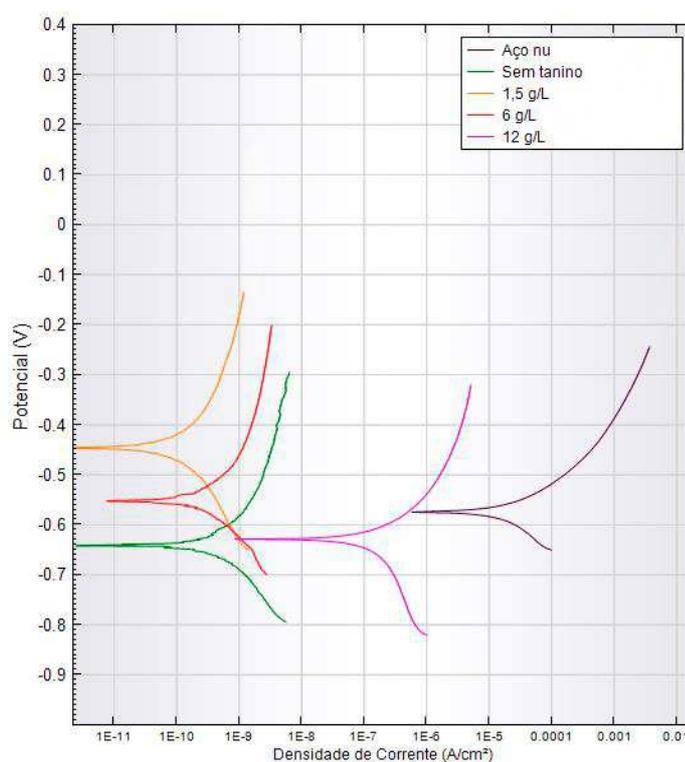


Figura 7.24. Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 (0,1 M, pH 7) dos filmes de produtos de corrosão formados em soluções aquosas saturadas com CO_2 com presença de O_2 , a 70 °C, 15 MPa e pH 3 durante 2160 h e aço nu. Fonte: O autor.

Em suma, foi possível identificar pelas imagens de MEV que em ambiente de água saturada com CO_2 , em presença de O_2 para os diferentes tempos de exposição, que sem adição de tanino um filme de óxidos e/ou óxido-hidróxidos de ferro foi formado na superfície do aço, exceto para tempo de 2160 h. Neste caso, foi observado um filme com aspecto de carbonato de ferro, no entanto com presença de corrosão por pite. Contudo, quando foi adicionado tanino observou-se a formação de dois filmes de produtos de corrosão para as concentrações de tanino testadas. Os filmes formados foram, predominantemente, de ferrotanatos e carbonato de ferro.

Observou-se uma significativa redução nos valores das taxas de corrosão, calculadas por perda de massa, para o tempo de exposição do aço ao meio corrosivo por um período de 2160 h em relação aos tempos de exposição de 168 h e 360 h, como observado na Figura 7.25.

Taxas de corrosão mais altas foram observadas para os meios sem tanino e com tanino na concentração de 12 g/L para tempos de exposição de 168 h e 360 h, respectivamente, indicando que menores concentrações de tanino, nestes casos, possuem efeitos inibitórios mais significativos.

A análise das taxas de corrosão para os ensaios com diferentes tempos de exposição revela que o tanino atuou como inibidor para todas as concentrações (1,5 g/L, 6 g/L e 12 g/L), pois houve redução das taxas de corrosão em relação ao meio sem tanino. O mesmo comportamento não foi observado para a concentração de 6 g/L, 2160 h.

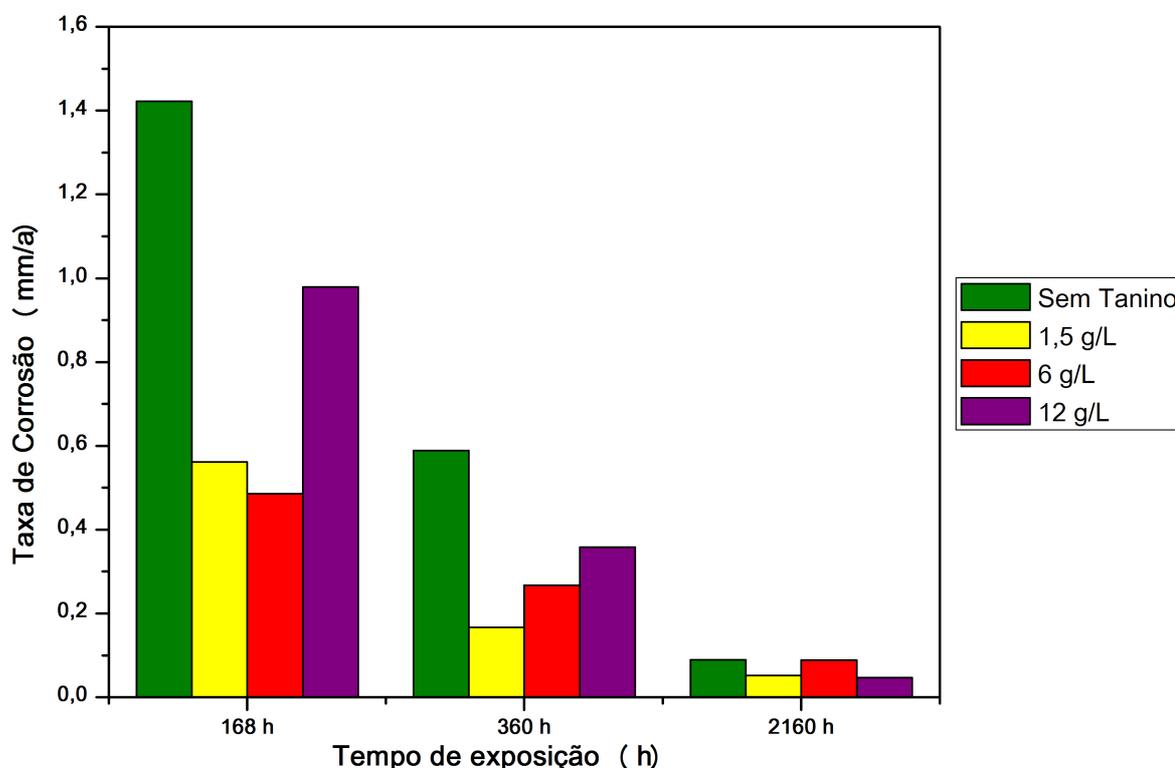


Figura 7.25. Taxa de corrosão em função dos diferentes tempos de exposição: 168 h, 360 h e 2160 h que foram expostas à solução aquosa saturada com CO₂ em presença de O₂, (70 °C, 15 MPa e pH 3). Fonte: O autor.

É importante salientar que no estudo de López^a (2003), os filmes de FeCO_3 foram considerados passivadores quando formados em meios anaeróbios, pois em meios com presença de oxigênio este foi considerado instável. Choi et al. (2010) também relata que a presença de O_2 inibe a formação de um filme com características protetoras de FeCO_3 . Porém, os resultados obtidos neste trabalho mostram que o tanino atuou como barreira para a difusão de O_2 e/ou na complexação dos óxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+} , formando filmes de ferrotanatos e, dessa forma, houve 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 .

Segundo Li et al. (2008), à medida que o tempo passa, íons de Fe^{2+} e CO_3^{-2} atingem a supersaturação e excedem o limite de solubilidade, precipitando na superfície do aço, formando o filme de produto de corrosão de carbonato de ferro. Também observaram que com o aumento do tempo de exposição houve alterações significativas na cinética eletroquímica, indicando a formação de filmes de produtos de corrosão mais protetores quanto maior o tempo de exposição.

Para uma melhor compreensão dos tipos de filmes de produtos de corrosão formados foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X.

A Figura 7.26 mostra, de forma comparativa, os resultados da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier do pó de tanino da acácia negra e do filme de produtos de corrosão formado no aço em presença de 12 g/L de tanino. De acordo com os espectros de infravermelho, observa-se que houve, apenas, redução na intensidade das bandas quando comparado os espectros do filme de produtos de corrosão com o pó de tanino original. Percebe-se também uma ampla banda de absorção entre 3700 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} atribuído à presença do grupo hidroxila. A redução da intensidade do pico em torno de 3413 cm^{-1} designa a redução de grupos OH livres, uma vez que é a proximidade dos grupos hidroxilas com os anéis aromáticos que permite a complexação dos íons de ferro com o tanino.

Segundo Jaén e Navarro (2009) a banda pronunciada de OH em torno de 1617 cm^{-1} diminui no filme de produtos de corrosão em relação ao pó de tanino original e a banda 1419 cm^{-1} é formada. Isso é atribuído ao caráter amorfo dos precipitados. Substituições de anéis de benzeno são representadas por picos pequenos em torno de 1300 a 1000 cm^{-1} (Rahim et al., 2007). Os picos em torno de 860 , 733 e 626 cm^{-1} podem estar relacionados com a lepidocrocita ($\gamma - \text{FeOOH}$), goetita ($\alpha - \text{FeOOH}$) e magnetita (Fe_2O_3) (Rahim, 2005, Rahim e Kassim, 2008; Yahya et al., 2008).

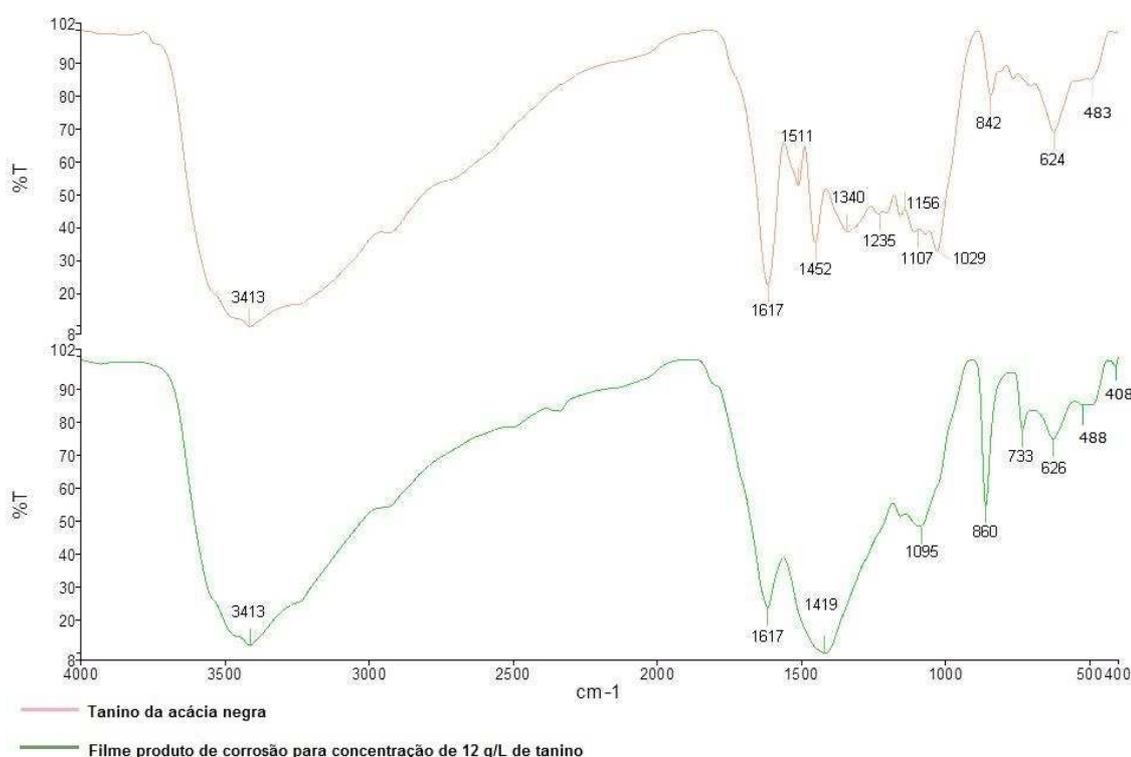


Figura 7.26. Espectros de infravermelho obtidos para o pó do tanino vegetal da acácia negra e para o filme de produtos de corrosão formado no aço SAE 1010 após 168 h de reação à alta pressão em meio de água saturada com CO_2 aerada com concentração de 12 g/L de tanino (Fonte: O autor).

A Figura 7.27 apresenta os difratogramas do aço nu e dos filmes de produtos de corrosão formados nas amostras de aço após corrosão com adição de tanino para diferentes tempos de exposição. Diferentemente do difratograma do aço nu, Figura 7.27 (a), quando adicionado tanino observou-se alguns picos de Fe reduzidos e a presença de carbonato de ferro, lepidocrocita (L), magnetita (M) e, por vezes, goetita (G).

Análises de raios X realizadas em produtos de corrosão, reportadas por Yahya et al. (2008) indicam que quando adicionado tanino do quebracho e do mangue houve redução da lepidocrocita em ferrotanatos (amorfos), preferencialmente. No entanto, o pico da magnetita permaneceu inalterado, pois segundo estes mesmos autores, é um óxido estável e que adere fortemente na superfície do metal, propiciando uma barreira protetora.

Os picos principais dos espectros dos filmes com a presença de tanino são semelhantes, com mudanças, apenas, na intensidade. Houve redução nos picos de magnetita com o aumento da concentração de tanino, Figura 7.27 (b) e Figura 7.27 (c). No entanto, para a mesma concentração de tanino, Figura 7.27 (c) e 7.27 (d), se observou um aumento na intensidade dos picos para tempos mais longos.

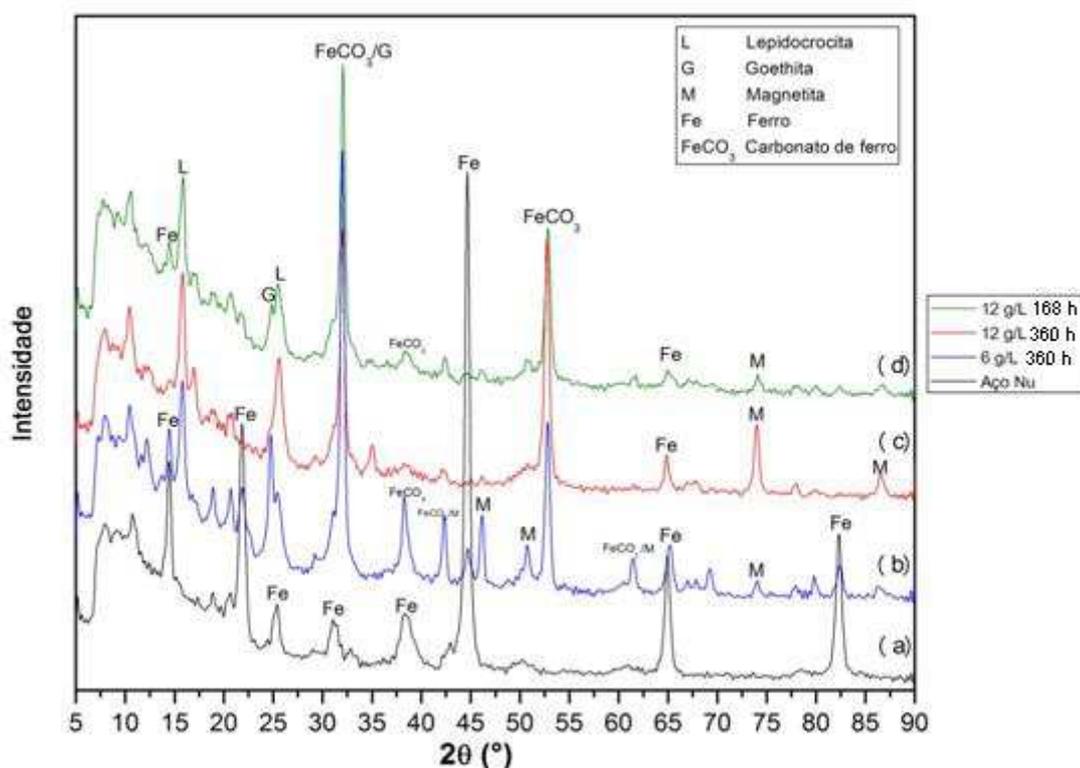


Figura 7.27. Difractogramas dos filmes de produtos de corrosão formados sob condições de 70 °C, 15 MPa, pH 3 e aço nu. (a) Aço nu, (b) 6 g/L e 360 h de exposição, (c) 12 g/L e 360 h de exposição e (d) 12 g/L e 168 h de exposição. Fonte: O autor.

Análises de raios X confirmam a presença de filmes de produtos de corrosão formados por óxidos e hidróxidos de ferro bem como FeCO₃ para as diferentes concentrações de tanino e tempos de exposição. Os difratogramas analisados em separados estão no Apêndice B.

8. CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o tanino da acácia negra não apresenta potencial para utilização como inibidor da corrosão em meio de água saturada com CO_2 sem a presença de O_2 sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3 durante 168 h, pois não houve redução significativa nas taxas de corrosão, calculadas por perda de massa, para as concentrações de tanino testadas. Todas as taxas de corrosão foram classificadas como corrosão severa, segundo valores da NACE-RP-07-75. Observou-se a formação de filmes de produtos de corrosão de FeCO_3 para todos os casos, no entanto, sem adição de tanino os cristais formados apresentam estruturas mais definidas. Não se observou a formação de filmes de ferrotanatos quando adicionado tanino da acácia negra.

No entanto, os resultados indicaram que o tanino da acácia negra, em meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 sob condições de 70 °C, 15 MPa e pH 3, apresenta caráter inibitório, uma vez que observou-se redução nas taxas de corrosão, por perda de massa, para os diferentes tempos de exposição, exceto para a concentração de 6 g/L para tempo de 2160 h. Segundo valores da NACE-RP-07-75, as taxas de corrosão foram classificadas como moderada para 2160 h, enquanto que para 168 h e 360 h, como severa. Com exceção da concentração de 1,5 g/L de tanino durante 360 h que foi considerada alta.

O filme de produtos de corrosão formado sem adição de tanino possui, predominantemente, óxidos e hidróxidos de ferro. Quando adicionado tanino vegetal da acácia negra, além da de óxidos e hidróxidos de ferro, também houve formação de carbonato de ferro e ferrotanatos (amorfos). O tanino da acácia negra, em meio aquoso saturado com CO_2 com presença de O_2 , atua como uma barreira para a

difusão de O_2 e/ou na complexação dos óxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+} formando filmes de ferrotanatos, propiciando condições favoráveis para a formação de filmes de produtos de corrosão de $FeCO_3$ com características protetoras.

9. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises de impedância para melhor compreensão dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço;
- Realizar análises de isotermas de adsorção para obterem-se informações do mecanismo de inibição da corrosão;
- Utilizar frações de tanino vegetal da acácia negra como inibidor de corrosão em aço SAE 1010 para melhor compreensão dos mecanismos de formação dos ferrotanatos, uma vez que modificando a estrutura molecular haverá modificação na complexação do tanino;
- Avaliar a potencialidade de inibição do tanino vegetal da acácia negra em ambiente com água saturada com CO₂ em presença de oxigênio testando as diferentes concentrações de tanino vegetal da acácia negra a 70 °C. No entanto, em pressão atmosférica para acompanhamento em tempo real dos parâmetros eletroquímicos;
- Para fins de comparação, realizar experimentos sob as mesmas condições realizadas neste trabalho, porém com outros taninos, de *pinus* e/ou *quebracho*, por exemplo.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v66, n. 1. p. 1-9, 2007.

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.

ASSUNÇÃO, S. S. et al. Extrato de alho como inibidor natural de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico. In: **48° Congresso Brasileiro de Química**: 2008, Rio de Janeiro. Resumos...Rio de Janeiro: CBQ, 2008.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal. ASTM G31-72 (reapproved 2004). Pennsylvania (EUA), 2012. 8p.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BRESTON, J. N. Corrosion Control with Organic Inhibitors. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 8. p. 1755-1761, 1952.

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. Rio de Janeiro. 2005. 149p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

CHAIEB, E. et al. Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 27, n. 7, p. 1254-1258, 2009.

CHOI, Y. S.; NESIC, S.; YOUNG, D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂ – Water environments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 9233-9238, 2010.

CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; NEŠIĆ, S. Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers. **Corrosion**. v. 54, p. 194 – 203, 1998.

DALLA VECCHIA, F. **Degradação da interface aço-pasta de cimento de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico em aquífero salino da Bacia do Paraná**. Porto Alegre. 2012. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

DECUSATI, O. G. Acacicultura, um marco na economia gaúcha. In: **Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales – Programa CYTED**, 2007, Porto Alegre. Artigo... Porto Alegre: CYTED, 2007, CD-ROM.

DUAN Z. H₂O-CO₂ System Phase Equilibrium Calculation. Disponível em: <http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o_co2/index.htm>. Acesso em 26/03/2013.

FARELAS, F. et al. Evolution of dissolution process at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. **Corrosion Science**. 2009.

FERREIRA, P. A. et al. Pré-Seleção de Inibidores para Dutos de Produção com Aplicação de Técnica eletroquímica e Gravimétrica. In: **22° Congresso Brasileiro de Corrosão**: 2002, Salvador. Resumos...Salvador: CONBRASCORR, 2002.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC, 4ª edição. 2003. 360p.

GOMES, A. W. M. **Inibidores de corrosão extraídos em vegetais tropicais**. Campinas. 1999. 100p. Tese (Doutorado). Curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

GUST, J.; SUWALSKI, J. Use of Mössbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 355-365, 1994.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. Springer, 2010. 377p.

Han, J. et al. Chemistry and Structure of the Passive Film on Mild Steel in CO₂ Corrosion Environments. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 6296–6302, 2009.

HEUER, J. K.; STUBBINS, J. F. An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1231-1243, 1999.

IGLESIAS, J. et al. On the Tannic Acid Interaction with Metallic Iron. **Hyperfine Interactions**, v. 134, p. 109-114, 2001.

JAÉN, J. A.; NAVARRO, C. Mössbauer and infrared spectroscopy as a diagnostic tool for the characterization of ferric tannates. **Hyperfine Interactions**, v. 192, p. 61-67, 2009.

JAÉN, J. A et al. Characterization of reaction products of iron and iron salts and aqueous plant extracts. **Hyperfine Interactions**, v. 122, p. 139-145, 1999.

KUZNETSOV, Y. I. Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions. **Russian Chemical Reviews**, v. 73, n. 1, p. 75-87, 2004.

LAHODNY-ŠARC, O.; KAPOR, F. Corrosion inhibition of carbon steel in the near neutral media by blends of tannin and calcium gluconate. **Materials and Corrosion**, v. 53, p. 264-268, 2002.

Li, T.; et al. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 15, n. 6, p. 702-706, 2008.

LÓPEZ^a, 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.

LÓPEZ^b, D. A.; et al. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 69-85, 2003.

MACIEL, A. A. M. et al. Eficácia de microemulsão contendo vegetais na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020. In: **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: 2007**, São Paulo. Resumos... São Paulo: SBQ, 2007.

MARTINEZ, S.; ŠTAGLJAR, I. Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 640, p. 167-174, 2003.

MARTINEZ, S.; ŠTERN, I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. **Applied Surface Science**, v. 199, p. 83-89, 2002.

MARTINEZ, S.; ŠTERN, I. Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 973-978, 2001.

MARTINEZ, S.; ŠTERN, I. Ferric-Tannate Formation and Anticorrosive Properties of mimosa Tannin in Acid Solutions. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 13, n. 4, p. 191-199, 1999.

MATAMALA, G.; SMELTZER, W. DROGUETT, G. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1351-1362, 2000.

MATAMALA, G.; SMELTZER, W. DROGUETT, G. Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems. **Corrosion Science**, v. 50, n. 4, p. 270-275, 1994.

MELLO, L. A. M. Seleção de inibidores de corrosão para sistemas de produção de óleo e gás. **CT TMEC**. Relatório técnico, n. 062/2010

MOISSEVA, L. S.; RASHEVSKAYA, N. S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO₂-containing aqueous media. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 10, p. 1626-1633, 2002.

MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, v. 44. P.1223-1246, 2002.

NACE Standard RP0775. Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, n° 21017. 2005. 16p.

NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gás pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308-4338, 2007.

NGA, C. S. et al. **Rustworhy**: Heel Yunn School. 89p, CD-ROM, 2011.

OLIVEIRA, G. S. et al. Avaliação de Potenciais Inibidores de Corrosão de Aços para Operação de Acidificação de Poços de Petróleo. In: **22° Congresso Brasileiro de Corrosão**: 2002, Salvador. Resumos...Salvador: CONBRASCORR, 2002.

PAOLINELLI, L. D.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2456-2464, 2008.

PERES, R. S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. S. Black Wattle Tannin as Steel Corrosion Inhibitor. **ISRN Corrosion**, v. 2012, p. 1-9, 2012.

PERES, R. S. **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020**. Porto Alegre. 2010. 84p. Dissertação (Mestrado em Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

PERES R. S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. S., SEFERIN, M. Estudo do tanino de acácia como inibidor de corrosão de aço carbono. In: **Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: Nuevas Fuentes, Tecnología y Contro de Calidade.**, 1ª Edição, Porto Alegre – RS: EDIPUCRS, 61-70.

QURAIISHI, I. H.; FAROOQI; SAINI, P. A. Investigation of Some green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems. **Corrosion Science**. v. 55, n. 5. p. 493-497, 1999.

RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannis in Corrosion Protection of Iron and Steel. **Recent Patents on Materials Science**, v. 1, p. 223-231, 2008.

RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 49, p. 402-417, 2007.

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.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. **Materials letters**, v. 62, p. 113-116, 2008.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, p. 1-15, 2012

SILVA^a, F. B.; et al. Extrato de mate como inibidor da corrosão do aço-carbono 1020. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**: 2007, São Paulo. Resumos... São Paulo: SBQ, 2007.

SILVA^b, F. B.; et al. Ação do extrato de romã na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de cloreto. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**: 2007, São Paulo. Resumos... São Paulo: SBQ, 2007.

SLOBODYAN, Z. V.; KUPOVYCH, R. B.; MAHLATYUK, L. A. Influence of Tannin extracts on the corrosion resistance of 20 steel in tap water and in 5% HCl. **Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 609-611, 2009.

VENTER, P.B. et al. Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. **Phytochemistry**, v. 83, p. 153-167, 2012.

YAHYA, S. et al. Phase Transformation of Rust in the Presence of Various Tannins. **Journal of Physical Science**, v. 19, n. 1, p. 31-41, 2008.

YIN, Z. F^a.; et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel. **Surf. Interface Anal**, v. 41, p. 517-523, 2009.

YIN, Z. F^b.; et al. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 1, p. 5-13, 2009.

WU, S. L.; et al. EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. **Applied Surface Science**, v. 228, p. 17-25, 2004.

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.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1676-1685, 2011.

11. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

Artigos completos publicados em congresso:

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; DALLA VECCHIA, F. Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO₂ supercrítico. In: **32° Congresso Brasileiro de Corrosão**: 2012, Salvador. Artigos...Salvador: INTERCORR, 2012.

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; DALLA VECCHIA, F. Avaliação do Desempenho da Adição de Tanino Vegetal da Acácia Negra como Inibidor de Corrosão em Aço ao Carbono em Presença de CO₂ Supercrítico. In: **20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**: 2012, Joinvile. Artigos...Joinvile: CBECIMAT, 2012.

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; DALLA VECCHIA, F.; MORAES, M.; AZAMBUJA, D.; CENDRON, S. Efeito da adição de tanino vegetal da acácia negra no processo corrosivo do aço ao carbono em presença de CO₂ supercrítico. In: **2° Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**: 2013, Rio de Janeiro. Artigos...Rio de Janeiro: Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2013.

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; MORAES, M.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. Emprego do Tanino Vegetal da Acácia Negra como Inibidor do Processo Corrosivo do Aço ABNT 1010 em Presença de CO₂ Supercrítico. In: **21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**: 2014, Cuiabá. Artigos...Cuiabá: CBECIMAT, 2014.

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; MORAES, M.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. Ação do Tanino Vegetal da Acácia Negra como Inibidor do Processo Corrosivo do Aço SAE1010 a Alta Pressão de CO₂. In: **3° Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**: 2015, Rio de Janeiro. Artigos...Rio de Janeiro: Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015.

APÊNDICE A

Mediante extrapolação das curvas anódicas e catódicas no potencial de corrosão das curvas de polarização foram obtidos os valores de densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização para todos os ensaios realizados sem e com a presença de O₂ para as diferentes concentrações e para os diferentes tempos de exposição.

Para os experimentos sem O₂, verificou-se que em presença de tanino os potenciais de corrosão foram deslocados para valores mais nobres. Os parâmetros eletroquímicos indicam ação inibitória para a concentração de 1,5 g/L e 6 g/L, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 70 °C, 15 MPa, pH 3 em ausência de O₂ para tempos de exposição de 168 h.

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	- 0,57	1,4x10 ⁻⁵	1,1	1,6x10 ⁻¹
Sem tanino	- 0,60	8,4x10 ⁻⁷	14	9,6x10 ⁻³
1,5 g/L	- 0,45	8,3x10 ⁻¹¹	242.000	9,5x10 ⁻⁷
3 g/L	- 0,16	1,1 x10 ⁻⁶	13	1,2x10 ⁻²
6 g/L	- 0,14	8,4x10 ⁻¹¹	156.000	9,6x10 ⁻⁷

Os dados da Tabela 2 são dos ensaios realizados durante 168 h sob condições de 70 °C e 15 MPa, porém com a presença de oxigênio. Potenciais de

corrosão mais nobre são observados com o aumento da concentração de tanino bem como há um aumento na resistência a polarização.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 70 °C, 15 MPa, pH 3 em presença de O₂ para tempos de exposição de 168 h.

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	- 0,57	1,4x10 ⁻⁵	1,1	1,6x10 ⁻¹
Sem Tanino	- 0,82	5,5x10 ⁻⁷	366	6,2x10 ⁻⁴
1,5 g/L	- 0,51	2,4x10 ⁻⁶	6,6	2,7x10 ⁻²
2 g/L	- 0,47	1,8x10 ⁻⁷	127	2,1x10 ⁻³
3 g/L	- 0,12	3,9x10 ⁻⁸	335	4,4x10 ⁻⁴
6 g/L	- 0,39	2,2x10 ⁻¹⁰	79.900	2,6x10 ⁻⁶
12 g/L	0,14	4,5x10 ⁻¹¹	529.000	5,2x10 ⁻⁷

Os resultados dos ensaios realizados durante 168 h sob condições de 70 °C e 15 MPa em presença de oxigênio para pH diferentes, indicam que a acidificação do meio não causa mudanças significativas nos parâmetros eletroquímicos, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 70 °C, 15 MPa, pH 3 e 1<pH<2 em presença de O₂ para tempos de exposição de 168 h.

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	- 0,57	1,4x10 ⁻⁵	1,1	1,6x10 ⁻¹
Sem Tanino	- 0,82	5,5x10 ⁻⁷	366	6,2x10 ⁻⁴
6 g/L	- 0,39	2,2x10 ⁻¹⁰	79.900	2,6x10 ⁻⁶
6 g/L (1<pH<2)	- 0,35	9,8x10 ⁻¹¹	253.000	1,1x10 ⁻⁶

Os dados da Tabela 4 são dos ensaios realizados durante 360 h sob condições de 70 °C e 15 MPa em presença de oxigênio. Os resultados indicam a formação de filme de produtos de corrosão com características protetoras ocorreu apenas para a concentração de 12 g/L.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 70 °C, 15 MPa, pH 3 em presença de O₂ para tempos de exposição de 360 h.

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	- 0,57	1,4x10 ⁻⁵	1,1	1,6x10 ⁻¹
Sem Tanino	- 0,29	7,0x10 ⁻⁸	237	8,0x10 ⁻⁴
1,5 g/L	- 0,60	1,3	10	1,5x10 ⁻²
6 g/L	- 0,54	2,9	4,1	3,3x10 ⁻²
12 g/L	- 0,81	5,7x10 ⁻¹¹	215.000	6,5x10 ⁻⁷

Os dados da Tabela 5 são do ensaio realizado durante 2160 h sob condições de 70 °C e 15 MPa em presença de oxigênio. Os resultados dos parâmetros eletroquímicos indicam características mais protetoras para os filmes formados com a menor concentração de tanino, 1,5 g/L.

Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 70 °C, 15 MPa, pH 3 em presença de O₂ para tempos de exposição de 2160 h.

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	- 0,57	1,4x10 ⁻⁵	1,1	1,6x10 ⁻¹
Sem Tanino	- 0,64	2,3x10 ⁻¹⁰	77.000	2,6x10 ⁻⁷
1,5 g/L	- 0,45	4,2x10 ⁻¹¹	351.000	4,8x10 ⁻⁷
6 g/L	- 0,55	1,3x10 ⁻¹⁰	114.000	1,5x10 ⁻⁶
12 g/L	- 0,63	4,6x10 ⁻⁸	213	5,3x10 ⁻⁴

APÊNDICE B

Os difratogramas da Figura 3, apresentam os picos de ferro. E os produtos de corrosão depois de expostos ao meio de água saturada com CO_2 em presença de O_2 a 70°C , 15 MPa e pH 3 para diferentes concentrações de tanino e tempos de exposição. Todos difratogramas dos produtos de corrosão, apresentam goethita (g), lepidocrocita (L), magnetita (M) e FeCO_3 .

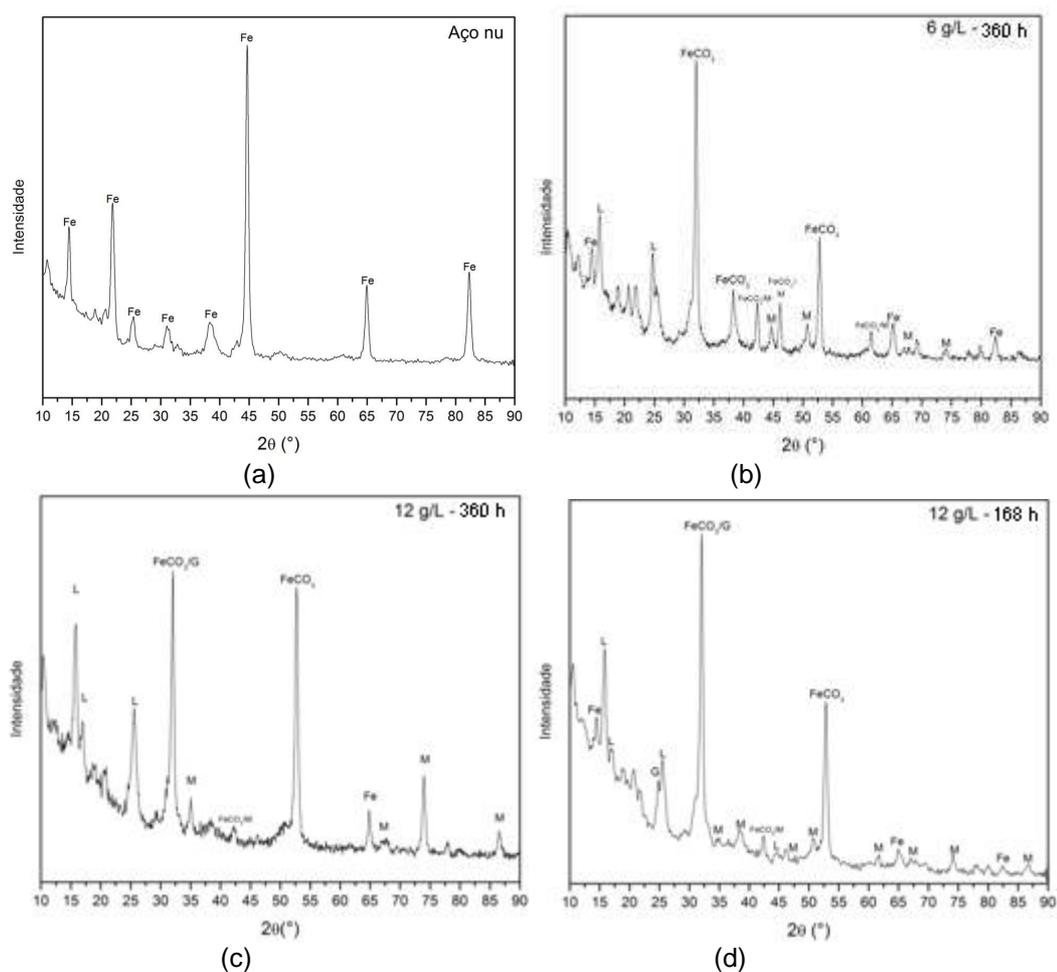


Figura 3. Difratogramas de raios X do aço nu e dos filmes de produtos de corrosão formados sob condições de 70°C , 15 MPa, pH 3. (a) Aço nu, (b) 6 g/L e 360 h de exposição, (c) 12 g/L e 360 h de exposição e (d) 12 g/L e 168 h de exposição. Fonte: O autor.

Os picos de Fe ou foram reduzidos ou transformados em produtos de corrosão quando adicionado tanino. Verificou-se que para mesmo tempo de exposição, 360 h, houve redução da quantidade de magnetita (M) presente e maior intensidade do pico de FeCO_3 em $2\theta = 52,5^\circ$. Já, para mesma concentração, 12 g/l, mas tempo diferente, se observa a presença em maior quantidade de magnetita.