

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**EFEITO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS NA CORROSÃO ELETROLÍTICA DE
AÇOS PARA DUTOS DE PETRÓLEO**

Priscila Schütz

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**EFEITO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS NA CORROSÃO ELETROLÍTICA DE
AÇOS PARA DUTOS DE PETRÓLEO**

Priscila Schütz
Bacharel em Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela orientação, oportunidade e ensinamentos.

Aos colegas do Eletrocorr pela ajuda, incentivo e descontração.

À bolsista de iniciação científica Sara Matte Manhabosco pelo auxílio.

À empresa TRANSPETRO pelas amostras cedidas.

Aos meus pais, minha irmã e meu marido Henrique pelo apoio.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS.....	vii
RELAÇÃO DE TABELAS.....	x
SIMBOLOGIA.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Corrosão externa de dutos.....	2
2.2 Corrosão interna de dutos.....	3
2.3 Petróleo.....	6
2.4 Ácidos naftênicos	8
2.5 Corrosão naftênica.....	9
2.6 Eletroquímica de ácidos carboxílicos	12
2.7 Corrosão do ferro em Sulfato.....	14
2.8 Aços utilizados na fabricação de dutos.....	15
2.8.1 Aço API 5LX56.....	17
2.9 Formas de corrosão.....	19
2.9.1 Corrosão uniforme.....	19
2.9.2 Corrosão por pites.....	20
2.10 O papel das inclusões.....	21
2.11 Inibidores.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Amostras metálicas.....	29
3.1.1 Preparação das mostras metálicas.....	30
3.2 Eletrólitos.....	30
3.2.1 Extrato aquoso do petróleo (lixívia).....	31
3.2.2 Ácidos naftênicos.....	31
3.2.3 Inibidor (DEA).....	33

3.3	Métodos eletroquímicos.....	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Lixívia.....	34
4.2	Meios contendo ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA).....	41
4.3	Meios contendo ácido ciclohexanobutírico (CHBA).....	62
4.4	Meios contendo ácido capróico (CA).....	73
4.5	Potencial de circuito aberto em função do tempo.....	76
4.6	Dietanolamina como inibidor de corrosão.....	77
5.	CONCLUSÕES	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG.1 Esquema de uma seção duto enterrado com os principais agentes corrosivos e inibidores.....	4
FIG.2 Esquema do sistema trifásico óleo-água-gás dentro do oleoduto.....	5
FIG.3 (a) visão geral da corrosão (b) seção transversal da amostra de duto corroída.....	5
FIG.4 Esquema do método de separação S.A.R.A.....	7
FIG.5 Moléculas de ácidos naftênicos, onde (a) ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA) e (b) ácido ciclohexanobutírico (CHBA).....	8
FIG.6 Micrografia do aço API 5L X56 cortado nas diferentes seções com relação à direção de laminação.....	18
FIG.7 Típica inclusão do aço API 5LX56.....	19
FIG.8 Esquema da adsorção de moléculas de inibidor em uma superfície metálica positivamente carregada.....	25
FIG.9 Estrutura molecular da dietanolamina.....	26
FIG.10 Ácidos carboxílicos comerciais utilizados.....	32
FIG.11 Voltamogramas do aço API 5LX56 em solução de lixívia de petróleo nigeriano e em solução de referência, (a) 10 mV.s ⁻¹ e (b) 1 mV.s ⁻¹	36
FIG.12 Voltamogramas do aço API 5LX56 em solução de lixívia de petróleo brasileiro e em solução de referência, a) 10 mV.s ⁻¹ e b) 1 mV.s ⁻¹	38
FIG.13 Análise de MEV da morfologia do ataque ao aço API 5LX56 em a) solução de referência, b) lixívia de petróleo nigeriano, c) lixívia de petróleo brasileiro.....	40
FIG.14 Voltamograma do ferro em solução de 0,01 mol.L ⁻¹ de sulfato e em adição de 9x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ de CPCA a 10 mV.s ⁻¹	42
FIG.15 Voltamogramas do aço API 5LX56 em 0,01mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ a 10 mV.s ⁻¹ e com adição de (a) 9x10 ⁻⁶ , 9x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ CPCA, e (b) 9x10 ⁻⁴ , 9x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ CPCA.....	44
FIG.16 Voltamogramas do aço API 5LX56 em 0,01mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e com adição de 9x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , 9x10 ⁻⁴ e 9x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ CPCA, a 1 mV.s ⁻¹	45
FIG.17 Relação entre o potencial de pite e do potencial de repassivação do API 5LX56 em diferentes concentrações de CPCA.....	46
FIG.18 Relação entre a densidade corrente anódica e catódica <i>versus</i> concentrações de CPCA (a) i anódica em -220 mV e -320 mV a 10 mV.s ⁻¹ , (b) i anódica em -320 mV a 1 mV.s ⁻¹ , (c) i catódica em -1020 mV a 10 mV.s ⁻¹ , (b) i catódica em -1020 mV a 1 mV.s ⁻¹	47

FIG.19 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (e), (e') e (e'') com adição de $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$	50
FIG.20 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b), (b') e (b'') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$	53
FIG. 21 Voltamograma do ferro em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com a adição de diferentes concentrações de CPCA, (a) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	55
FIG.22 Potencial de pite do ferro ARMCO e do API 5LX56 <i>versus</i> a concentração de CPCA, (a) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	57
FIG.23 Análise de MEV da corrosão ferro ARMCO a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) e (a'), em solução de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (b) e (b') em solução de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (c), (c') e (c'') em solução de $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$	59
FIG.24 Análise de MEV da corrosão do ferro ARMCO a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de (a) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$ e (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$ e referente à voltametria cíclica com potencial limitado -270 mV	61
FIG.25 Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com adição de 9×10^{-6} , 9×10^{-5} e 9×10^{-4} , $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (a) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	63
FIG.26 Voltamogramas do ferro puro 99,99% em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com adição de 9×10^{-6} , 9×10^{-5} e 9×10^{-4} , $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	64
FIG.27 Potenciais de pite <i>versus</i> a concentração de CHBA (a) do aço a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) do aço e do ferro a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	65
FIG.28 Relação entre a densidade corrente anódica e catódica <i>versus</i> concentrações de CHBA (a) i anódica em $-320 \text{ mV} -220 \text{ mV}$ a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) i anódica em -320 mV a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) i catódica em -1020 mV a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) i catódica em -1020 mV a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	66
FIG.29 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56, a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$	68
FIG.30 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$	70
FIG.31 Análise de MEV da corrosão do aço ferro a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$	72
FIG.32 Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com adição de 9×10^{-4} e $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CA, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	73

FIG.33 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b), (b'), (b'') e (b''') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CA}$	75
FIG.34 Potencial de circuito aberto em função do tempo em solução de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA para o aço API 5LX56 e para o ferro ARMCO, e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CHBA e CA para o aço API 5LX56.....	76
FIG.35 Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA e com adição de diferentes concentrações de DEA, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	78
FIG.36 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA (b), (b') e (b'') com adição de 10 ppm de DEA, (c) e (c') com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') (d'') com adição de 100 ppm de DEA e (e), (e'), (e'') com adição de 400 ppm de DEA.....	79
FIG.37 Voltamogramas do ferro puro em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA e com adição de diferentes concentrações de DEA, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	81
FIG.38 Análise de MEV da corrosão do ferro puro 99,99% a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA (b) com adição de 10 ppm de DEA, (c) com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') com adição de 100 ppm de DEA e (e) e (e') com adição de 400 ppm de DEA.....	84
FIG.39 Densidade de corrente anódica em -320 mV <i>versus</i> a concentração de DEA, em solução de CPCA a) para aço API 5LX56 e b) ferro puro 99,99%.....	85
FIG.40 Voltamograma do aço API 5LX56 em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com adição de diferentes concentrações de DEA a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	86
FIG.41 Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de 10 ppm de DEA, (c) e (c') com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') com adição de 100 ppm de DEA e (e) e (e') com adição de 400 ppm de DEA.....	88
FIG.42 Voltamograma do ferro 99,99% em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e com adição de diferentes concentrações de DEA a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	89
FIG.43 Análise de MEV da corrosão do ferro puro 99,99% em solução de (a) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de 10 ppm de DEA, (c) com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') e (d'') com adição de 250 ppm de DEA.....	92
FIG.44 Densidade de corrente anódica em -320 mV <i>versus</i> a concentração de DEA, em solução de sulfato puro, a) para aço API 5LX56 e b) ferro puro 99,99%.....	93

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1. Graus dos API 5L e suas características.....	17
Tabela 2. Composição Nominal e Química (% peso) do aço API 5L X56.....	30
Tabela 3. Composição química (% peso) do Fe ARMCO.....	30
Tabela 4. pH das soluções dos ácidos naftênicos.....	32
Tabela 5. Teor de sais e pH das lixívias.....	34
Tabela 6. Dados de potenciais e densidades de correntes extraídos dos voltamogramas das figuras 11 e 12.....	39

SIMBOLOGIA

CA – Ácido caprónico

CHBA – Ácido ciclohexanobutírico

CPCA – Ácido ciclopentanocarboxílico

DEA – Dietanolamina

E - Potencial

E_c - Potencial de corrosão

ENH - Eletrodo normal de Hidrogênio

E_{rep} – Potencial de repassivação

E_{pite} – Potencial de pite

i – Densidade de corrente

L - Longitudinal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

S - Superficial

t - Tempo

T – Transversal

TAN - Índice total de acidez

RESUMO

No estudo da corrosão interna de oleodutos a comunidade científica tem se voltado apenas para a presença de sais inorgânicos em águas decantadas em tanques e dutos.

Objetivando verificar a importância de substâncias orgânicas aquo-solúveis do petróleo na corrosão interna de aços de oleodutos, estudou-se o comportamento do aço API 5L X56 em soluções simuladas da água decantada do petróleo (lixívias), como também em soluções diluídas de sulfato com adições de ácidos naftênicos aquo-solúveis, ácido capróico e também na presença do inibidor DEA (dietanolamina)

Verifica-se que os compostos orgânicos presentes nas águas decantadas de oleodutos apresentam comportamento agressivo e que ácidos naftênicos promovem significativamente a despassivação do aço API 5L X56.

A morfologia da corrosão do aço API 5L X56, em lixívias e em ácidos naftênicos, inicialmente, está associada à nucleação de pites nas inclusões do material. Aumentando a concentração de ácidos naftênicos, um mecanismo de corrosão uniforme torna-se mais pronunciado, devido à crescente despassivação da matriz ferrítica.

A dietanolamina (DEA) foi testada como inibidor de corrosão para o aço API 5L X56 em soluções contendo sulfato e ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA). O DEA apresenta bom comportamento inibidor a partir de 100 ppm. No entanto, para aços, baixas concentrações deste inibidor promovem a corrosão localizada associada às inclusões do material.

Comprovou-se assim que substâncias orgânicas aquo-solúveis presentes em petróleos ácidos, em especial os ácidos naftênicos aumentam fortemente a corrosão de dutos.

ABSTRACT

In the study of the internal corrosion of oil pipelines the scientific community has been paying attention only to the presence of inorganic salts in decanted waters (brines) of tanks and pipelines.

Aiming to verify the influence of water soluble organic matter from oil on the internal corrosion of pipeline, the behavior of the API 5L X65 steel was studied in simulated decanted waters of oil pipelines and in dilute sulfate solutions with additions of water-soluble naphthenic acids, caproic acid and the inhibitor DEA (diethanolamine).

Organic compounds present in decanted waters of oil pipelines show an aggressive behavior and naphthenic acids strongly promote the depassivation of the API 5L X56 steel.

The corrosion morphology of API 5L X56 steel, in decanted waters and in naphthenic acids, initially is associated with localized attack, nucleated on sulfide inclusions. Increasing naphthenic acid concentration, the localized attack nucleated on sulfide inclusions turns to a more uniform corrosion form, due to the increasing depassivation of the ferritic matrix.

Diethanolamine (DEA) was tested as corrosion inhibitor for API 5L X56 steel in dilute sulfate solutions and in presence of cyclopentanecarboxylic acid (CPCA). DEA shows a good inhibitor effect for concentrations above 100 ppm. However for steel low concentration of DEA promotes localized corrosion associated to inclusions of material.

Thus, it was demonstrated that water-soluble organic matter present in crude oils, specially naphthenic acids, strongly increase the internal corrosion of pipelines.

1. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram:

- Verificar a importância de substâncias orgânicas, extraídas do petróleo pela água, na corrosão de oleodutos.
- Verificar a agressividade de ácidos naftênicos aquo-solúveis na corrosão de aços para dutos.
- Investigar o efeito da dietanolamina como inibidor de corrosão interna de oleodutos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente demanda industrial e a necessidade de desenvolvimento do setor de óleo e gás do país estão proporcionando o desenvolvimento de diversos campos da engenharia petrolífera. No caso do setor de abastecimento e transporte de fluidos, estima-se que existam mais de 15.000 km de dutos enterrados em todo o território nacional [1].

A corrosão causa sérios danos em vários setores de diferentes atividades inclusive na indústria do petróleo e derivados. Se esta ocorrer em tubulações de transporte de combustível pode causar sério impacto no meio ambiente e na segurança da população, devido a vazamentos, contaminação do solo e do lençol freático e possibilidade de incêndio e explosões. Além disto, também é um problema de alto custo para a indústria, acarretando prejuízos financeiros devido à dependência de manutenção e substituição de materiais corroídos. A corrosão continuada de tubulações pode comprometer, com o tempo, toda uma capacidade instalada de um sistema de transporte de combustíveis. Portanto, a corrosão é importante tanto do ponto de vista ambiental, como também, do ponto de vista econômico. A partir daí, surge uma notada necessidade de estudar e entender os processos corrosivos de dutos, avaliando sua vida útil, riscos de ruptura, como também, processos inibição da corrosão.

O ataque ao aço da tubulação pode se dar tanto externamente como internamente.

2.1 Corrosão externa de dutos

Na corrosão externa o meio agressivo é o solo, devido à presença de umidade, sais solúveis, compostos orgânicos e microorganismos [2]. Para sua prevenção tem sido empregada a proteção catódica por corrente impressa [3], a qual deve garantir a proteção de áreas eventualmente expostas de metal nu,

normalmente menos de 10% da superfície total do duto. O restante da superfície externa é protegido por revestimentos orgânicos compostos, tais como *coal tar enamel* ou materiais poliméricos como o FBE *fusion-bonded epoxy*, em uma camada ou conjuntamente com outros polímeros em multicamadas e fitas plásticas *Torofitas* [4].

A técnica de proteção catódica também é fonte de preocupação, pois pode provocar corrosão em caso de alteração de seu potencial devido a possíveis furos e falhas do revestimento que permitirão que o solo mantenha contato direto com o metal, nestes pontos, a corrente de proteção catódica se concentrará, podendo atingir valores de “superproteção” [5]. Outros fatores de alteração podem ser interferências de correntes parasitas como outros sistemas de dutos também protegidos catodicamente, linhas de trem e fontes de corrente alternada [3,6-8].

2.2 Corrosão interna de dutos

A corrosão interna ainda não é completamente elucidada e isto se deve a um sistema complexo de três fases encontrado no interior de dutos [9]. Ela pode estar relacionada com o próprio petróleo, com gases presentes ou com solução aquosa salina resultante do processo de extração de poços de petróleo e presente em diferentes quantidades ao longo da linha dutoviária. Outros fatores também devem ser considerados, como a presença de microorganismos, compostos particulados que podem provocar corrosão-erosão e pontos de alta tensão mecânica que pode favorecer junto com os outros fatores a corrosão sob tensão. Um dos métodos comumente utilizados para controlar a corrosão interna está baseado na injeção de inibidores de corrosão no sistema.

A figura (1) representa uma seção de um duto enterrado com os principais agentes corrosivos e inibidores de corrosão interna e externa de dutos de petróleo.

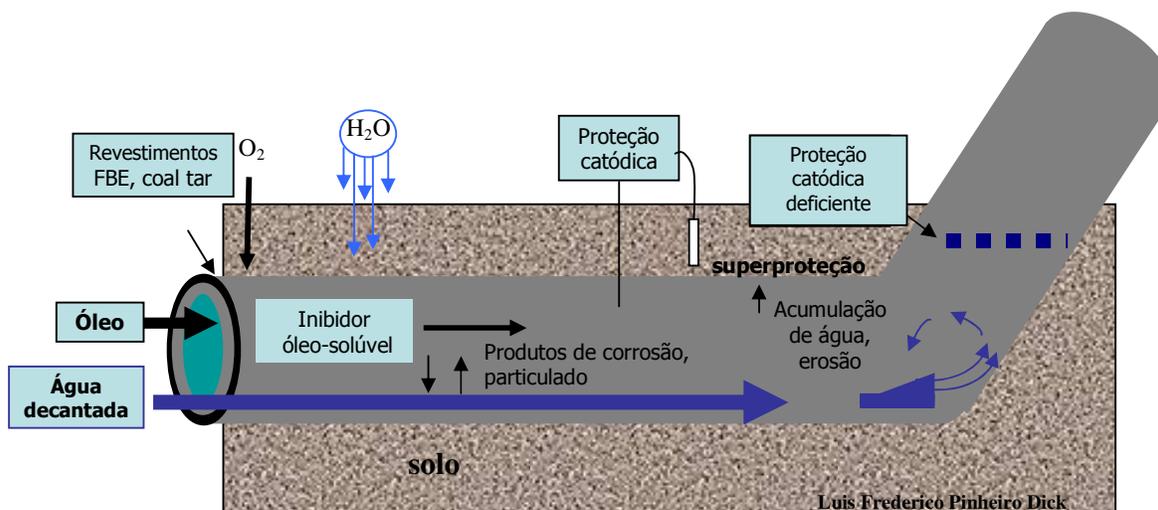


Figura 1. Esquema de uma seção de um duto enterrado com os principais agentes corrosivos e inibidores [10].

O reservatório de petróleo contém não somente óleo, mas também gases como, sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, microorganismos e certa quantidade de água com elevada salinidade conhecida como *água de formação*. Este sistema trifásico juntamente com a *água de injeção*, água injetada em reservatório com o objetivo de forçar a saída do petróleo da rocha-reservatório, são obtidos no processo de extração e transportados através dos dutos até as refinarias [11-12]. Assim como a água resultante da lavagem dos navios petrolíferos.

O principal parâmetro da corrosão interna está relacionado com a proporção entre água e óleo. Com o aumento na quantidade de água, na emulsão água-óleo, esta precipita em uma fase separada, considerada extremamente agressiva e a principal responsável pela corrosão interna, devido ao seu elevado teor de sais de cloretos e sulfatos, além de microorganismos [12-19].

A solução aquosa salina decantada escorre na parte inferior do duto como um tipo de “canaleta” concentrando-se nos pontos de depressão na linha (fig. 2), e devido ao contato com o metal, provoca corrosão localizada [14, 17].

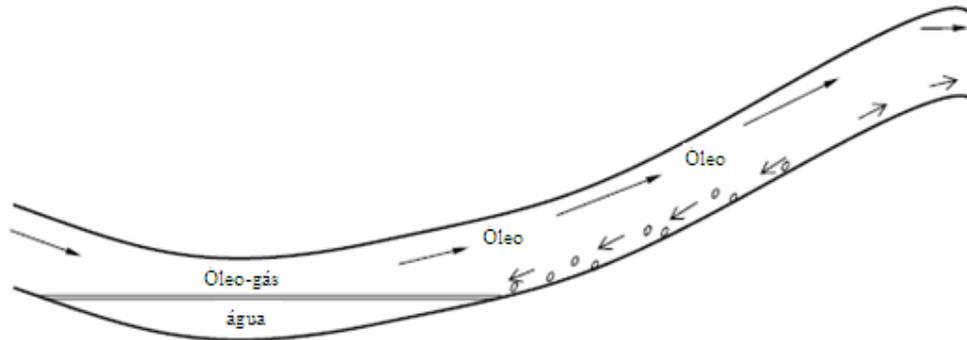


Figura 2: Esquema do sistema trifásico óleo-água-gás dentro do oleoduto.

Um exemplo de corrosão localizada, onde se torna clara a visualização dos danos causados pelo sistema gás-óleo-água, é a chamada Corrosão “corrosão em canaleta” (*groove corrosion*) mostrada na Figura (3).

Um aspecto importante a ser considerado é que a água presente nos dutos pode extrair, ou ter extraído do petróleo, compostos orgânicos polares, contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais em solução aquosa podem apresentar um expressivo efeito no processo de corrosão. No entanto, o efeito desses compostos não é usualmente investigado para dutos de transporte, somente em refinarias.

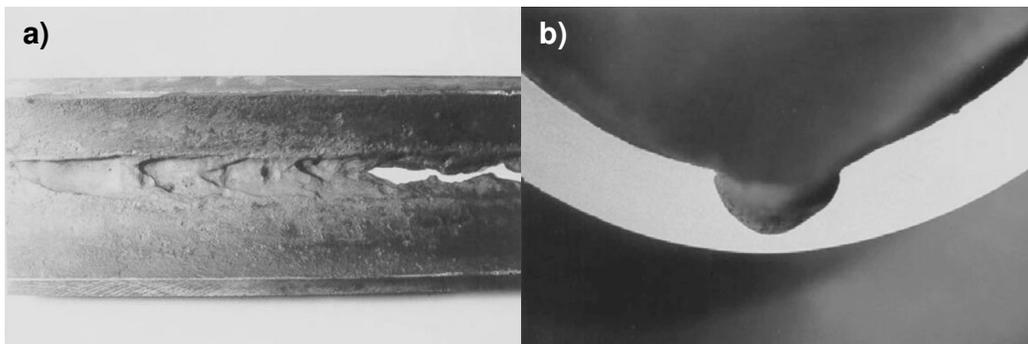


Figura 3. (a) visão geral da corrosão (b) corte transversal da amostra de duto corroída [14].

2.3 Petróleo

O petróleo é um combustível fóssil constituído por uma complexa mistura composta predominantemente por hidrocarbonetos, compostos orgânicos polares contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, em menor proporção (menos que 15%), e também, por uma pequena quantidade de metais, principalmente, vanádio, níquel, ferro e cobre [20-26].

O petróleo é originado da decomposição de matéria orgânica proveniente de restos de animais e plantas que juntamente com rochas sedimentares sofreu ação de temperatura e pressão e teve sua composição constantemente alterada pela influência de migrações, biodegradações e transformações químicas. Portanto, óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, variando dramaticamente a cor, odor, viscosidade, densidade e acidez [9,11,20]

As expressões “leve”, “pesado”, “doce” e “ácido” são consideradas termos gerais convenientes para a indústria do petróleo. Por exemplo, o petróleo leve tem baixa densidade e viscosidade, enquanto que o pesado tem uma maior densidade e viscosidade, como também, maior proporção de compostos orgânicos contendo N, O, S, e aromáticos. Petróleos ácidos são caracterizados pelo alto teor de enxofre e os doces, pelo baixo [21].

Como exemplos de classes de compostos aromáticos e/ou contendo N, O, S podemos citar, alquilbenzenos, naftalenos, tióis, sulfetos, sulfóxidos, tiofenos, mercaptanos, carbazóis, benzotiofenos, pirróis, indóis, piridinas, quinolinas, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas e fenóis [20,25].

Devido à complexa composição do petróleo a caracterização molecular individual não é possível [23-26]. Portanto, há muitos métodos que procuram classificar o petróleo em grupos de compostos. Um exemplo bem conhecido é o método de separação S.A.R.A (fig.4), baseado na diferença de solubilidade que consiste na separação do petróleo em quatro classes principais [22]:

- **Saturados**, compostos apolares saturados incluindo alcanos e cicloalcanos,
- **Aromáticos**, compostos com um ou mais anéis benzênicos.
- **Resinas**, composta por moléculas, frequentemente contendo heteroátomos de N, O e S. Fração solúvel em alcanos de cadeia curta como o pentano e o heptano, mas insolúvel em propano. O ácidos naftênicos fazem parte desta fração.
- **Asfaltenos**, fração polar similar à resinas, no entanto, composta por moléculas de maior peso molecular que precipitam em alcanos de cadeia curta como pentano, hexano e heptano. Este precipitado é solúvel em solventes aromáticos, como o tolueno e o benzeno Esta fração contém uma considerável quantidade de heteroátomos de N, O, S e organometálicos de Ni, V e Fe.

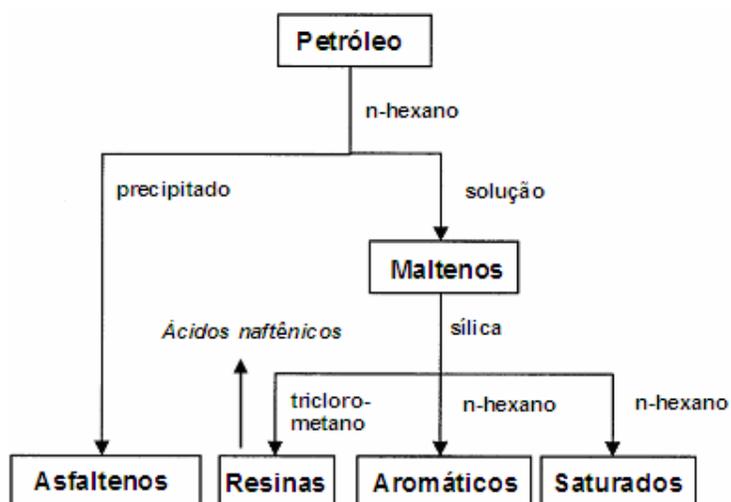


Figura 4. Esquema do método de separação S.A.R.A [22].

2.4 Ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são compostos orgânicos naturais da fração ácida do petróleo encontrada em diferentes concentrações dependendo do reservatório [28,29]. São caracterizados por possuírem um grupo monocarboxílico e um anel saturado em sua cadeia. Geralmente definidos como um grupo de ácidos carboxílicos, representados pela seguinte fórmula química geral:



Onde n indica o número de átomos de carbonos e z é um número negativo, pois se refere à deficiência de hidrogênio, ou seja, especifica o número de átomos de hidrogênio perdidos no processo de formação da estrutura cíclica saturada. O número absoluto de z dividido por 2 representa o número de anéis saturados da molécula [23,29]. A figura 5 exemplifica duas diferentes moléculas classificadas como pertencente ao grupo dos ácidos naftênicos:

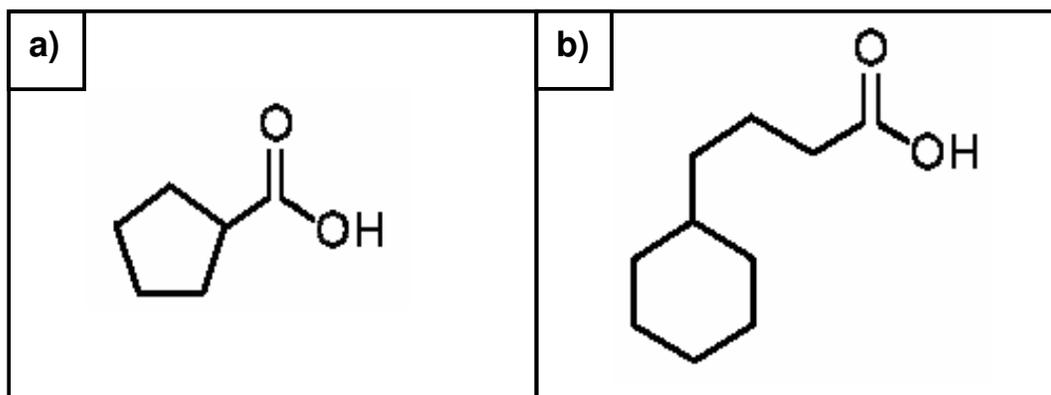


Figura 5. Moléculas de ácidos naftênicos, onde (a) ácido ciclopentanocarboxílico (GPCA) e (b) ácido ciclohexanobutírico (CHBA).

Os ácidos naftênicos são quimicamente estáveis, não voláteis e agem como surfactantes. Eles apresentam constantes de dissociação em uma faixa de $10^{-6} \leq k \leq 10^{-5}$, típica da maioria dos ácidos carboxílicos [29-31]. São encontrados em petróleos biodegradados e considerados como uma classe de marcadores naturais que indicam o nível de maturidade e de biodegradação de um campo de petróleo [32,33]. Além disso, alguns ácidos naftênicos são convertidos em sais de metais (naftenatos de metais) que tem importante aplicação na indústria de tintas, resinas e polímeros [34,35]. Os ácidos naftênicos também são bastante conhecidos por provocarem corrosão em unidades de destilação à alta temperatura [36,37].

2.5 Corrosão naftênica

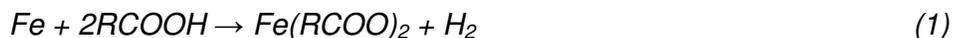
A presença de ácidos naftênicos no petróleo é uma das maiores preocupações na indústria de refino de óleo. Além disso, é conhecido que corrosão provocada por esses compostos, em refinarias, está em aumento significativo. A pressão econômica, o aumento da demanda e a escassez de fontes de óleo, levaram a uma tendência progressiva mundial a comercialização e processamento de petróleos pesados e ácidos (de baixa qualidade). Ademais, no contexto nacional, o petróleo brasileiro é considerado um dos mais ácidos do mundo. Portanto a viabilidade do seu processamento resulta em conseqüências econômicas consideráveis para o país [38-41], visto que o preço de venda é consideravelmente mais baixo quando comparado ao petróleo leve [42].

A corrosão naftênica, relatada desde 1920, não é um problema recente para as refinarias. Mesmo assim ainda não há um completo entendimento do seu mecanismo, visto que vários fatores estão envolvidos, por exemplo, temperatura, velocidade de fluxo, concentração e estrutura do ácido, como também o efeito sinérgico da presença de outros compostos tais como os de enxofre [36,43,44].

Considerando a extrema dificuldade de extração, purificação, identificação e quantificação de ácidos naftênicos extraídos do petróleo, a indústria utiliza o Índice Total de Acidez (TAN), definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez de um grama de petróleo. Este valor é determinado por titulação, utilizando o método potenciométrico (ASTM D664) ou calorimétrico (ASTM D974). Na verdade a indústria do petróleo usa o termo, “ácidos naftênicos” genericamente, ou seja, para definir todos os ácidos orgânicos presentes no óleo [40,43,45]. O índice TAN não é uma boa forma de mensurar a corrosividade, visto que foram relatadas significantes variações desta, para um mesmo valor de TAN [38,46]. De qualquer modo, na falta de outra forma melhor de medida economicamente e tecnicamente viável, assume-se que metais podem corroer em óleos com número TAN acima de 0,5 [43-46].

O ataque provocado por ácidos naftênicos aos metais de unidades de destilação é definida como um processo de corrosão em alta temperatura que ocorre numa faixa entre 200 a 400°C [43-49]. Além disso, a corrosão naftênica é considerada como um fenômeno de fase líquida, ou seja, o ataque é mais severo no ponto de condensação onde o vapor se liquefaz sobre o metal. Acima de 280°C o ácido vaporiza e ocorre uma relativa diminuição da corrosividade, como também, perdas por decomposição, podem ocorrer. A diminuição da corrosividade é atribuída à diminuição do valor do TAN. Acima de 350°C o ataque é agravado novamente, e este fato é relacionado com a ação de compostos de enxofre, pois se considera que nesta faixa de temperatura a maior parte dos ácidos naftênicos tenha sido decomposta [39,43,46-49]. No entanto, resultados com taxas de corrosão maiores em fase gasosa do que em fase líquida numa faixa de temperatura entre 260 a 280°C, já foram encontrados. Esses resultados foram atribuídos à relativa baixa temperaturas de ebulição dos ácidos naftênicos, em relação à temperatura de transformação do óleo e conseqüentemente, um maior valor de TAN na fase vapor em relação à fase líquida [50].

O mecanismo do processo de corrosão naftênica não é bem estabelecido, mas é normalmente aceito que a natureza do mecanismo seja via reação química, envolvendo a quelação do íon do metal pelo carboxilato, com a formação de gás hidrogênio. Ou seja, na equação (1) há formação de naftenato de ferro que é solúvel na fase orgânica e é facilmente removido da superfície do metal [29,46,51]:



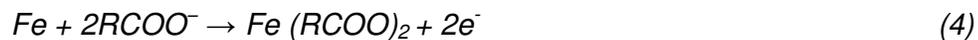
A presença de compostos de enxofre é um fator importante na corrosão naftênica, principalmente devido à competição entre os dois tipos de processo, ataque do ácido naftênico (eq.1) e ataque pelo sulfeto de hidrogênio com a formação de sulfeto de ferro, conforme representado pela equação (2). A grande diferença é que o produto de corrosão formado, sulfeto de ferro, é insolúvel em óleo e tende a formar um filme protetor sobre o metal inibindo a corrosão naftênica [43,46,51]:



A equação (3) representa reação do sulfeto de hidrogênio com o solúvel naftenato de ferro para produzir sulfeto de ferro que precipita na fase orgânica. Note que o ácido naftênico é regenerado por essa reação [43,46,51]:



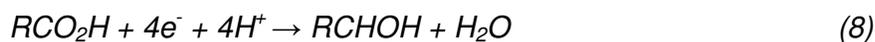
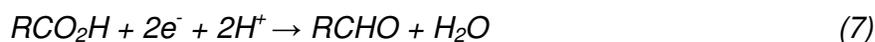
Mesmo que seja aceito um mecanismo diretamente via reação química para a corrosão naftênica, também há especulações sobre um mecanismo eletroquímico. Pois se a dissociação de ácidos naftênicos no óleo em $RCOO^-$ e H^+ a altas temperaturas é possível, o mecanismo eletroquímico poderia ser viável [40,52]. Neste caso reação anódica e catódica deveriam ser respectivamente a equações (4) e (5) [52]:



Há muita informação sobre corrosão provocada por ácidos naftênicos a altas temperaturas em refinarias, mas o efeito desses ácidos, em sistemas óleo/H₂O, para dutos de transporte a temperatura ambiente, supostamente através de um mecanismo eletroquímico, é raramente investigado.

2.6 Eletroquímica de ácidos carboxílicos

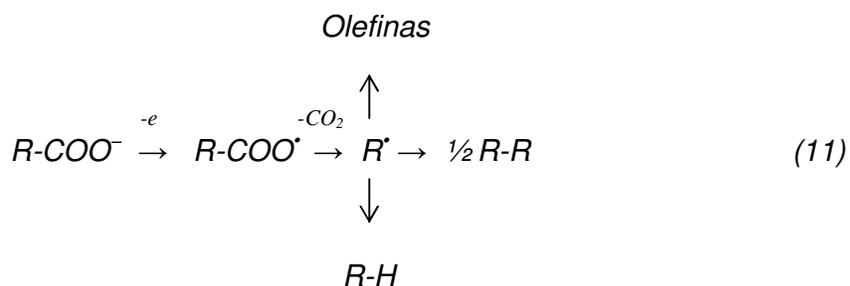
Um grupo carboxílico pode se reduzir a um ânion carboxilato, um aldeído, um álcool ou um hidrocarboneto com possíveis reduções de 1, 2, 4 ou 6 elétrons, como indicado pelas reações [53]



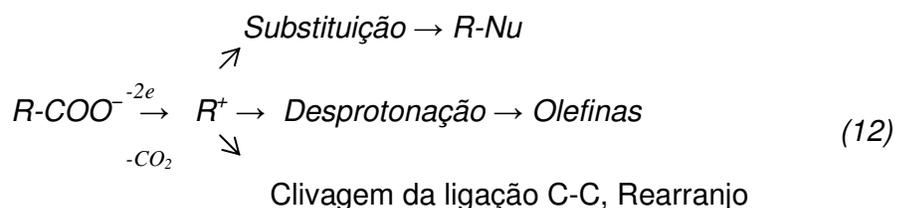
A eletrodescarboxilação do ácido carboxílico pode ser representada pela reação de Kolbe proposta em 1849, com a formação de um dímero [53]:



Brown e Walker propuseram um mecanismo comumente aceito para a reação de Kolbe, no qual envolve a inicial descarga de carboxilatos no ânodo seguido pela descarboxilação e subsequente combinação dos radicais resultantes, levando à formação do dímero Kolbe. O radical formado pode também se submeter à disproporcionação formando olefinas e alcanos, como resultado da abstração do hidrogênio.



Nos anos 60 foi publicado um mecanismo de eletrodescarboxilação, no qual um intermediário carbocátion R^+ é formado no ânodo. Dependendo das características estruturais dos carboxilatos e/ou variáveis eletroquímicas, o cátion R^+ pode submeter-se as chamadas reações “não-Kolbe” (*non-Kolbe*), por exemplo, substituição, desprotonação, clivagem da ligação C-C e rearranjos para a formação de álcoois, éteres, ésteres amidas, olefinas, entre outros.



2.7 Corrosão do ferro em sulfato

Estudos anteriores baseados em polarização do ferro em soluções de sulfato mostraram a presença de dois picos anódicos [54]. Segundo Freiman e Kolotyркиn [55], o segundo pico ativo é independente do pH numa faixa de 2-12 em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Vetter e Strehblow [56] mostraram que este segundo incremento de corrente é devido a um processo de corrosão por pite. Os dois picos acontecem em valores de pH maiores do que 7, enquanto que para menores valores de pH o primeiro pico tende a fundir com o segundo [57].

Smialowska [58] examinou a nucleação e propagação de pites em solução desaerada de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 e pH 7. Na faixa de potencial entre -50 a ca. +475 mV foi observado a ocorrência de pites. Prolongada polarização nesta região de potencial leva à integração do pite com corrosão generalizada. Kodoma [59] através do estudo de soluções de sulfato entre 10^{-4} - $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ tamponada com H_3BO_3 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e pH de 8,45 observou que o potencial de pite se torna menos nobre e a corrente de pite maior, com o aumento da concentração de sulfato.

O processo de pite foi estudado por Keitelman e Galvele [60] em soluções de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em valores de pH entre 2,7 e 10. Eles encontraram valores de potencial de pite muito próximos em alto e baixo pH, entre -350 e -400 mV e explicaram este fato através do mecanismo de acidificação local. Ou seja, a faixa de potencial, na qual a superfície do ferro pode ser mantida ativa na solução acidificada dentro do pite, determina a faixa de potencial da estabilidade do pite.

O estudo da oxidação do ferro realizado por Gibbs e Cohen [57] mostrou que para uma superfície inicialmente limpa em uma solução de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 com adição de 1 mol.L^{-1} NaOH resultando num pH de 8,4 à uma temperatura de 25°C em solução desaerada, o filme anódico formado em todos os potenciais mais positivos que 385 mV não são protetores e gradualmente

sofrem quebra. Além disso, esse filme não é capaz de se reparar mantendo-se ativo.

Dobson *et al.* [54] estudou o comportamento do ferro por voltametria cíclica em uma solução de Na_2SO_4 10% em peso e pH de 6,4 entre 20 e 200°C na presença de oxigênio, mostrando que a corrente de dissolução anódica varia expressivamente com o aumento da temperatura. Para a temperatura de 20°C foi observado, no sentido positivo da varredura, um único pico anódico, iniciando aproximadamente em -350 mV e uma região passiva para potenciais acima de 600 mV. Para uma velocidade de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ uma superfície inicialmente livre de óxidos dois picos anódicos ocorreram enquanto que uma superfície inicialmente coberta por óxido apresenta um somente. Esse resultado está de acordo com as observações de Gibbs e Cohen [57] que sugeriram que somente um pico é observado, quando o filme de óxido está inicialmente presente.

O comportamento eletroquímico do ferro em uma solução alcalina de 0,4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com a adição 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH , à 25°C, e em solução desaerada, foi apresentado por Geana *et al.* [61]. Na varredura anódica em uma velocidade de 40 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, foram encontrados três picos, entre a evolução de hidrogênio em torno de -1250 mV e a evolução de oxigênio acima de 850 mV. O primeiro pico, em -810 mV foi relacionado à oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície do metal ou à oxidação do ferro a $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O segundo, em -660 mV foi atribuído à formação de espécies $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O terceiro pico de corrente é devido à oxidação de espécies de ferro a maiores estados de valência (Fe_3O_4 e Fe_2O_3)

2.8 Aços utilizados na fabricação de dutos

O material de uso geral utilizado na fabricação de dutos que transportam diferentes tipos de materiais é o aço carbono devido ao seu baixo custo, boas

qualidades mecânicas e facilidade de soldagem. É possível a adição de elementos de liga ao aço carbono para a melhoria de algumas propriedades, tais como tenacidade e resistência à corrosão. Para dutos o teor indicado de carbono do aço se limita a 0,35%, sendo que até 0,30% a solda pode ser efetuada sem maiores dificuldades e até 0,25% os dutos podem ser dobrados a frio [62].

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são os que melhor correspondem às exigências para o transporte de óleo. Esse tipo de material é correspondente a um aço carbono com a adição de pequenas quantidades de compostos de liga. O conteúdo de carbono encontra-se entre 0,05 a 0,25% e manganês até 2,0%. Pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio, e zircônio são utilizadas em várias combinações, raramente excedendo 0,1% cada e sem ultrapassar 8% em peso da composição [63].

A norma API (*American Petroleum Institute*) classifica os aços para tubulações em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Aços utilizados na fabricação de dutos para linhas de transmissão seguem a classificação API-5L. Os algarismos que identificam o material informam sua tensão limite de escoamento mínima. Assim, API-X56 representa um aço com limite de escoamento mínimo de 56 kpsi (~ 386 MPa) [64]. Os aços API são considerados aços ARBL com as características de boa resistência, aliada à boa soldabilidade, baixo nível de inclusões e boa qualidade superficial.

Os tubos utilizados para a construção dos dutos, de grandes diâmetros são fabricados com costura, Podem ser feitos a partir de chapas ou bobinas laminadas de aço [65]. A tabela 1 mostra os graus dos API 5L relacionados com algumas de suas características.

Tabela 1. Graus dos API 5L e suas características [65]:

Classe	Graus Típicos	Uso
217 MPa	API 5L A/ B/ X42/ X52/ X56	Dutos não submetidos à pressão e onde a economia em peso não é importante.
455 MPa	API 5L X60 / X65	Dutos submetidos à média e alta pressão e onde a preocupação com economia em peso é considerada.
522 MPa	API 5L X70	Dutos submetidos à alta pressão onde a economia em peso é importante para o projeto.
551 Mpa	API 5L X80	Dutos não submetidos à alta pressão onde a economia em peso é muito importante.

2.8.1 Aço API 5LX56

O aço API 5LX56 utilizado neste estudo é caracterizado por ser de baixa liga, possuindo pequenas quantidades dos formadores de carbonetos Ti, V e Nb. E suas especificações quanto ao grau API são as seguintes [64]:

- Mínima tensão de escoamento de 386 Mpa (56 kpsi)
- Máxima tensão de escoamento de 544Mpa (79 kpsi)
- Mínima tensão de ruptura de 490 Mpa (71 kpsi)
- Máxima tensão de ruptura de 758 Mpa (110 kpsi)

A micrografia do aço API 5LX56 atacado com Nital 2% indica um leve alongamento do grão na seção longitudinal, não apresentado nas demais seções, evidenciando que o aço foi recozido após a laminação (fig. 6) [66].

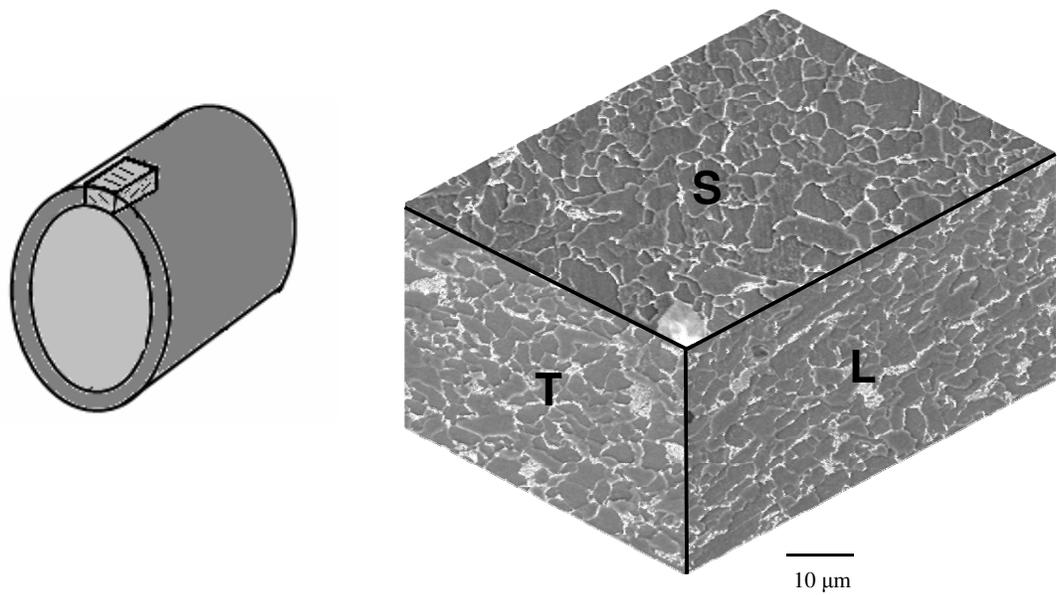


Figura 6. Micrografia do aço API 5L X56 cortado nas diferentes seções com relação à direção de laminação (L = longitudinal, T = transversal e S = superficial) [66].

Outra característica deste material é a presença de inclusões não metálicas arredondadas com diâmetros entre 1 e 100 µm (fig. 7) típicas de aços que foram submetidos à adição de Al, Si ou Ca. A adição destes elementos logo antes do ligotamento ocasiona a nucleação de inclusões arredondadas sobre as quais precipitam sulfetos ricos em Mn. O sulfeto de manganês precipita normalmente na forma lamelar, sendo nesta forma um concentrador de tensões mecânicas. A modificação pela adição de Ca para a forma arredondada, aumenta, portanto, a tenacidade do aço. As inclusões apresentam na sua região central óxidos de Ca, Mg, Al e Si, enquanto que na superfície observou-se a presença de Mn, Al, Fe e S (sulfetos). Dessa forma, elas podem ser descritas como um sistema complexo de aluminossilicato de cálcio e magnésio cercado por sulfetos em contato com a matriz ferrítica do aço [67].

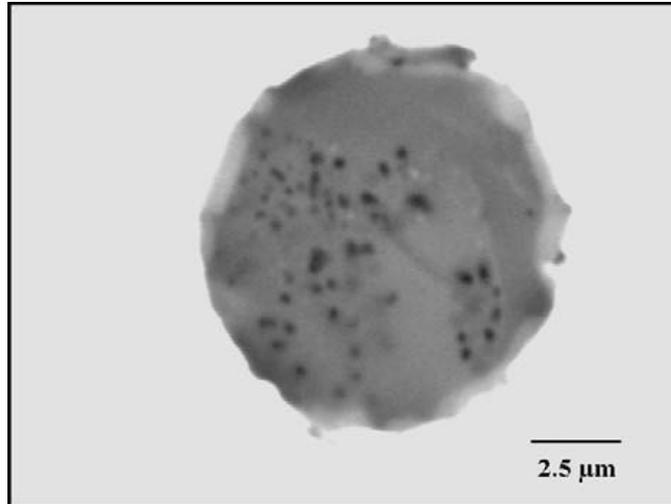


Figura 7. Típica inclusão do aço API 5LX56 (MEV contraste de elétrons retroespalhados) [67].

2.9 Formas de corrosão

Existem as mais variadas formas de ataque, pelo quais os aços empregados na indústria petrolífera podem sofrer, dependendo do ambiente em que se encontram. Podemos citar como exemplos: a corrosão uniforme, corrosão por pites, microbiológica, corrosão erosão, cavitação, fragilização por hidrogênio, corrosão fadiga. “corrosão doce” (*Sweet Corrosion*) (CO_2), “corrosão ácida” (*Sour Corrosion*) (H_2S), entre outras.

Somente as duas primeiras formas de ataque serão abordadas no presente trabalho, por serem estes os relevantes neste estudo.

2.9.1 Corrosão uniforme

A corrosão uniforme se refere ao ataque da superfície do metal resultando em uma homogênea perda de espessura. Ela é também conhecida como corrosão generalizada. Ainda que seja uma das mais freqüentes formas

de corrosão, o ataque uniforme é relativamente fácil de mensurar, prever e pouco danoso em curto prazo, pois se distribuem em toda a superfície. Portanto, graves acidentes devido a este tipo de corrosão são relativamente raros [68].

Parte-se do princípio eletroquímico de que o metal submetido à corrosão uniforme suporta a reação anódica e catódica simultaneamente em toda a superfície, sem a existência de sítios anódicos e catódicos separadamente [69].

2.9.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites é a causa mais comum de falhas em equipamentos, na indústria de petróleo e gás. Isto acontece quando o metal sofre o ataque em áreas localizadas. A taxa de corrosão nessas áreas será muitas vezes maior do que a taxa de corrosão média sobre a superfície inteira [68].

O ataque por pite é muito mais perigoso do que o ataque uniforme porque a área pitada é dissolvida rápida e profundamente. Além disso, o dano causado pelo pite é difícil de detectar, prever e controlar [68,69].

O pite classicamente é causado pela quebra do filme passivo e classificado como um processo autocatalítico, ou seja, uma vez que o pite é nucleado, as condições locais são alteradas, de modo a promover e manter este ataque [69].

As reações eletroquímicas anódicas e catódicas desenvolvem-se espacialmente separadas durante o processo de corrosão por pites. O ambiente do pite torna-se esgotado em reagentes catódicos, que substituem a maior parte da reação catódica para a grande superfície fora da cavidade do pite onde esses reagentes são mais abundantes. O ambiente do pite ou “célula oclusa”, então, torna-se enriquecido em cátions como resultado do processo de

dissolução dentro do pite. Seguindo o processo, espécies aniônicas migram para dentro do pite, a fim de neutralizar a carga associada com a concentração de cátions. Um gradiente de potencial que se desenvolve como resultado da queda ôhmica de potencial ao longo do trajeto da corrente entre o interior do pite e os sítios catódicos da superfície exposta. O pH diminui dentro do pite devido a hidrólise dos cátions. As reações anódicas que acompanham a dissolução dentro do pite diminuem o pH dentro do pite. A acidez desenvolvida dentro do pite não é neutralizada pela reação catódica devido à separação espacial, impedindo a repassivação [69].

2.10 O papel das inclusões

As inclusões não metálicas presentes no aço consistem em aglomerados geralmente formados por diferentes tipos de óxidos e sulfetos. No entanto, ocorrem ainda, em menor proporção, nitretos, carbonetos e carbonitretos. Essas impurezas podem ser intrínsecas do material, adquiridas no processo de produção, ou então serem adicionadas, a fim de proporcionar determinadas propriedades mecânicas. Elas são classificadas de acordo com a origem, o tamanho, a morfologia e a composição química [70].

As inclusões, especialmente as do tipo MnS e mistura óxido/sulfeto, são conhecidas por favorecer a corrosão por pite em aços inoxidáveis [71-89]. Vários estudos têm sido realizados, a fim de elucidar o mecanismo de ação dessas impurezas na nucleação da corrosão localizada. Os mecanismos propostos incluem desde a formação de microfendas na fronteira da inclusão com a matriz do aço, a uma região empobrecida em cromo ao redor da inclusão e a maior reatividade química da inclusão em comparação com a matriz do metal, com a dissolução da inclusão de sulfeto [75,76].

A nucleação de pites é precedida pela formação de pites metaestáveis [77,78]. Segundo Stewart e Williams [78], inclusões ricas em sulfetos dominam

a nucleação do pite e a vida do pite metaestável está relacionado com o tipo de inclusão. Webb et al. [79-81], mostraram que o tipo, a forma, a composição e a distribuição das inclusões também são significantes. Eles sugeriram que inclusões grandes e rasas falham na estabilização do pite, enquanto inclusões estreitas, mas profundas favorecem a nucleação do mesmo. Inclusões estreitas e profundas formariam microfendas entre a inclusão e a matriz de aço inoxidável provocando o ataque por pite. Inclusões rasas formariam apenas o pite metaestável.

Williams *et al.* [82] propuseram que a eletroquímica das inclusões controla a iniciação do pite no aço inoxidável. Estes autores descrevem que a densidade de corrente local proveniente da dissolução de certas inclusões de MnS podem ser extremamente altas e que sua dissolução química leva a um significativo declínio no pH local e deposição de uma crosta rica em enxofre em forma de um anel entorno da inclusão. Além do mais, foi proposto que a eletromigração através da crosta de enxofre é necessária para sustentar a alta corrente de dissolução, que conduz a uma significativa concentração local de cloreto sob a crosta que catalisa a dissolução da inclusão.

O tipo de inclusão para a estável iniciação do pite foi proposta por Ke e Alkire [83,84]. Eles encontraram que o crescimento do pite ocorre significativamente para inclusões com tamanho acima de 0,7 μm e descreveram três tipos de inclusões: MnS, multielementar óxidos de (Cr, Mn, Al, Ti, V), e misturas de sulfetos e óxidos. Porém, estes autores consideraram que inclusões de óxidos multielementares também não iniciam a formação do pite eficientemente. Pequenos sítios de corrosão iniciados são posteriormente repassivados.

Segundo Ryan *et al.* [85], uma região empobrecida em Cr ocorre em torno das inclusões de sulfeto. Este fato foi proposto como sendo a causa da iniciação do pite ao redor da inclusão tanto quanto sua dissolução. No entanto essa justificativa não está de acordo com os resultados apresentados por Meng et al. [86], os quais não encontraram nenhuma evidência de uma região

empobrecida em Cr em torno de inclusões de MnS, mesmo utilizando amostras idênticas. Em resposta, Ryan *et al.* argumentaram que as áreas empobrecidas em Cr ocorrem somente ao redor de uma pequena porcentagem de inclusões, desse modo não devem ter sido percebidas no trabalho de Meng *et al.*

O efeito prejudicial de inclusões de sulfeto na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável foi confirmada por Wijesinghe e Blackwood [76] pelo estudo em diferentes quantidades de NaCl e em diferentes tipos de aço. Entretanto, como foram observados pites em um aço contendo pouquíssima quantidade de enxofre, portanto foi considerado que as inclusões de sulfeto podem não ser a única causa da iniciação do pite.

Para um aço inoxidável com alta concentração de enxofre, Schmuki *et al* [87] mostraram que para uma solução com 10% FeCl₃ o ataque por pite sempre começa nas inclusões de MnS. Eles observaram que o pite começa em torno da inclusão em 20% das inclusões da superfície da amostra, para 25% das inclusões, o ataque ocorre somente dentro da inclusão, 40% das inclusões não foram atacadas e 10% das inclusões apresentaram ataque misto ou um comportamento não definido.

Um aumento da atividade eletroquímica para um aço inoxidável contendo alta quantidade de enxofre também foi observado mesmo na ausência de cloreto [88]. Um estudo detalhado da microscopia mostrou que dependendo do tipo de inclusão, diferentes morfologias de ataque são apresentadas [89].

Apenas recentemente foi estudado o ataque preferencial às inclusões para aços carbono de baixa liga com inclusões ricas em sulfeto [14,66,67]. Além disso, para inclusões formadas pela mistura de óxidos e sulfetos, foi mostrado que os compostos de sulfetos se localizam nas bordas das inclusões, local preferencialmente atacado, ou seja, local onde ocorre a nucleação do pite [66,67]. Em solução diluída de sulfato de sódio, uma correlação linear do

potencial de pite em relação a concentração e o perímetro de inclusões foi apresentada [67].

2.11 Inibidores

Inibidores de corrosão são substâncias que possuem a capacidade de bloquear a atividade da reação anódica, da reação catódica ou de ambas. Esses compostos, dependendo de sua classificação, atuam de diferentes maneiras para retardar a dissolução de íons do metal. As principais classificações geralmente utilizadas são, quanto à composição (orgânicos ou inorgânicos), e quanto ao comportamento (anódicos, catódicos, mistos e de adsorção). [68].

Como o material geralmente utilizado na produção de petróleo e gás é o aço carbono ou o aço de baixa liga, os inibidores são considerados os principais aliados no combate contra a corrosão. Primeiramente foram utilizados inibidores inorgânicos, como Na_2HAsO_3 e $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, mas a efetividade não foi satisfatória. Logo após iniciou-se o desenvolvimento de várias formulações de inibidores orgânicos a base de aminas e seus sais [69].

Os inibidores orgânicos, de modo geral, estão baseados no princípio de adsorção, ou seja, atuam através formação de um filme protetor que se adsorve na superfície do metal (interface metal/solução), produzindo uma barreira que impede a dissolução do metal pelo eletrólito [68,69,90].

O processo de adsorção pode ser físico ou químico. Sendo que no primeiro, a adsorção ocorre através de interações eletrostática ou forças de Van der Waals. E o segundo envolve a formação de ligações covalentes entre o metal e o inibidor. Compostos orgânicos com potencial efeito inibidor são aqueles que possuem grupamentos fortemente polares como nitrogênio,

oxigênio e enxofre, pares de elétrons livres, ou ainda contendo insaturações (ligações π) [69,90,91].

Há um outro ponto de vista sobre o mecanismo de inibição de corrosão no campo de gás/óleo, o qual considera a incorporação do inibidor dentro de um filme fino de produto de corrosão. Este filme tornar-se-ia mais resistente ao fluxo de íons sendo, então a corrosão retardada [69,92].

Sendo o grau de recobrimento do inibidor sobre a superfície do metal proporcional a concentração do inibidor, há um valor crítico de concentração para cada inibidor em qualquer meio. No entanto, a efetividade dos inibidores de adsorção não depende somente da concentração, fatores como estrutura molecular e afinidade com a superfície do metal são igualmente importantes. A formação de um filme de baixa estabilidade pode levar à quebra da proteção em alguns pontos da superfície, levando a uma situação de corrosão localizada (nucleação de pite), algumas vezes com maior intensidade que na ausência de inibidor [69,70]. A figura 8 representa a adsorção de moléculas de inibidor em uma superfície metálica positivamente carregada [93].

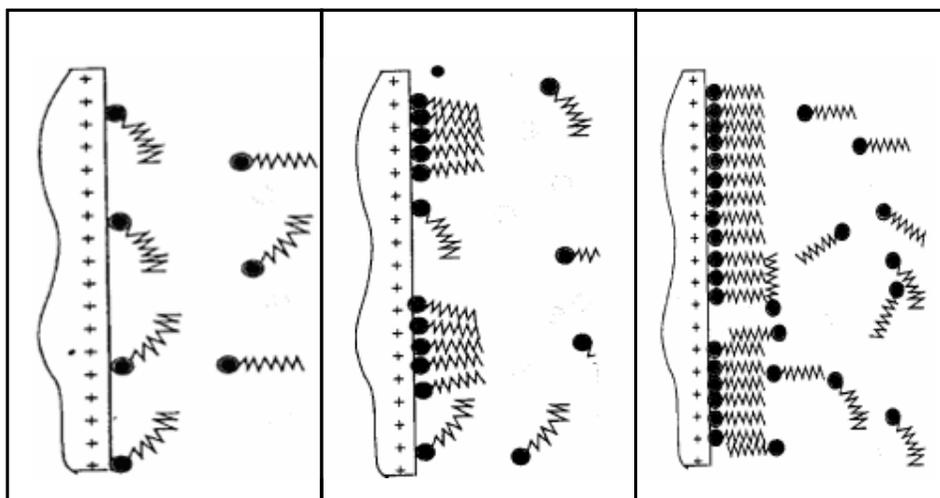


Figura 8. Esquema da adsorção de moléculas de inibidor em uma superfície metálica positivamente carregada [93]

A corrosão do aço causada por solventes orgânicos em solução aquosa pode ser efetivamente controlada pelo uso de inibidores [94,95]. Estudos sobre corrosão de aços carbonífero e ferro puro, em soluções agressivas de petróleo-água ou em soluções ácidas, mostraram que as etanolaminas apresentam um ótimo efeito inibidor [95-99]. Além disso, alguns autores apontaram a dietanolamina como tendo o melhor efeito inibidor entre os compostos estudados [98, 99].

A dietanolamina (DEA) é uma molécula orgânica formada por uma amina secundária e dois grupos álcoois (diálcool). Como outras aminas, ela atua como uma base fraca (fig. 9). A dietanolamina é mais conhecida pela indústria do petróleo como o composto empregado no processo de adoçamento do gás natural, ou seja, ela é utilizada para remover H₂S e CO₂ de algumas frações de hidrocarbonetos leves em refinarias, a fim de atender as especificações relacionadas à corrosividade e ao teor desses gases. A dietanolamina é capaz de se combinar com esses gases formando produtos estáveis em temperaturas próximas à ambiente (35°C). Os produtos formados ao serem submetidos ao aquecimento, se decompõem regenerando a solução original e liberando o gás [100].

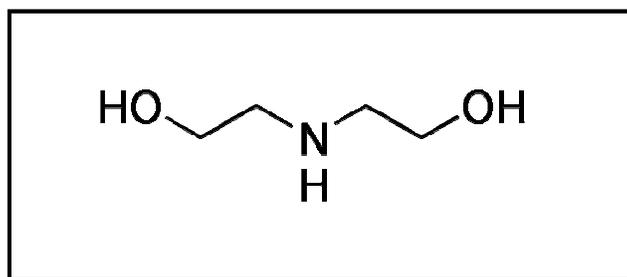


Figura 9. Estrutura molecular da dietanolamina

Ashassi-Sorkhabi e Nabavi-Amri [99] estudaram o efeito do comportamento de seis diferentes aminas, dietanolamina, (DEA), 3-aminopropanol(1) (3-AP), 2-dimetiletanolamina (2-DEA), ciclohexilamina (CHA), N-metilciclohexilamina (N-MCA) e dicitlohexilamina (DCHA), como inibidores de corrosão de um aço

carbono, em uma solução contendo 2% de NaCl, 8% de ácido acético e diferentes quantidades de petróleo a temperatura de 25°C. Eles mostraram que a taxa de corrosão diminui com o aumento da concentração do inibidor. O melhor efeito inibidor foi observado na presença de 4% de DEA. Eles atribuíram esse comportamento, ao fato do DEA ser mais solúvel em água em comparação aos outros compostos. Isto facilitaria o aumento da concentração efetiva do inibidor em contato com a superfície do metal.

O estudo da morfologia da corrosão mostrou que, em soluções corrosivas de uma mistura petróleo-água, na presença de DEA o ataque por pite foi completamente eliminado e somente corrosão uniforme foi observada [97,99].

Jayaperumal et al. [96] estudaram o efeito inibidor da mono-, di-, e trietanolamina numa concentração 0-2%, em uma solução ácida de 15% de HCl sobre o aço API-N-80 à 28°C. Para esse sistema o aumento da concentração de inibidor também aumenta o efeito de inibição. Eles observaram que essas aminas apresentam um bom efeito inibidor e que a monoetanolamina apresentou a máxima eficiência de inibição. Este resultado foi relacionado ao efeito estérico da di- e trietanolamina. Segundo os autores, a diminuição da densidade da corrente de corrosão apresentadas na presença dos inibidores, seria devido à redução da taxa de evolução de hidrogênio. Em presença de HCl, as aminas formariam espécies protonadas ($-NH_3^+$), as quais ficariam adsorvidas na superfície do metal negativamente carregado.

Jeyaprabha et al. [98] também estudaram o efeito inibidor da mono-, di-, e trietanolamina mas em concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$ e 10×10^{-3} mol.L⁻¹, em uma solução ácida de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ sobre ferro puro à 28°C. Neste estudo onde a dietanolamina também apresentou a melhor eficiência de inibição, eles observaram que no caso da di- e trietanolamina a eficiência aumenta com o aumento da concentração. No entanto, a monoetanolamina aumenta sua eficiência de inibição até $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, mas para maiores concentrações a eficiência diminui. Os autores atribuem este fato

à perda de estabilidade do filme protetor adsorvido, devido à dessorção de moléculas da monoetanolamida da superfície do metal. Segundo eles, a adsorção das aminas não muda o mecanismo de dissolução do ferro nem da evolução de hidrogênio, mas diminuem ambas as reações pela cobertura da superfície metálica. Além disso, as aminas impediriam a formação do filme passivo sobre a superfície do ferro pela prevenção da adsorção do intermediário FeSO_4 .

3. Materiais e Métodos

Este trabalho consiste no estudo do comportamento eletroquímico do aço API 5LX56 em soluções simuladas da água decantada nos dutos de petróleo como também em soluções aquosas de ácidos naftênicos. Foram empregadas as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto. Para a análise da morfologia da corrosão foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

3.1 Amostras metálicas

Três diferentes tipos de amostras metálicas foram utilizadas como corpos de prova nos experimentos eletroquímicos. Primeiramente foram empregadas amostras de duto, aço API 5LX56 fabricado pela CONFAB e fornecido pela COSIPA, o qual apresenta um número significativo de inclusões. Posteriormente, o ferro puro ARMCO (ferro comercialmente puro da *American Rolling Mill Company*), foi utilizado, a fim de avaliar a influencia das inclusões no processo corrosivo. Como o ferro *ARMCO* apresentou quantidades de inclusões consideradas ainda elevadas para este estudo, optou-se por fim a utilização de um ferro puro 99,99% de pureza *Goodfellow*.

As composições nominal e química aço do API 5L X56, determinada por espectrometria de emissão ótica, são apresentadas na **tabela 2**. A **tabela 3** apresenta a composição química do Fe *ARMCO*.

Tabela 2. Composição Nominal e Química (% peso) do aço API 5L X56.

Material	Composição Nominal tabelada (máx.)															
	C	Mn	P	S	Si	Al	Ca									
API 5L X56	0,26	1,35	0,03	0,03	0,035	0,03	0,03									
Material	Composição Química															
	Mn	W	Si	C	Cu	Ni	Cr	Nb	Al	Mo	Ca	V	Ti	P	S	Fe
API 5L X56	1,04	0,3	0,2	0,15	0,1	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001	Bal.

Tabela 3. Composição química (% peso) do Fe ARMCO.

Material	Composição Química					
	C	Mn	P	S	Si	Fe
Fe ARMCO	0,001	0,002	0,05	0,022	0,02	Balanço

3.1.1 Preparação das amostras metálicas

As amostras de aço (sentido transversal) e ferro foram cortadas com o auxílio de uma cortadeira mecânica em pedaços com 1cm² de área geométrica. Posteriormente foram lixadas com uma seqüência de lixas com granulometrias de #180 a #4000, polidas com pasta de diamante a 1 µm utilizando álcool como lubrificante. As amostras preparadas e secas foram conservadas em dessecadores até o momento do experimento eletroquímico.

3.2 Eletrólitos

Todas as soluções utilizadas como eletrólitos continham 0,01 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, utilizado como eletrólito suporte, a fim de garantir condutividade necessária dos experimentos eletroquímicos e para simular uma situação de média passividade de aço. Além disso, sulfatos fazem parte da composição de águas decantadas em dutos e são menos agressivos que os cloretos que poderiam proporcionar um ataque demasiadamente acentuado, encobrendo o efeito devido aos compostos orgânicos.

3.2.1 Extrato aquoso do petróleo (lixívia)

Para analisar o efeito de compostos orgânicos presentes na água decantada nos dutos de petróleo foi utilizada uma solução simulada deste extrato aquoso através da extração líquido-líquido de amostras de petróleo com água deionizada.

Amostras de dois tipos de petróleo (leve e ácido) foram coletadas no terminal de Osório, livre de inibidor de corrosão. O processo de extração líquido-líquido consistiu em 10:1 petróleo/água e agitação mecânica durante 30 minutos. A solução aquosa resultante foi chamada de lixívia. Todas as lixívias foram analisadas quanto ao teor de sais e pH. Soluções preparadas com a quantidade total de sais presentes nas lixívias (cloreto e sulfato) também foram preparadas e utilizadas como solução de referência.

3.2.2 Ácidos naftênicos

Para o estudo da influência de ácidos naftênicos, solúveis em água, na corrosão de dutos foram utilizadas como eletrólitos soluções aquosas de diferentes concentrações (9×10^{-6} à 9×10^{-3} mol.L⁻¹) de três ácidos carboxílicos comerciais de cadeia curta. Dois naftênicos, ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA) 99,99% e ácido ciclohexanobutírico (CHBA) 99,99% e um ácido carboxílico linear, ácido caproico (CP). Como branco foi utilizada uma solução contendo apenas 0,01 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄. A **tabela 4** mostra o pH das soluções de ácidos naftênicos e a figura 10 apresenta as estruturas moleculares dos ácidos utilizados.

Tabela 4. pH das soluções dos ácidos naftênicos.

Concentração	10^{-2} (mol.L ⁻¹)	9×10^{-6} (mol.L ⁻¹)	9×10^{-5} (mol.L ⁻¹)	9×10^{-4} (mol.L ⁻¹)	9×10^{-3} (mol.L ⁻¹)
Na ₂ SO ₄	6				
CPCA		5.3	4.6	4.2	3.6
CHBA		5.2	4.7	4.3	
CA				4,5	3,7

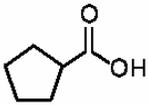
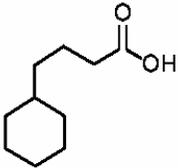
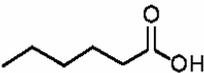
Estrutura	abreviatura	Massa molar	Fórm. química
	CPCA	114,14	C ₅ H ₉ CO ₂ H
	CHBA	170,25	C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₃ CO ₂ H
	CA	116,16	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH

Figura 10. Ácidos carboxílicos comerciais utilizados

3.2.3 Inibidor (DEA)

A fim de analisar o efeito do composto dietanolamina (DEA) como inibidor de corrosão para um sistema aquoso contendo ácidos naftênicos, foram realizados ensaios eletroquímicos com uma solução contendo 9×10^{-5} mol.L⁻¹ de CPCA e DEA em concentrações de 0, 10, 50, 100, 250 e 400 ppm. Também foram realizados ensaios numa solução contendo apenas 0,01 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ e as diferentes concentrações de DEA.

3.3 Métodos eletroquímicos

Para a realização dos testes eletroquímicos foram utilizados um bipotenciostato marca Pine Instrument Company modelo AFCBP1. A aquisição dos dados foi realizada por programa computacional desenvolvido no próprio laboratório com o software Testpoint.

Os testes foram procedidos a 25°C em célula de três eletrodos. Utilizou-se uma amostra de aço ou ferro como eletrodo de trabalho, platina em forma de rede como contra-eletrodo e eletrodo de sulfato de mercúrio em solução saturada de sulfato de potássio, como eletrodo de referência. Este apresenta potencial de equilíbrio de +650 mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). A solução foi previamente desaerada por borbulhamento de N₂. Todos os potenciais citados neste trabalho se referem ao eletrodo normal de hidrogênio.

4. Resultados e discussões

A seguir são apresentados resultados em lixívia (extratos aquosos) de petróleos, de alta e baixa acidez, para verificar a influência, na corrosão de dutos, de substâncias orgânicas aquo-solúveis, de uma forma geral, extraídas do petróleo. Posteriormente, são apresentados resultados em dois ácidos naftênicos de cadeia curta e um ácido carboxílico alifático, assim como na presença do inibidor DEA.

4.1 Lixívia

A **tabela 5** mostra a caracterização das lixívia de petróleo nigeriano e brasileiro quanto ao índice TAN, teor de sais e pH.

Tabela 5. Índice TAN, teor de sais e pH das lixívia

Lixívia	TAN do óleo (mgKOH.g ⁻¹)	Sulfatos (mol.L ⁻¹)	cloretos (mol.L ⁻¹)	pH
Nigeriano	0,02	1x10 ⁻⁵	3,1x10 ⁻⁴	6,1
Brasileiro	2,1	1x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁴	5,7

4.1.1 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 em lixívia de petróleo nigeriano

A **figura 11** apresenta as medidas de voltametria cíclica do aço API 5LX56 a 10 mV.s⁻¹ (a) e 1 mV.s⁻¹ (b) em lixívia de petróleo nigeriano. Este petróleo se caracteriza por ser leve e ter baixa acidez (TAN 0,02). Também são mostradas medidas em uma solução utilizada como referência, ou seja, contendo a mesma quantidade de sais presentes na lixívia (3,1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ NaCl + 1x10⁻⁵ mol.L⁻¹ Na₂SO₄ da lixívia + 1x10⁻² mol.L⁻¹ Na₂SO₄ do eletrólito suporte). Desse modo, a diferença de comportamento entre a curva da solução de referência e a curva da lixívia será devido aos compostos orgânicos presentes na lixívia, visto que a quantidade de sais é a mesma nas duas soluções.

Os voltamogramas medidos a 10 mV.s^{-1} (**fig.11a**) não apresentam diferença significativa entre a curva da lixívia e da solução de referência com diferença entre os potenciais de pite (E_{pite}) de 15 mV e entre as densidades de corrente (i) máxima de $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Ambas apresentam correntes catódicas abaixo de -770 mV. Acima deste potencial um patamar de corrente de $30 \mu\text{A.cm}^{-2}$ é observado, indicando a passivação do metal, e a partir de -300 mV ocorre a subida das correntes anódicas. O retorno da curva no sentido negativo de potenciais apresenta densidades de corrente maiores do que os apresentados pela curva no sentido positivo de potenciais até -400 mV. Este fato sugere que o metal sofreu um ataque através da nucleação de pites, já que a corrosão por pites é autocatalítica e mesmo com o retorno do potencial para valores mais negativos, o desenvolvimento do processo continua ocorrendo por um curto período de tempo. Em aproximadamente -790 mV um pico catódico é observado, o qual pode ser atribuído à redução do produto inorgânico de corrosão formado na reação anódica do metal. Potenciais de pite muito próximos apresentados pela curva na lixívia e na solução de referência indicam que nesta velocidade de varredura os compostos orgânicos não influenciam a nucleação do pite.

Para os voltamogramas medidos a 1 mV.s^{-1} (**fig. 11b**) a curva na lixívia apresenta a quebra da passivação num potencial mais negativo se comparado com a curva na solução de referência, ou seja, o E_{pite} é 40 mV mais negativo. Além disto, a i máxima atingida pela curva na lixívia é $750 \mu\text{A.cm}^{-2}$ maior que a atingida pela curva no branco, mostrando um efeito agressivo dos compostos orgânicos presentes na lixívia. Para uma velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} não se verificou esta maior agressividade pela presença de substâncias orgânicas. Aparentemente é necessário um tempo maior de permanência em cada potencial para que os compostos orgânicos desta lixívia tenham efeito.

É possível observar que voltamogramas medidos em alta velocidade de varredura apresentam valores de E_{pite} maiores se comparado com os E_{pite} das curvas medidas em baixa velocidade de varredura. Isso acontece, porque em baixas velocidades há mais tempo disponível para a nucleação de pites. Assim

sendo o $E_{p_{ite}}$ é deslocado para valores mais negativos em relação às altas velocidades.

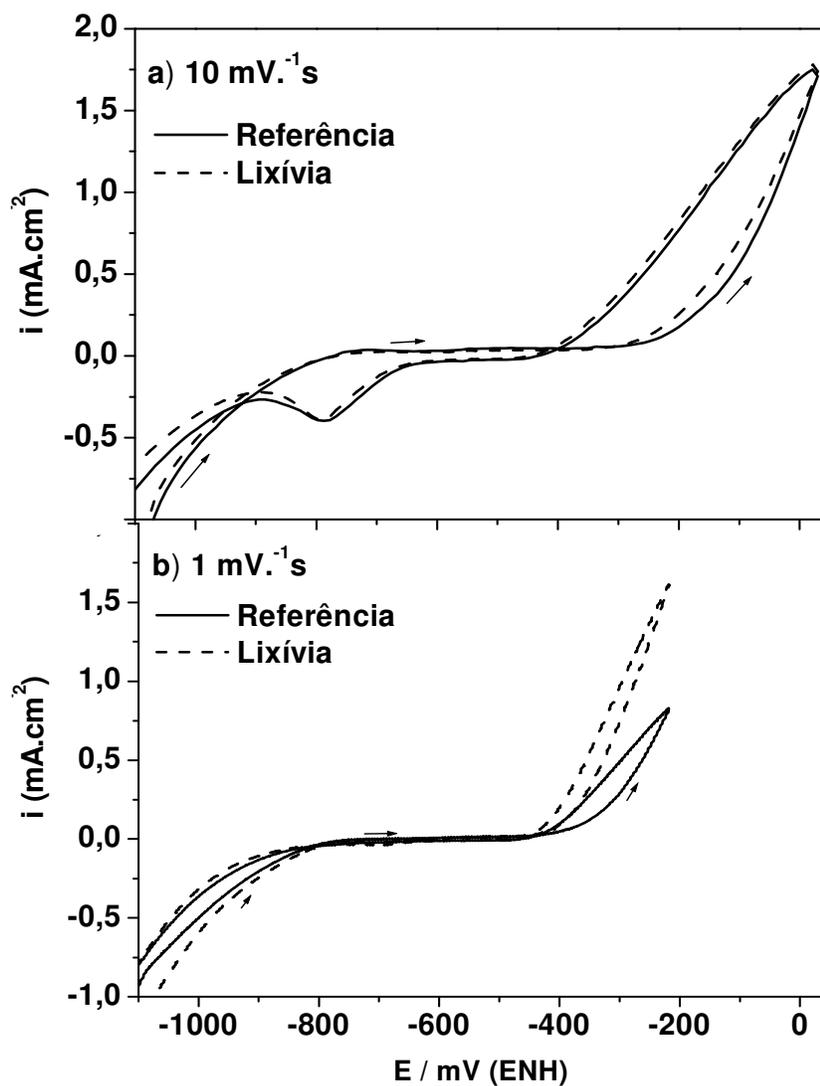


Figura 11. Voltamogramas do aço API 5LX56 em solução de lixívia de petróleo nigeriano (lixívia + 0,01mol.L⁻¹ Na₂SO₄) e em solução de referência (3,1x10⁻⁴mol.L⁻¹ NaCl + 1x10⁻⁵mol.L⁻¹ Na₂SO₄ da lixívia + 1x10⁻² mol.L⁻¹ Na₂SO₄ do eletrólito suporte), (a) 10 mV.s⁻¹ e (b) 1 mV.s⁻¹.

4.1.2 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 em lixívia de petróleo brasileiro

A **figura 12** apresenta as medidas de voltametria cíclica em uma amostra do aço API 5LX56 em lixívia de petróleo brasileiro e em solução de referência desta lixívia, O petróleo brasileiro é proveniente da Bacia de Campos e se caracteriza por apresentar alta acidez (TAN 2,1) e alta quantidade de ácidos naftênicos.

Nos voltamogramas medidos a 10 mV.s^{-1} (**fig.12a**) já é possível perceber o efeito dos compostos orgânicos na corrosão. A curva na lixívia apresenta o E_{pite} 50 mV mais negativo e uma i máxima $900 \mu\text{A.cm}^{-2}$ maior, se comparado com a curva na solução de referência. O retorno das curvas no sentido negativo de potenciais também apresenta picos catódicos para esta velocidade de varredura.

Para os voltamogramas medidos a 1 mV.s^{-1} (**fig.12b**). A curva na lixívia apresenta o E_{pite} 60 mV mais negativo e uma i máxima $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ maior, se comparado com a curva na solução de referência. Ou seja, os voltamogramas medidos em ambas as velocidades, alta e baixa, mostram comportamento mais agressivo na presença de lixívia de petróleo brasileiro do que na sua solução de referência.

Na **tabela 6** são relatados os valores de E_{pite} , E de repassivação (E_{rep}) e o i máximo dos voltamogramas na lixívia e na solução de referência a 10 mV.s^{-1} e 1 mV.s^{-1} . O E_{pite} é obtido pela extrapolação de i ao eixo de potenciais na varredura positiva e o E_{rep} é obtido pela extrapolação de i na varredura negativa, logo após o retorno.

A diferença de comportamento das duas diferentes lixívias, em relação à referência, em alta velocidade de varredura e a semelhança de comportamento em baixa velocidade de varredura indica que substâncias orgânicas extraídas do petróleo atuam principalmente na nucleação de pites e que este efeito é maior para petróleos mais ácidos, como o petróleo brasileiro de alto TAN. O

valor do E_{rep} entre a lixívia e a solução de referência diverge pouco numa mesma velocidade de varredura, indicando que as substâncias orgânicas têm pouca influência na repassivação e na reconstrução do óxido na célula oclusa quando o potencial diminui. Mesmo assim observa-se que nas lixívias o E_{rep} é sempre alguns milivolts mais negativos.

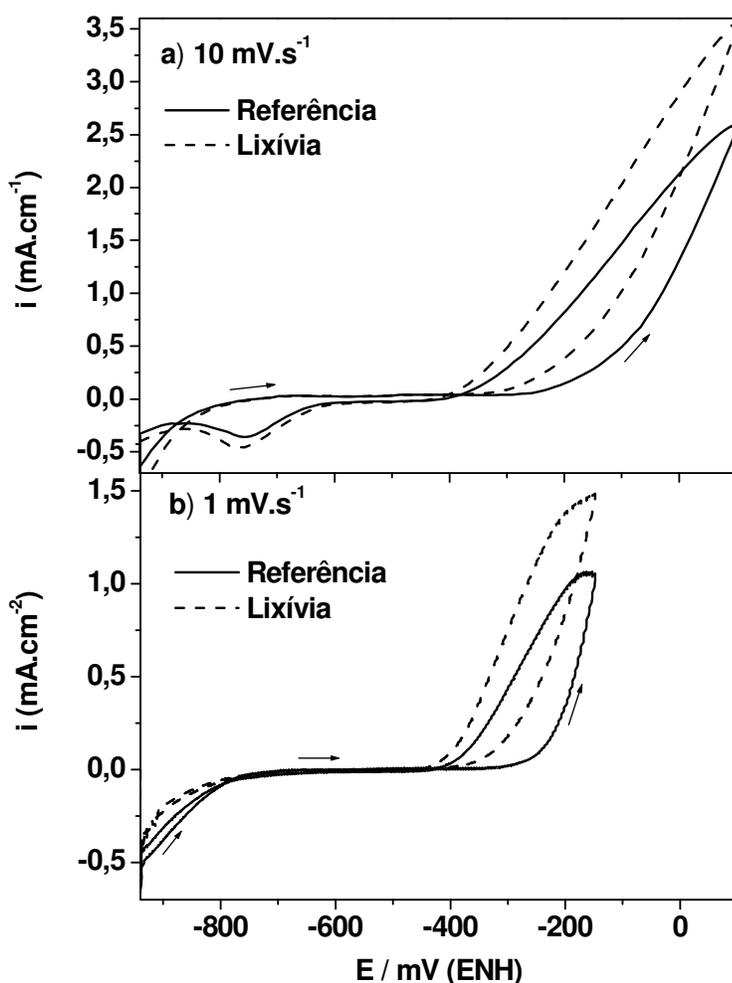


Figura 12. Voltamogramas do aço API 5LX56 em solução de lixívia de petróleo brasileiro (lixívia + $0,01\text{mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4) e em solução de referência ($5 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ NaCl + $1 \times 10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 da lixívia + $1 \times 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 do eletrólito suporte), a) 10 mV.s^{-1} e b) 1 mV.s^{-1} .

Tabela 6. Dados de potenciais e densidades de correntes extraídos dos voltamogramas das figuras 11 e 12

Solução	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pite} (mV)	E _{rep.} (mV)	i _{máx} (mA.cm ⁻²)
Referência (NG)	10	-140	-410	1,75
Lixívia (NG)	10	-155	-415	1,80
Referência (NG)	1	-330	-365	0,85
Lixívia (NG)	1	-370	-380	1,60
Referência (BR)	10	-100	-330	2,60
Lixívia (BR)	10	-150	-335	3,50
Referência (BR)	1	-220	-375	1,10
Lixívia (BR)	1	-280	-395	1,50

4.1.3 Análise de MEV dos ataques ao aço API 5LX56 em lixívia de petróleo

A análise da morfologia da corrosão provocada pela solução salina (branco) e pelas soluções de lixívia é apresentada na **figura 13**. Na solução salina (a) a corrosão começa na região externa das inclusões e não é observado ataque preferencial à matriz metálica. Os produtos de corrosão permanecem depositados sobre a inclusão. Na solução de lixívia de petróleo nigeriano (b) e de petróleo brasileiro (c) o ataque inicia na região externa da inclusão e posteriormente despassiva a matriz metálica ao redor dela, onde é possível observar ataque à ferrita pró-eutetóide e ataque seletivo à ferrita da perlita. Portanto, os compostos orgânicos presentes na lixívia favorecem a despassivação da matriz metálica. Produtos de corrosão são observados, em menor quantidade, sobre amostras atacadas em lixívia de petróleo nigeriano, e estão ausentes no ataque, em lixívia de petróleo brasileiro, indicando que ácidos naftênicos podem aumentar a solubilização destes produtos.

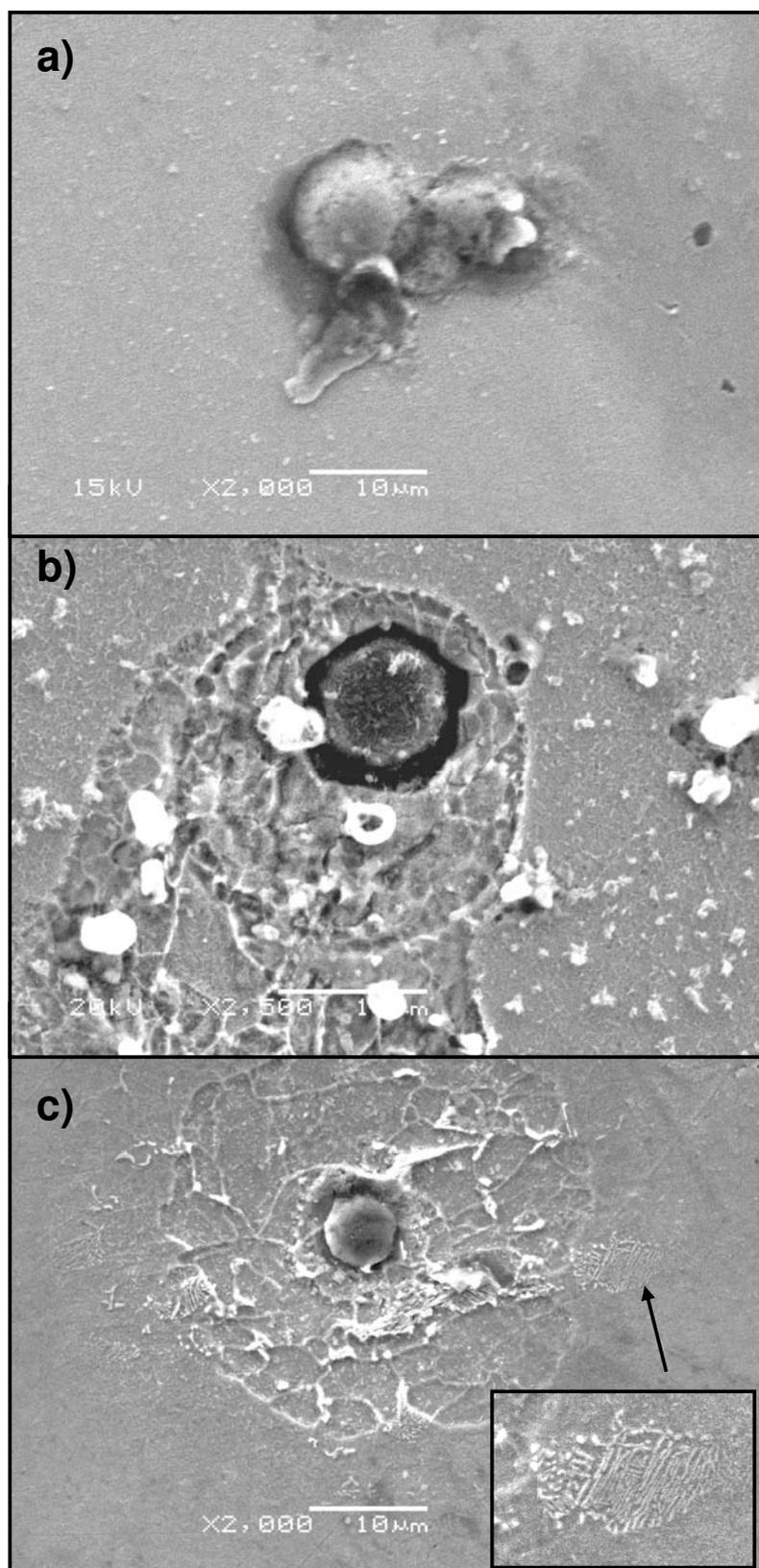


Figura 13. Análise de MEV da morfologia do ataque ao aço API 5LX56 em a) solução de referência, b) lixívia de petróleo nigeriano, c) lixívia de petróleo brasileiro.

4.2 Meios contendo ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA)

4.2.1 Voltametria cíclica do Fe ARMCO até 1,6 V em CPCA

Para o estudo do efeito de ácidos naftênicos na corrosão de dutos, foi inicialmente realizada uma voltametria cíclica sobre ferro comercialmente puro (ARMCO) a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Duas soluções foram utilizadas, uma contendo somente $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e outra com a adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA (fig.14).

A curva medida somente em solução de sulfato apresenta três picos de correntes anódicas no sentido positivo da varredura. O primeiro pico (a_1), em -675 mV , atinge uma densidade de corrente de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e é seguido por um patamar de corrente. O segundo pico (a_2) é observado em 330 mV , com intensidade de $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ é também seguido por um patamar até a subida das correntes anódicas devido ao desprendimento de oxigênio. O retorno da varredura no sentido de potenciais negativos apresenta um pico anódico reverso (ar_1) em 275 mV , com um abrupto aumento da densidade de corrente com intensidade de $680 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, provavelmente devido à quebra do filme passivo. Um pico catódico de redução (c_1) em -925 mV com intensidade de $-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ é observado.

O primeiro pico em sulfato (a_1), pode estar relacionado com a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [61,101,102] e o pico a_2 pode estar associado a formação de Fe_2O_3 , que leva a passivação do ferro [54,62,101]. O pico ar_1 pode ser atribuído a reativação do Fe. Picos de reativação anódica na varredura negativa do ferro já foram observados anteriormente em soluções de sulfato [54] e de acetato [102,103]. O pico c_1 está relacionado, provavelmente, com a redução do produto de corrosão.

A curva medida na solução contendo CPCA apresenta quatro picos de correntes anódicas no sentido positivo da varredura. O primeiro pico (a'_1), em

-650 mV, apresenta uma densidade de corrente de $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e é seguido por um patamar de corrente. Em 175 mV e 480 mV são observados os picos a'_2 e a'_3 , com intensidades $450 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. A partir daí ocorre uma queda gradual da densidade de corrente até 1500 mV onde ela sobe novamente devido ao desprendimento de oxigênio. O retorno da varredura no sentido de potenciais negativos apresenta dois picos anódicos reversos em 200 mV (ar'_1) e -70 mV (ar'_2), com intensidades de $150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Um pico catódico de redução (c'_1) em -855 mV, com intensidade de $-300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ também é observado.

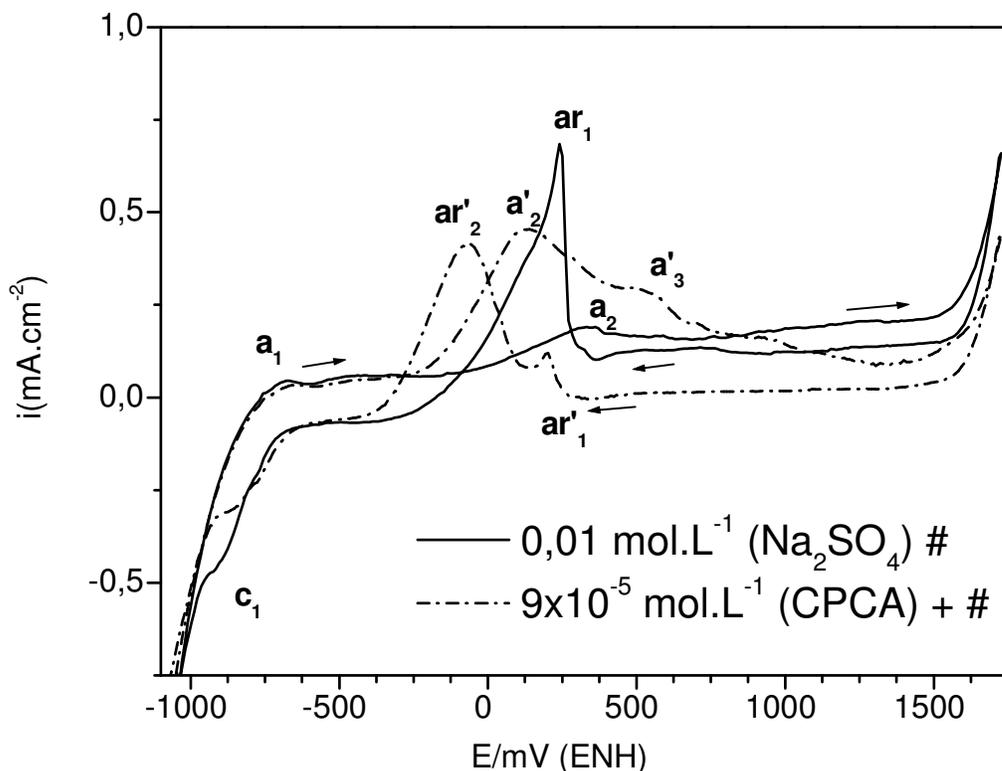


Figura 14. Voltamograma do ferro ARMCO em solução de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato e em adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os picos a'_3 e ar'_1 , por semelhança as picos a_2 e ar'_1 devem estar relacionados com a formação de Fe_2O_3 . Os picos a'_2 e ar'_1 são provavelmente os picos adicionais provocados pela a adição de CPCA e podem estar associados a formação de carboxilatos de Fe.

O deslocamento do início da despassivação do Fe para um valor de potencial 155 mV mais negativos e o aumento da intensidade de corrente anódica de $250 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA, em relação à curva em sulfato puro, evidencia que a adição de CPCA favorece a dissolução do ferro. Para estudar o seu efeito em materiais de dutos de transporte, foram realizadas voltametrias do aço API 5LX56, em soluções de diferentes concentrações de CPCA e que serão apresentadas a seguir.

4.2.2 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A **figura 15** apresenta os voltamogramas do aço API 5LX56 a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 puro e com adições de CPCA. Para estudar o estágio inicial da corrosão e a nucleação de pites, a polarização na direção positiva foi limitada ao potencial de -220 mV , evitando-se assim corrosão intensa.

No sentido positivo da varredura e em comparação às medidas em sulfato puro, a adição de CPCA desloca o E_{pite} do aço para valores mais negativos, além disso, provoca um incremento da i máxima após a nucleação do pite, sem influir na i anódica em potenciais menores que -450 mV . Este efeito é promovido com o aumento da concentração de CPCA, e o ataque torna-se mais pronunciado. A curva referente à concentração de $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA apresenta i catódicas na região entre -750 e -520 mV , onde o material se manteve passivo nas outras concentrações de CPCA, e que podem estar relacionadas com a redução do CPCA. No sentido negativo da varredura, um pico catódico em aproximadamente -780 mV é observado em soluções com concentração de CPCA de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ o pico catódico é deslocado para um potencial 145 mV mais negativo. Este pico está relacionado com a redução do produto de corrosão inorgânico formado pela reação anódica, pois também é observado em solução salina (fig.11 e 12) e em sulfato puro no ferro (fig 14) quando o ataque é suficientemente intenso.

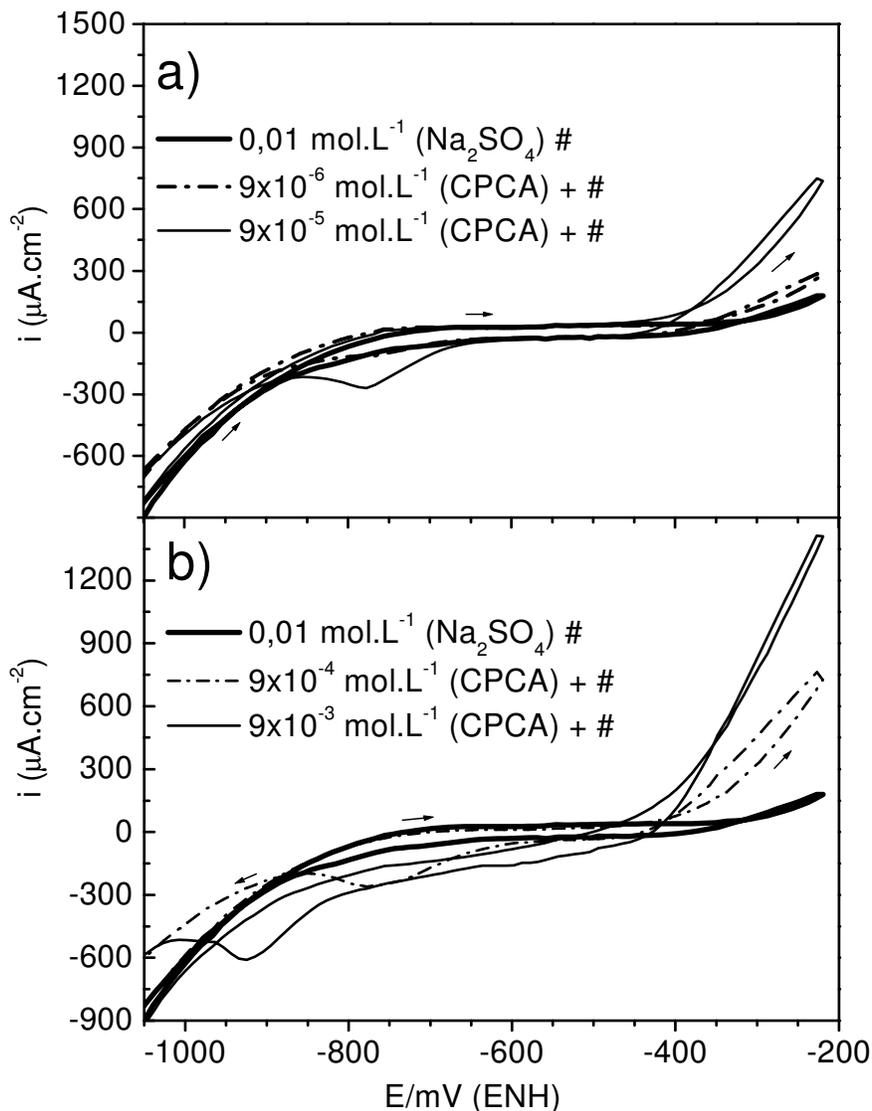


Figura 15. Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01\text{mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 a 10 mV.s^{-1} e com adição de (a) 9×10^{-6} , $9 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ CPCA, e (b) 9×10^{-4} , $9 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ CPCA.

Os voltamogramas da figura 15 assim como os das figuras 11 e 12 também mostram que o mecanismo da corrosão é localizado, pois o retorno da varredura, até o potencial onde ocorre a repassivação, apresenta densidades de correntes levemente maiores do que as observadas no sentido positivo da varredura, apontando para a nucleação de pites. Com repassivação a potenciais inferiores ao $E_{p\text{ite}}$. No entanto, no retorno da varredura, i decresce

praticamente de forma linear, indicando possível controle por queda ôhmica na migração de íons no interior do pite.

4.2.3 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 a 1 mV.s^{-1}

A **figura 16** apresenta os voltamogramas do aço API 5LX56, em solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de CPCA, agora a uma velocidade de varredura mais lenta, de 1 mV.s^{-1} .

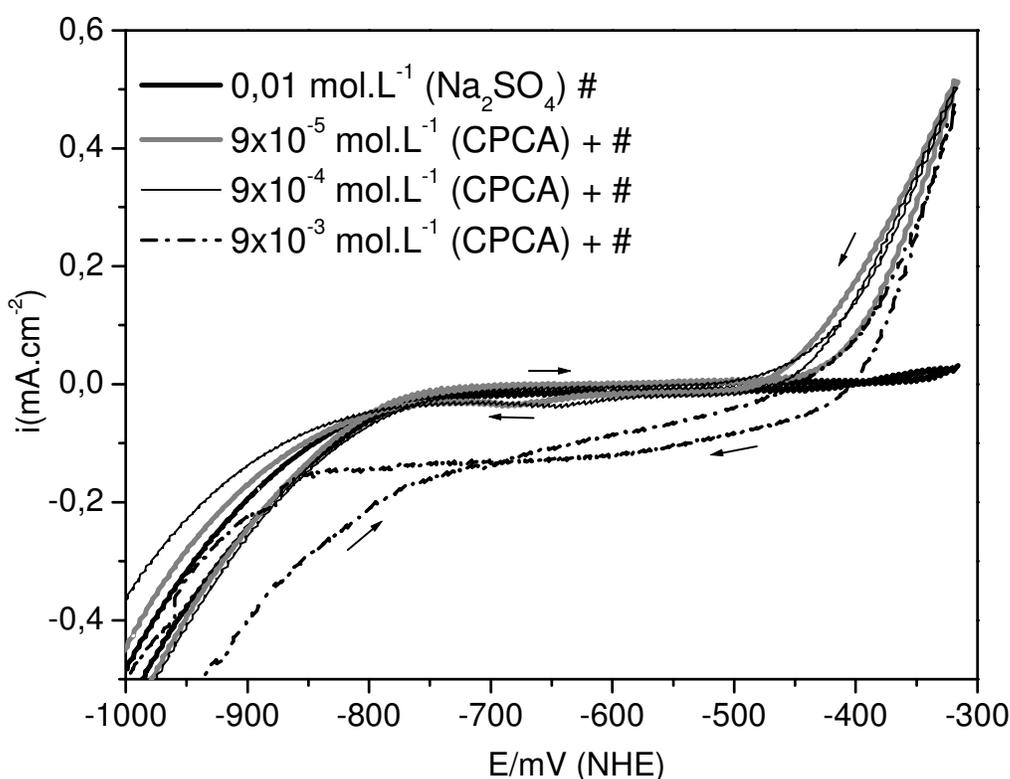


Figura 16. Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 e com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 9×10^{-4} e $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA, a 1 mV.s^{-1} .

É possível observar que a presença de CPCA aumenta significativamente a despassivação do metal com a diminuição do E_{pite} e o aumento das i máximas. Um comportamento singular foi encontrado para a curva medida em $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA, onde se verificam i catódicas, entre -800 e -500 mV , região de passividade nas outras concentrações de CPCA.

Além disso, para essa concentração, o voltamograma apresenta na varredura negativa, após o E máximo, i inferiores às da varredura positiva. Isto sugere que o ataque localizado está dando lugar a uma corrosão mais generalizada. Ou então, pode estar ocorrendo superposição do i de pite e i de redução do CPCA ou devido à diminuição do pH.

A **figura 17** mostra a relação entre o E_{pite} e o E_{rep} versus a concentração de CPCA a 10 mV.s^{-1} e 1 mV.s^{-1} , respectivamente. Os E_{pite} das curvas medidas a 1 mV.s^{-1} , estão deslocados para valores mais negativos em relação aos apresentados a 10 mV.s^{-1} , pois há mais tempo disponível para a nucleação de pites em baixas velocidades de varredura.

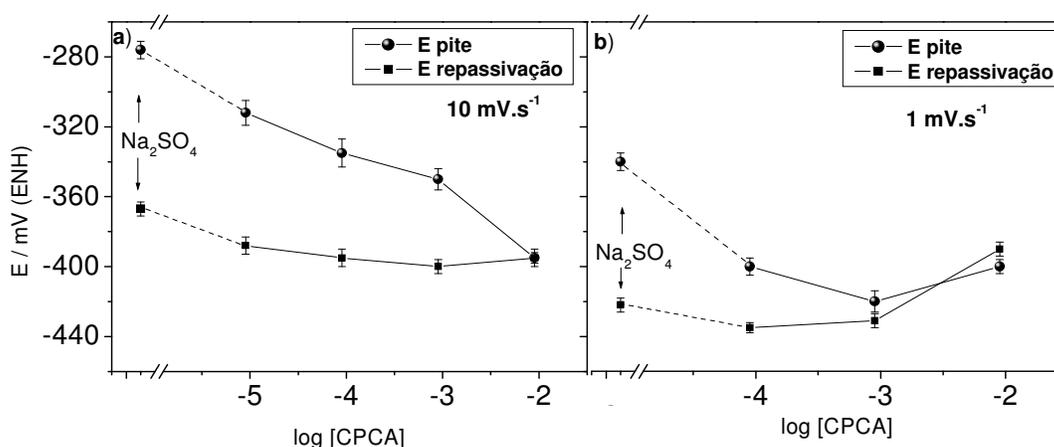


Figure 17. Relação entre o potencial de pite e do potencial de repassivação do API 5LX56 em diferentes concentrações de CPCA.

Com o aumento da concentração de CPCA, o potencial de pite e o potencial de repassivação se aproximam, sendo praticamente iguais a 10 mV.s^{-1} (a), em $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA. Este fato indica que a corrosão uniforme torna-se mais pronunciada a maiores concentrações de CPCA. Para esta velocidade de varredura há uma relação linear entre o E_{pite} e o logaritmo da concentração de CPCA. Para a concentração mais alta de CPCA, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , o E_{rep} aparente tem valor até superior ao

potencial de pite indicando tratar-se de ataque predominantemente generalizado e não mais uma corrosão localizada.

A **figura 18** mostra a relação entre i anódica máxima *versus* a concentração de CPCA a -220 mV e a -320 mV para a velocidade de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e a -320 mV para a velocidade de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, assim como a i catódica a -1020 mV, potencial logo após o início da varredura, a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

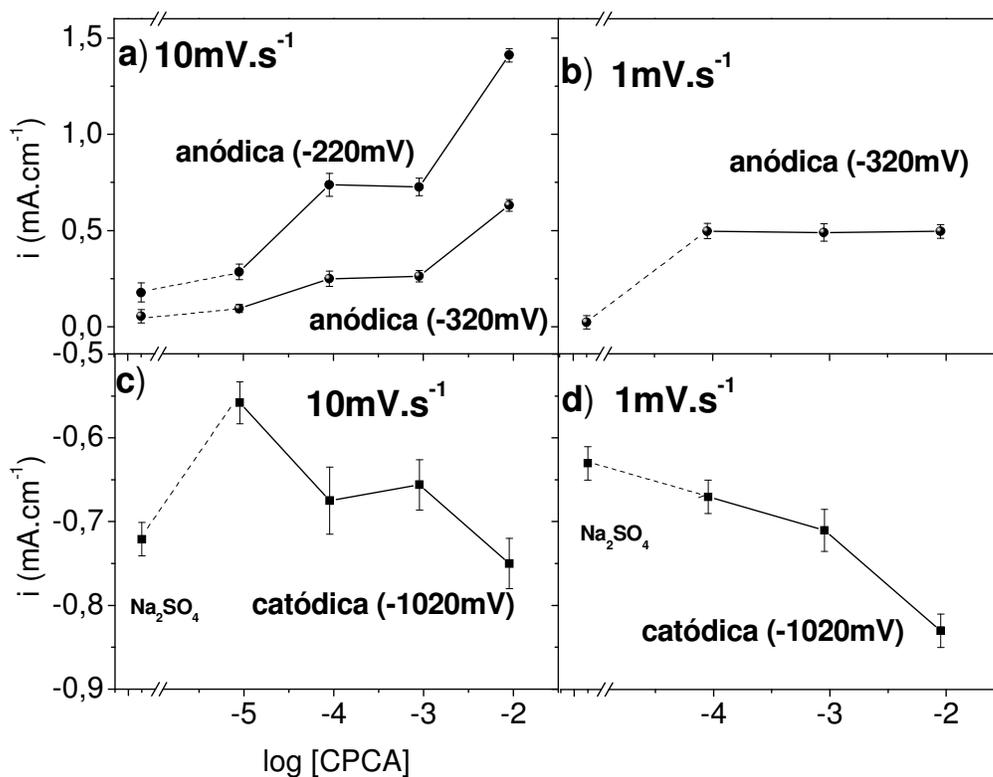


Figura 18 Relação entre a densidade corrente anódica e catódica *versus* concentrações de CPCA (a) i anódica em -220 mV e -320 mV a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) i anódica em -320 mV a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) i catódica em -1020 mV a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (d) i catódica em -1020 mV a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

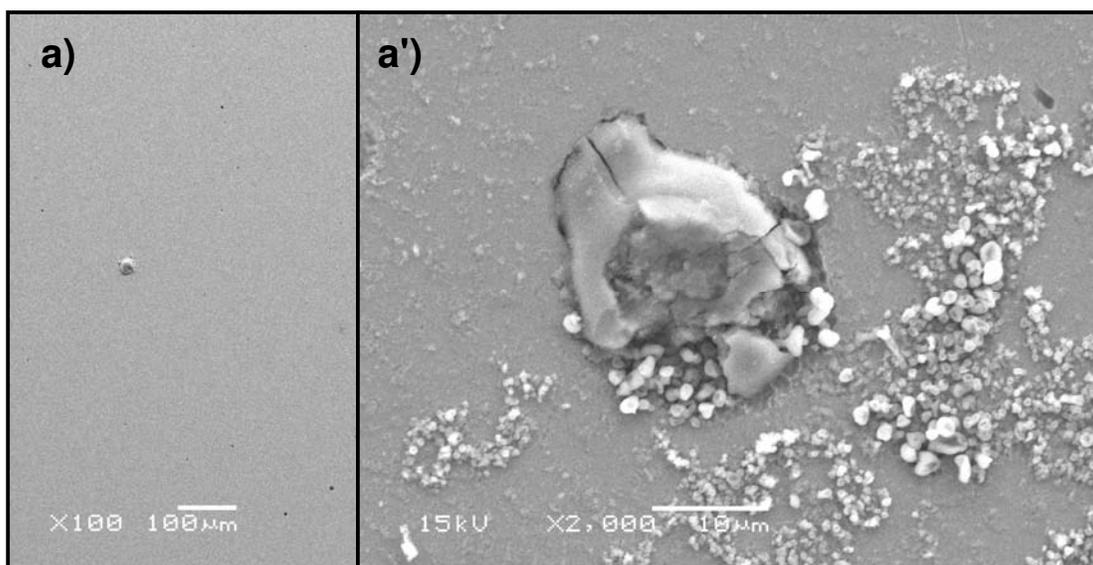
Para a velocidade de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a i anódica (a) aumenta linearmente com o $\log [\text{CPCA}]$, efeito também observado por Deyab *et. al.* mostrando o aumento da agressividade do CPCA com o aumento da concentração [104]. No entanto, a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a i anódica (b) permanece constante com o aumento da concentração de CPCA. A adição de CPCA faz a i catódica cair. A i catódica a

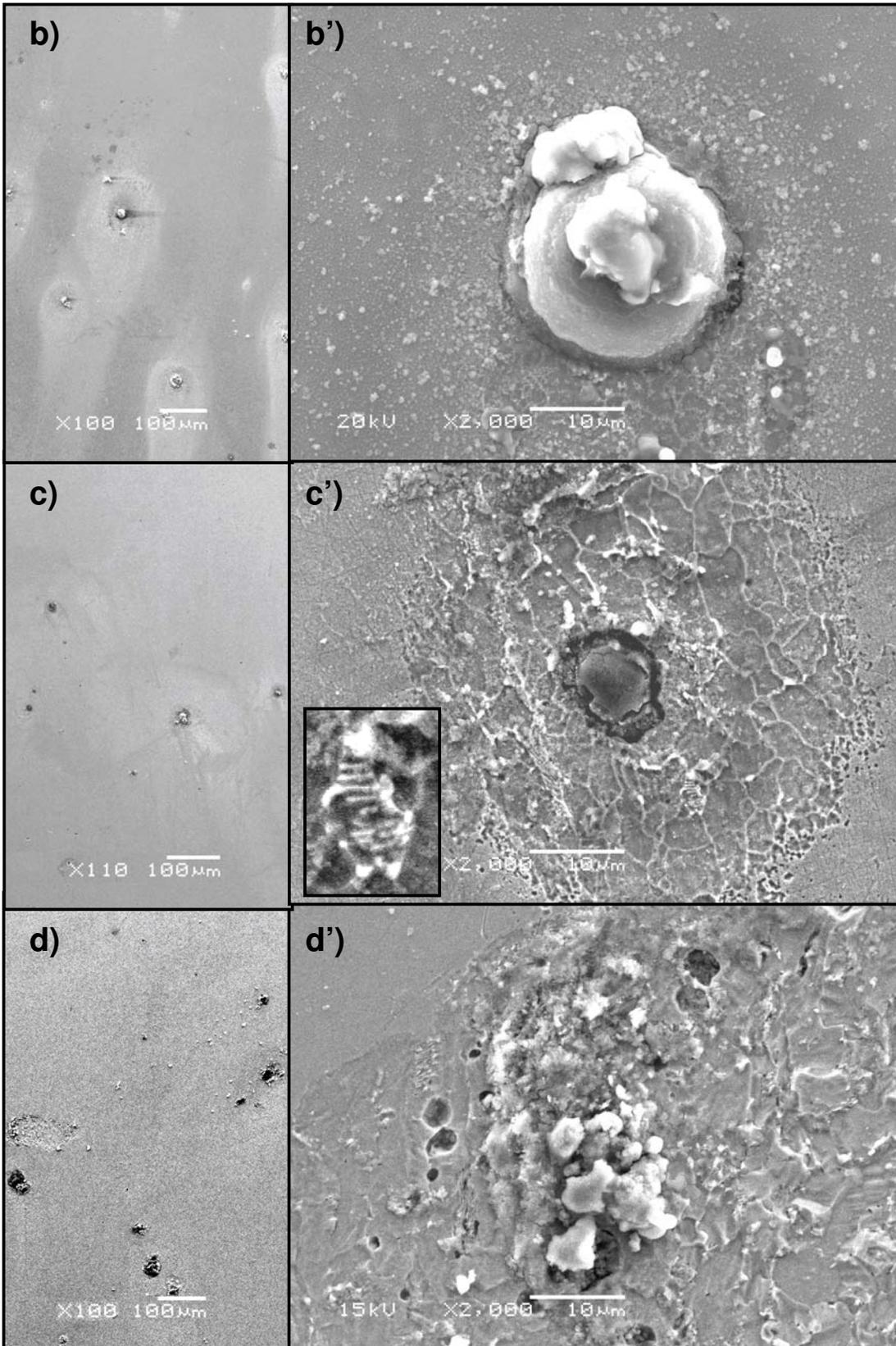
-1020 mV, em um potencial logo após o início da varredura (-1115 mV), apresenta uma dependência semelhante com a concentração de CPCA, tanto a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ como a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. No entanto, para a adição de $9\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA, a $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, observa-se efeito inibidor da i catódica (c). Podem estar ocorrendo efeitos concorrentes: de inibição de redução de H^+ por adsorção do ácido carboxílico do CPCA e do aumento da concentração do H^+ com o aumento de CPCA, levando a uma queda e depois uma elevação da i catódica. Outra possibilidade é a inibição da reação de evolução de hidrogênio e crescente redução do CPCA com o aumento da sua concentração.

4.2.4 Análise de MEV das amostras do aço API 5LX56 atacadas por CPCA

4.2.4.1 Morfologia do ataque a $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A morfologia da corrosão provocada pela solução de sulfato puro e pela adição de diferentes concentrações de CPCA $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ é mostrada na **figura 19**. A imagem apresentada à esquerda mostra a amostra atacada com poucos aumentos, a fim de se obter uma visão geral do ataque. A imagem apresentada à direita, com maior aumento, mostra detalhes da morfologia da corrosão.





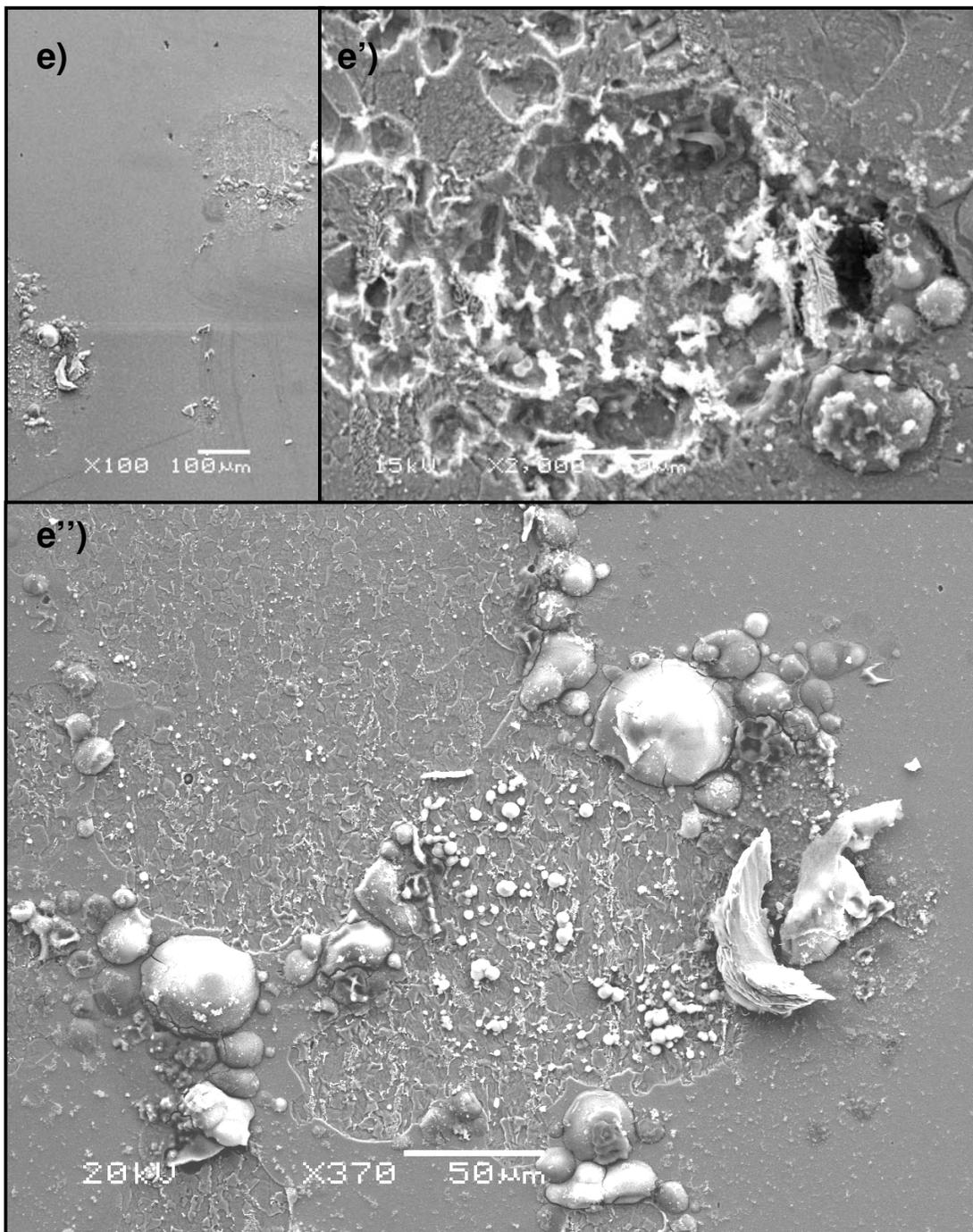
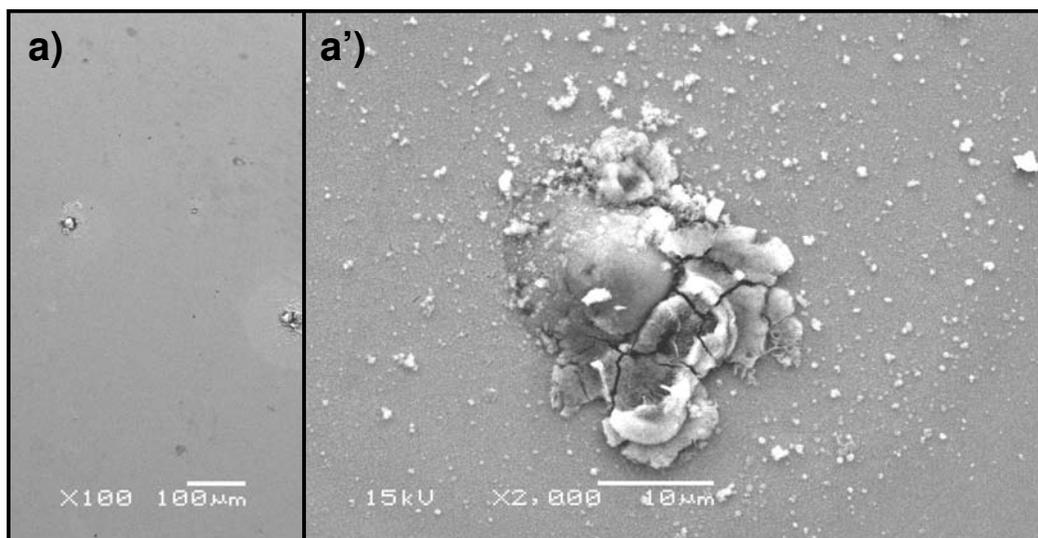


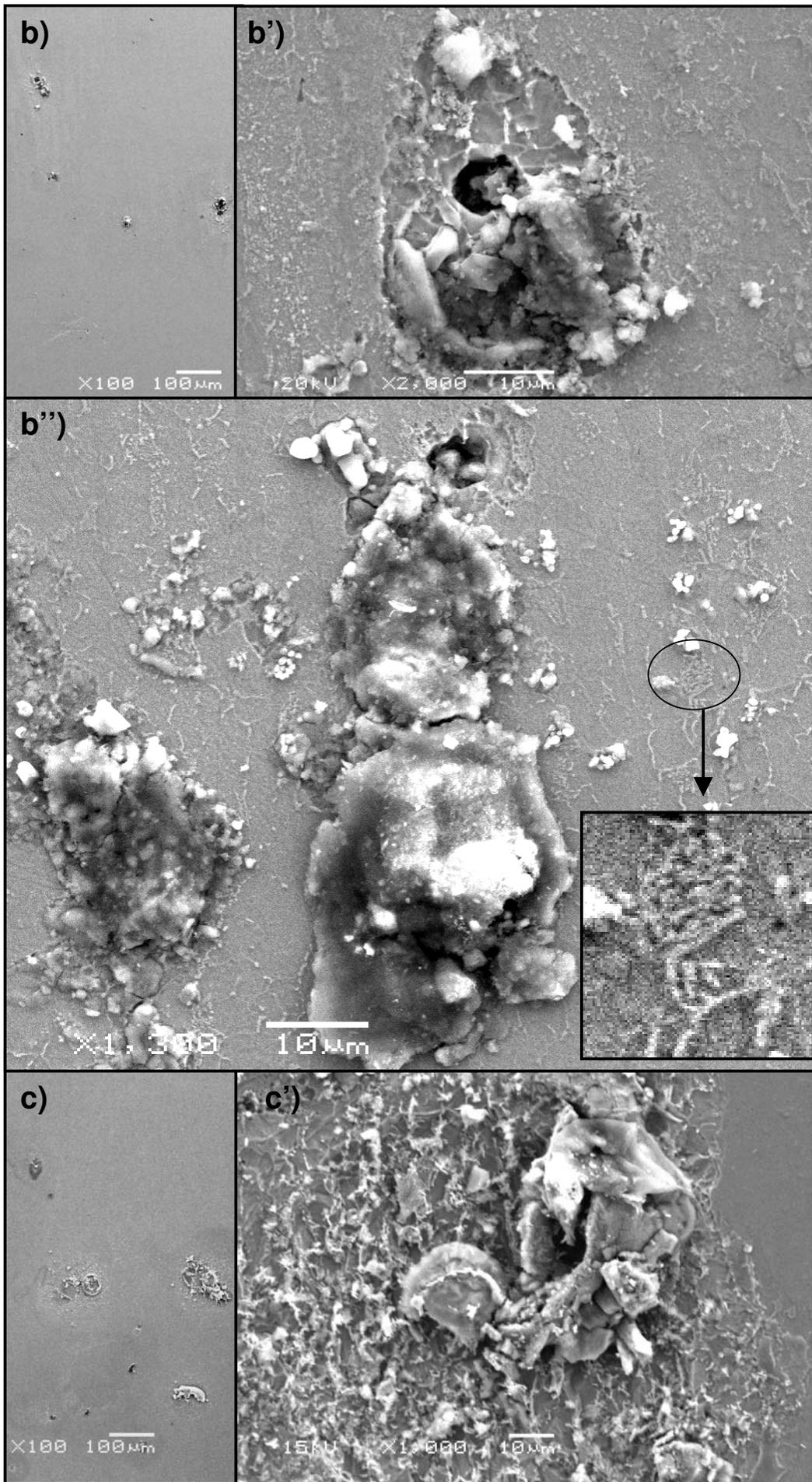
Figura 19. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $10\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CPCA}$, (c) e (c') com adição de $9\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CPCA}$, (d) e (d') com adição de $9\times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CPCA}$, (e), (e') e (e'') com adição de $9\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CPCA}$.

Na solução contendo somente $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (a) O ataque foi localizado, iniciando nas inclusões do material. Em (a') é mostrada uma inclusão atacada com a formação de produtos de corrosão insolúveis que precipitam sobre ela e arredores. É possível observar que matriz metálica não é significativamente atacada. A adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA à solução (b, b') apresenta características semelhantes ao ataque em sulfato puro, no entanto, uma quantidade maior de pites é encontrada. Na solução contendo $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA (c,c') o ataque inicia na inclusão dissolvendo preferencialmente sua borda, região rica em sulfetos, mas também despassiva a matriz ao redor dela, onde contorno de grão é revelado e observa-se um crescente ataque seletivo à ferrita da perlita. Para maiores concentrações (d,d') a (e-e''), há uma progressiva despassivação da matriz a partir da inclusão.

4.2.4.2 Morfologia do ataque a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Na **figura 20** é apresentada a morfologia da corrosão do aço API 5LX56 em diferentes concentrações de CPCA a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, portanto com maior tempo para ataque da amostra e maior densidade de carga de dissolução.





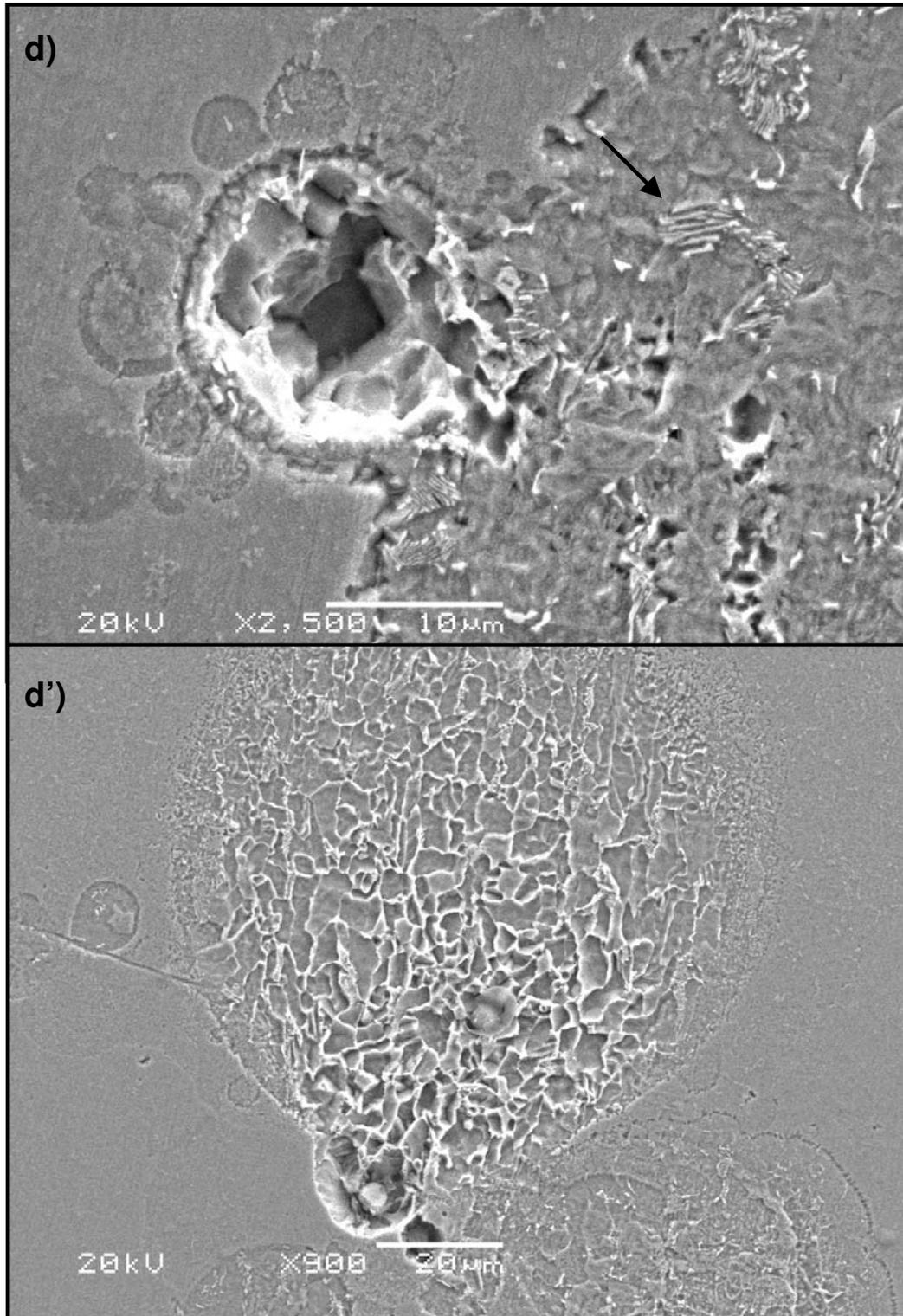


Figura 20. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b), (b') e (b'') com adição de $9\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CPCA}$, (c) e (c') com adição de $9\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CPCA}$, (d) e (d') com adição de $9\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CPCA}$.

Na solução contendo somente $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, da mesma forma como foi observado a 10 mV.s^{-1} , a 1 mV.s^{-1} ocorre um processo de nucleação de pites localizado nas inclusões com formação de produtos de corrosão que permanecem preferencialmente sobre ela. A adição e o aumento da concentração de CPCA intensifica significativamente o ataque à matriz, principalmente ao redor da inclusão, com a formação de grande quantidade de produtos de corrosão que se mantém precipitado sobre a matriz (b-b'') e (c,c'). Com a adição de $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA à solução (d,d') ocorre ataque preferencial à borda da inclusão e, em seguida, uma intensa corrosão à uma grande região da matriz adjacente à inclusão. Nesta concentração não há produto de corrosão precipitado sobre a matriz indicando sua solubilidade em água. Observa-se ataque seletivo preferencial à ferrita da perlita (b'',d).

A morfologia da corrosão na presença de CPCA mostra que o ataque inicia com a nucleação de pites nas inclusões. Porém o aumento da concentração de CPCA favorece gradativamente a despassivação da matriz metálica a partir do pite nucleado na inclusão. Antes da despassivação a ferrita está coberta com uma camada de filme passivo que é removida por avanço lateral no plano da amostra a partir do pite nucleado. Observa-se também que mesmo promovendo uma forte dissolução da matriz ferrítica e da ferrita da perlita, o Fe_3C não é atacado, nem em altos valores de concentração de CPCA.

4.2.5 Voltametria cíclica do ferro ARMCO

Para estudar a influência das inclusões do aço API 5LX56 na corrosão provocada pela presença de ácidos naftênicos, foram realizadas voltametrias cíclicas em ferro comercialmente puro (ARMCO) em solução de sulfato puro e com adições de diferentes concentrações de CPCA.

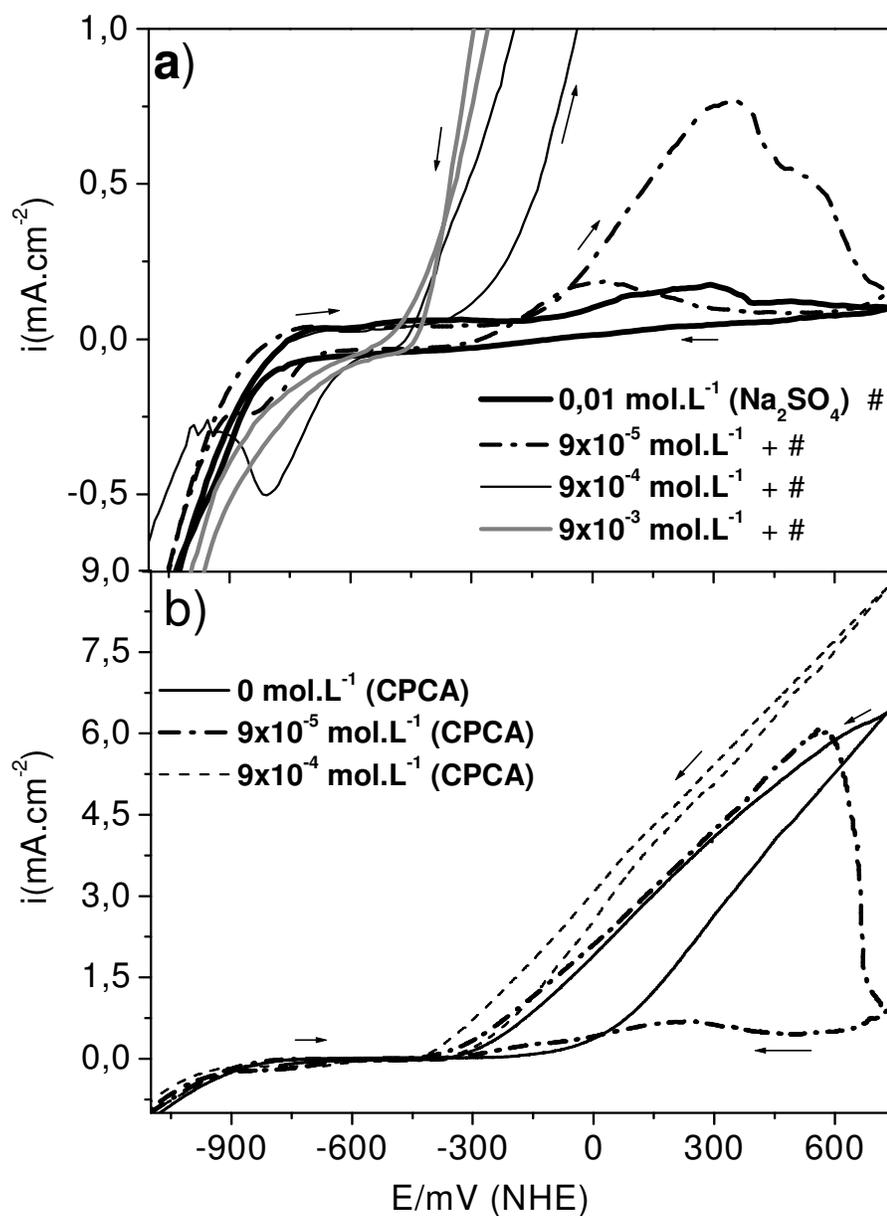


Figura 21. Voltamograma do Fe ARMCO em 0,01 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ e com a adição de diferentes concentrações de CPCA, (a) 10mV.s⁻¹ (b) 1 mV.s⁻¹.

A **figura 21a** apresenta os voltamogramas do Fe ARMCO medidos a 10 mV.s⁻¹. Uma progressiva despassivação do metal é observada com o aumento da concentração de CPCA, que é verificada pelo aumento de i e formação de pico ativo em potenciais, nos quais, em sulfato puro, o Fe é praticamente passivo. A adição de 9x10⁻⁵ mol.L⁻¹ de CPCA promove o

incremento de i do pico ativo de 200 para 750 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a 750 mV ainda se observa uma segunda passivação do Fe. Para concentrações maiores de CPCA, não se observa mais a passivação do Fe até 750 mV e i cresce significativamente.

A **figura 21b** apresenta os voltamogramas a 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ onde a despassivação do ferro é observada tanto nas soluções contendo CPCA, quanto na solução de sulfato puro. Na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA o potencial de pite é menor que o apresentado na concentração de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CPCA e ocorre a repassivação do metal em aproximadamente 550 mV. A adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ despassiva completamente o material nesta faixa de potenciais.

O pequeno número de inclusões presentes neste material desfavorece a nucleação de pites e este fato pode explicar a dificuldade de despassivação do ferro em relação ao aço.

A **figura 22** mostra os potenciais de pite do ferro ARMCO e do aço API 5LX56 nas diferentes concentrações de CPCA. Em comparação ao aço API 5LX56, o E_{pite} do ferro se dá em valores mais positivos de potenciais. Este fato está de acordo com a suposição de que a presença de inclusões favorece a nucleação de pites. Esta diferença diminui com o aumento da concentração de CPCA, o que concorda com a sugestão de que com o aumento da concentração de CPCA o papel da inclusão se tornaria menos importante já que a despassivação da matriz comandaria o processo de corrosão após a nucleação do pite.

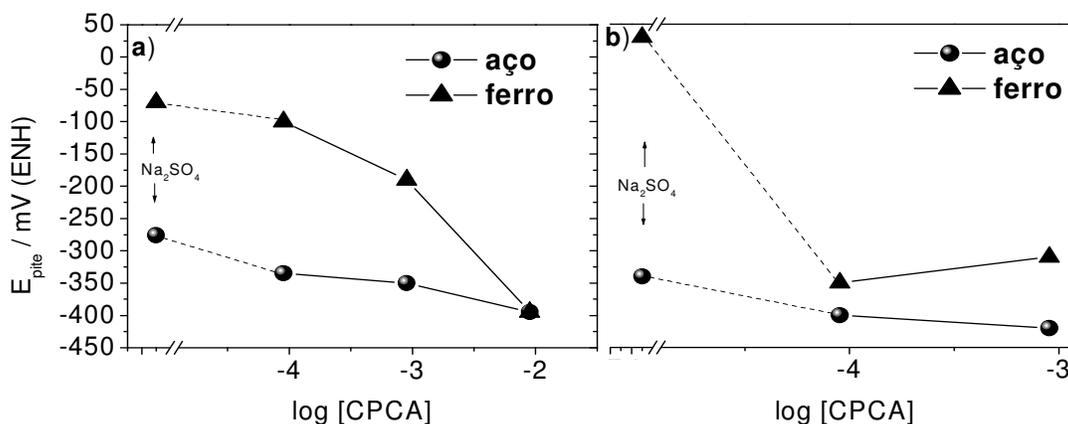
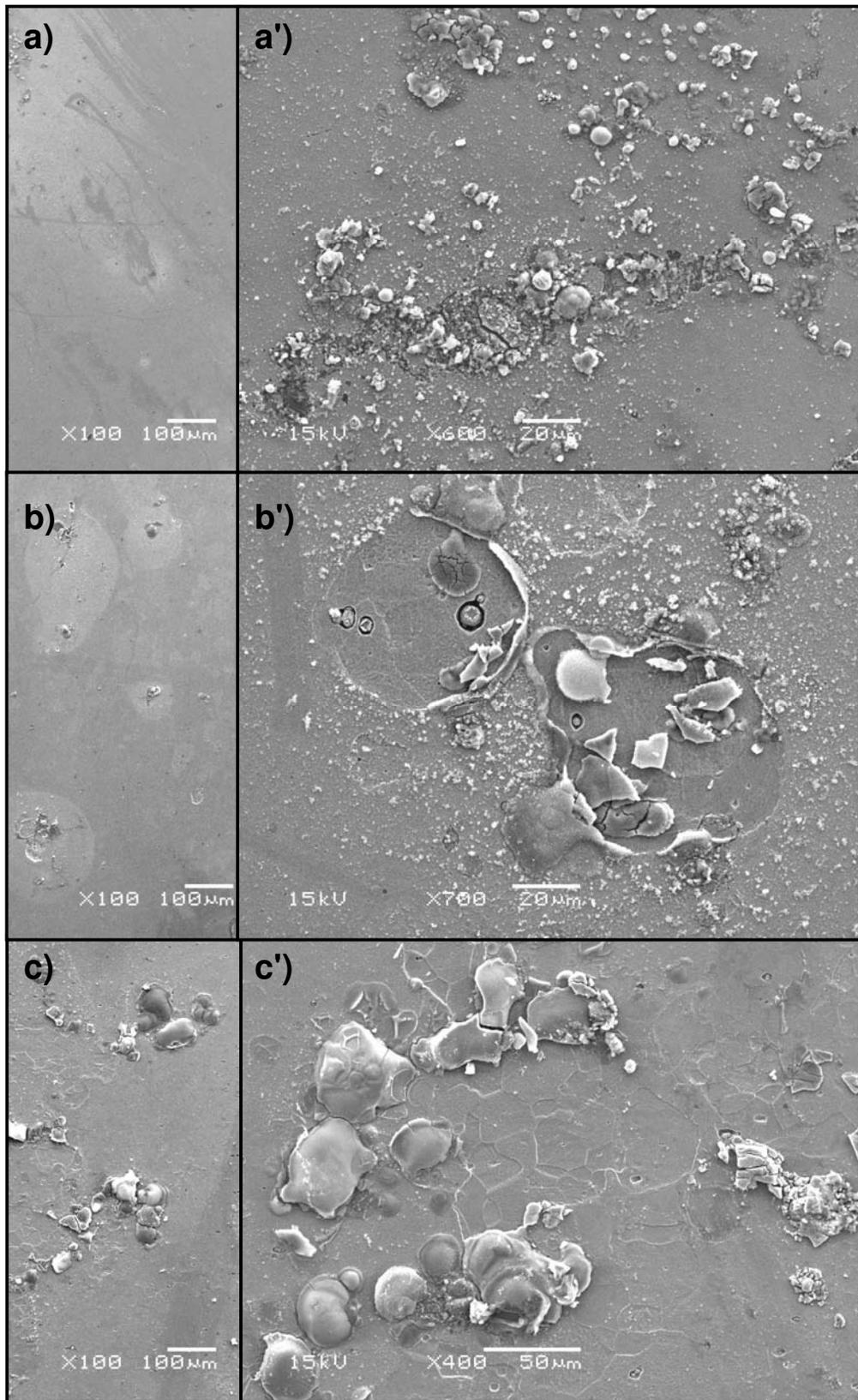


Figura 22. Potencial de pite do Fe-CP e do API 5LX56 *versus* a concentração de CPCA, (a) 10 mV.s^{-1} e (b) 1 mV.s^{-1} .

4.2.6 Análise de MEV das amostras de ferro atacadas por CPCA

4.2.6.1 Morfologia do ataque a 10 mV.s^{-1}

A figura 23 apresenta morfologia do ataque ao Fe ARMCO em soluções de CPCA a 10 mV.s^{-1} . Na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA (a,a') ocorre ataque localizado em algumas regiões da amostra e depósito de produto de corrosão sobre toda a extensão da matriz. Na presença de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA em (b,b') alguns sítios da amostra são despassivados revelando o contorno de grão, nestes sítios também se observam inclusões atacadas. O produto de corrosão formado permanece precipitado sobre a matriz metálica. Na presença de $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA em (c-c'') as regiões despassivadas são maiores e o contorno de grão é revelado. Também há a precipitação de um produto de corrosão insolúvel sobre a amostra.



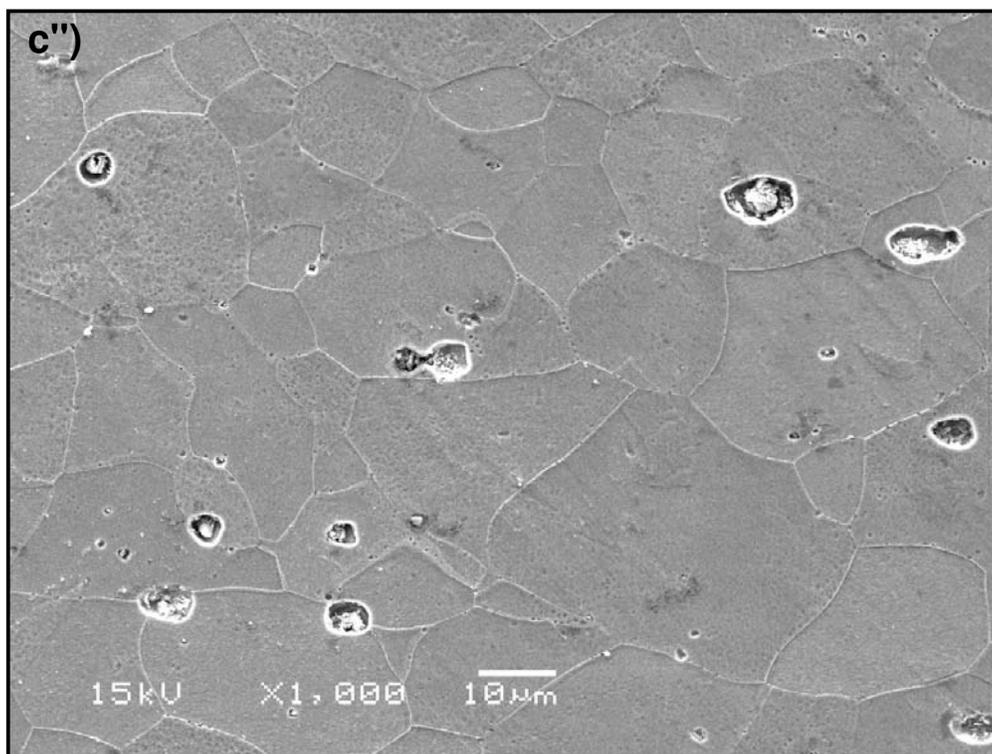
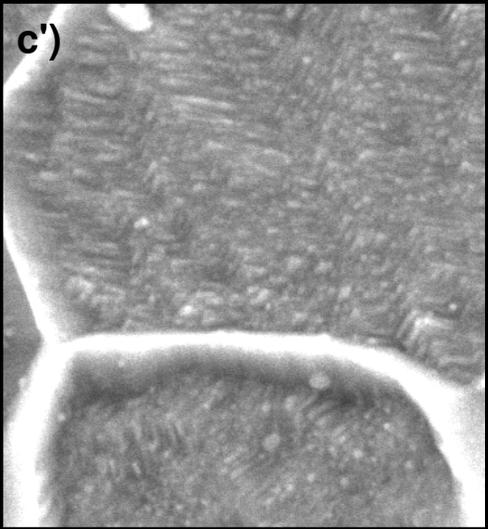
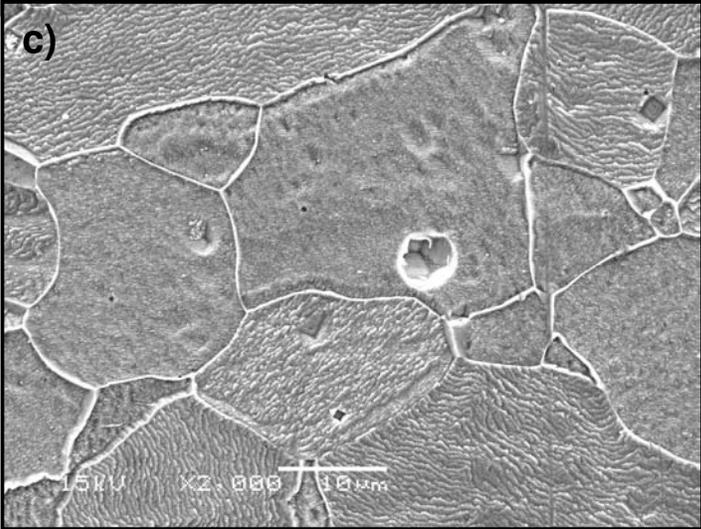
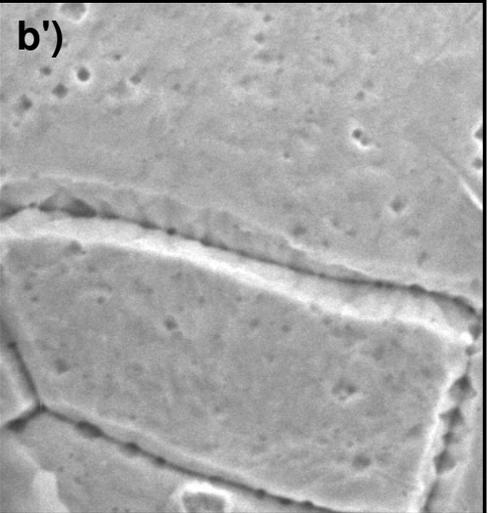
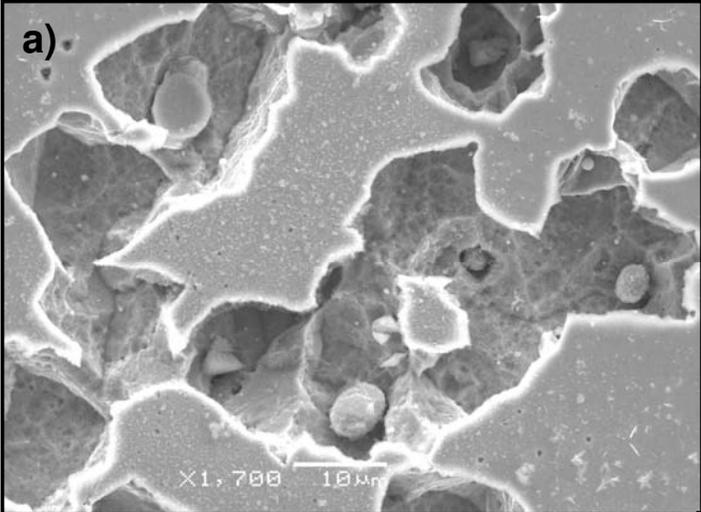


Figura 23. Análise de MEV da corrosão Fe ARMCO a 10 mV.s^{-1} , (a) e (a') em solução de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA, (b) e (b') em solução de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA, (c), (c') e (c'') em solução de $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA.

4.2.6.2 Morfologia do ataque a 1 mV.s^{-1}

A **figura 24** apresenta as morfologias do ataque ao Fe ARMCO a 1 mV.s^{-1} . Na solução contendo somente $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (a) o ataque parece ter iniciado na borda de algumas inclusões formando pites com grandes cavidades se interligam. Porém não ocorre despassivação da superfície a partir destes pites. O ataque provocado pela adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA são apresentados em (b,b') e (c,c'), respectivamente. Em ambos os casos ocorre ataque cristalográfico da matriz de ferro, no entanto, no primeiro caso, o contorno de grão foi preferencialmente atacado, enquanto o contrário ocorreu no segundo caso. Observa-se ainda que os planos (100) permanecem após o ataque.



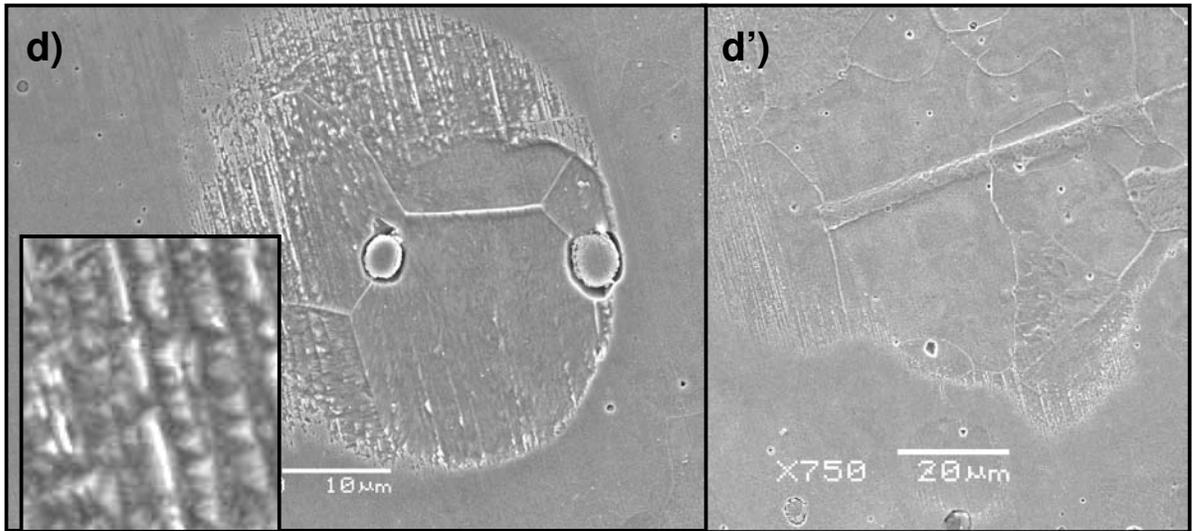


Figura 24. Análise de MEV da corrosão do Fe ARMCO a 1 mV.s^{-1} em solução de (a) $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA e (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA e referente à voltametria cíclica com potencial limitado -270 mV .

Em (d,d') é mostrado ataque provocado em $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA pela voltametria do ferro com o potencial máximo limitado em -270 mV , a fim de observar o estágio inicial da corrosão. Observa-se que já nestes valores de potencial o ataque é cristalográfico

Pode-se supor que os planos que permanecem após o ataque são aqueles que são mais resistentes a dissolução, levando a patamares. Observa-se ainda que ocorre dissolução de partes integrantes das inclusões, mais fortemente nas regiões externas, ricas em sulfetos.

4.3 Meios contendo ácido ciclohexanobutírico (CHBA)

4.3.1 Voltametria cíclica do Aço API 5LX56 a 10 mV.s^{-1}

O segundo ácido naftênico estudado foi o ácido ciclohexanobutírico que teve sua concentração máxima limitada em $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ devido à sua baixa solubilidade em água. As voltametrias do aço API 5LX56 em solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de CHBA a 10 mV.s^{-1} são mostradas na **figura 25a**. Assim como na presença de CPCA, nesta mesma velocidade de varredura (fig.15), o aumento da concentração de CHBA desloca o E_{pite} para valores menores e provoca o aumento da i máxima, mostrando o efeito agressivo deste ácido.

4.3.2 Voltametria Cíclica do Aço API 5LX56 a 1 mV.s^{-1}

As voltametrias do aço API 5LX56 em solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e de CHBA a 1 mV.s^{-1} , apresentadas na **figura 5b**, mostram uma significativa despassivação do aço em presença de CHBA. A solução de $9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA apresenta um comportamento mais agressivo do que a solução de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA, ou seja, apresenta um E_{pite} menor e maior i máxima. A concentração mais alta de CHBA ($9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) desloca E_{pite} para um valor bem menor, com a formação de um pico anódico de dissolução pela ação do CHBA. Provavelmente a baixa solubilidade dos naftenatos de Fe, formados com o CHBA protegem o aço.

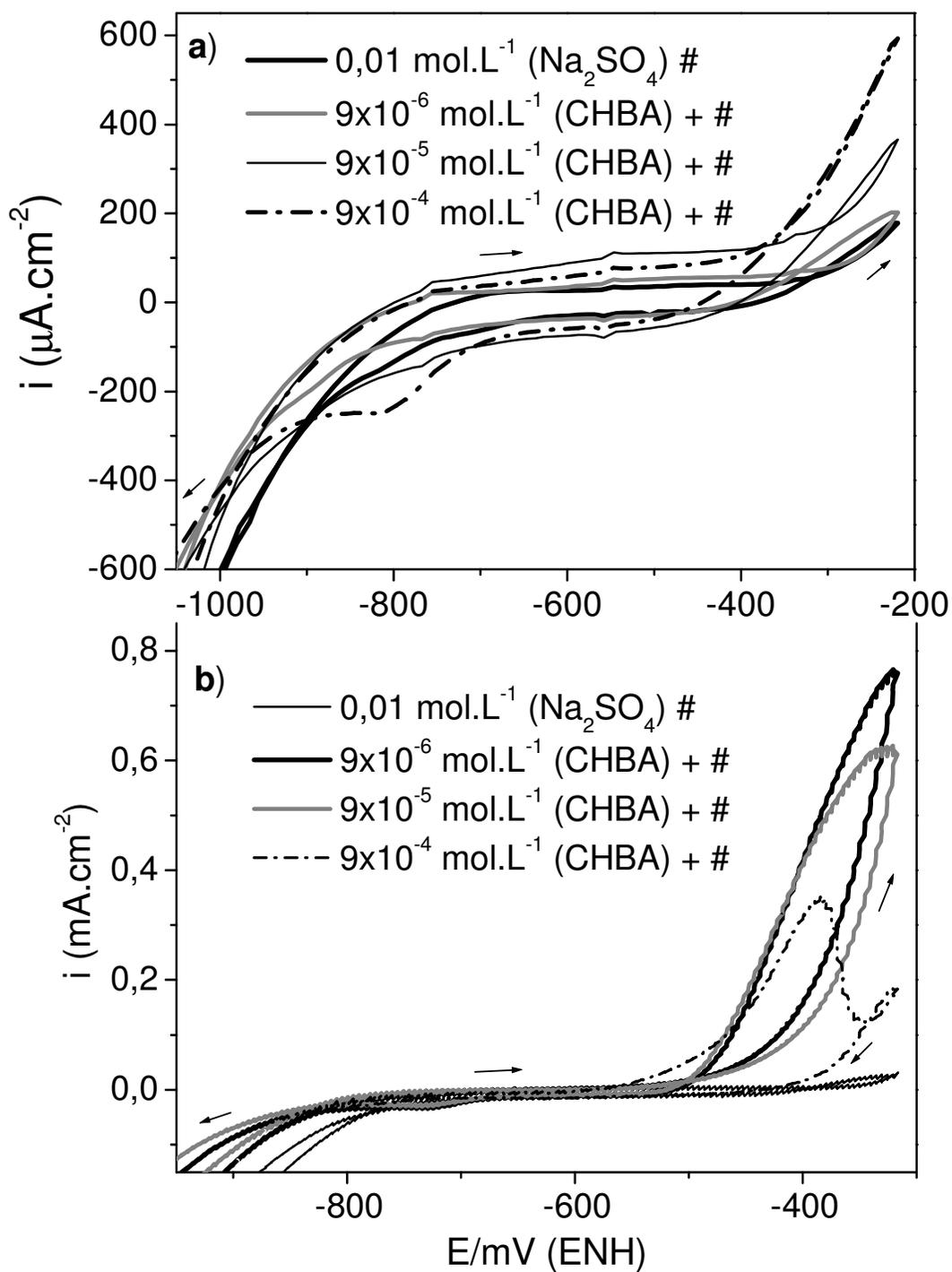


Figura 25. Voltamogramas do aço API 5LX56 em 0,01 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ e com adição de 9x10⁻⁶, 9x10⁻⁵ e 9x10⁻⁴, 9x10⁻³ mol.L⁻¹ CHBA, (a) 10 mV.s⁻¹ e (b) 1 mV.s⁻¹.

4.3.3 Voltametria Cíclica do ferro de alta pureza (99,99%) a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A **figura 26** mostra as curvas medidas Fe (99,99%) na presença de diferentes concentrações de CHBA. Em relação à solução de sulfato puro, a adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CHBA favorece o ataque ao metal deslocando o E_{pite} para um valor menor e a i para um valor maior.

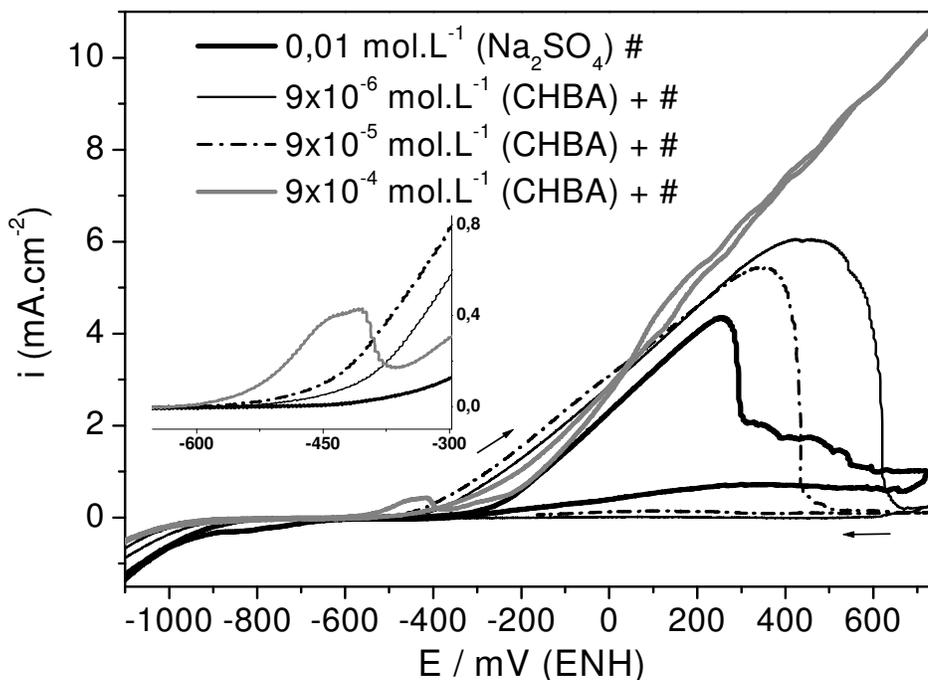


Figura 26. Voltamogramas do Fe 99,99% em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 e com adição de 9×10^{-6} , 9×10^{-5} e 9×10^{-4} , $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CHBA, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ diminui ainda mais o E_{pite} , mas a i máxima atingida é menor e a repassivação ocorre antes do que na concentração de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A curva na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresenta um pico anódico de dissolução, também encontrado no aço para a mesma concentração de CHBA, com a posterior elevação da i anódica, sem que haja passivação.

A **figura 27** mostra o E_{pite} do aço e do Fe 99,99% para diferentes valores de concentrações de CHBA. Em todos os materiais e para todas as velocidades de varredura o E_{pite} tende a diminuir com o aumento da concentração de CHBA, mostrando que a presença de CHBA facilita a despassivação dos metais. No entanto, o valor do potencial de pite apresentado em $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA a 1 mV.s^{-1} foi mais positivo que o apresentado em $9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA.

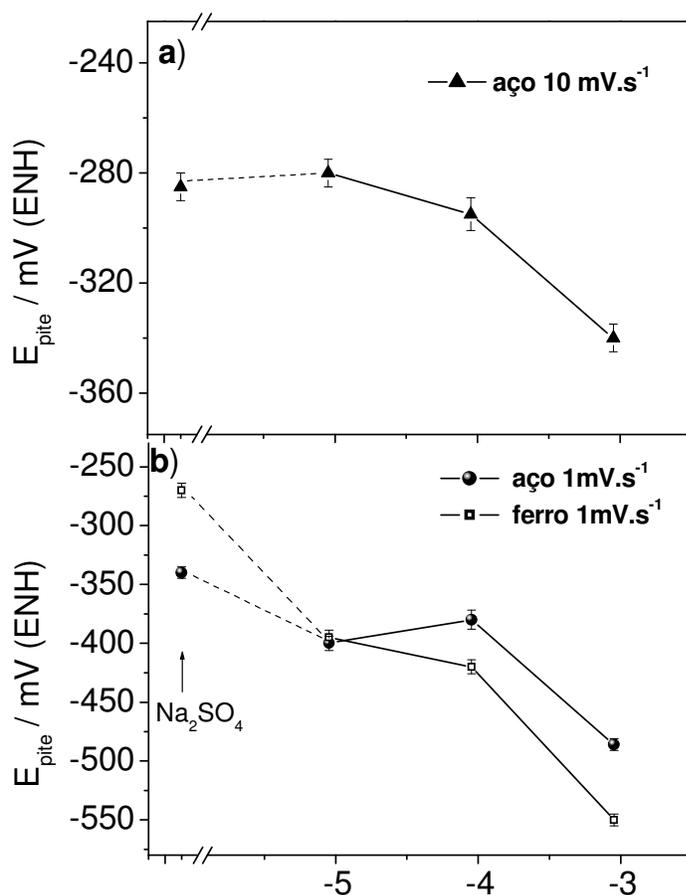


Figura 27. Potenciais de pite versus a concentração de CHBA (a) do aço a 10 mV.s^{-1} e (b) do aço e do Fe 99,99% a 1 mV.s^{-1} .

O E_{pite} do Fe, em solução de sulfato puro, apresenta um valor maior que o apresentado para o aço, na mesma solução e velocidade de varredura. Isto ocorre devido à maior dificuldade de nucleação de pites deste material, que possui apenas uma pequena quantidade de inclusões. Já o E_{pite} do Fe

encontrado com a adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA foi muito próximo ao encontrado para o aço na mesma solução. Para maiores concentrações de CHBA o $E_{p\text{ite}}$ do Fe é menor do que os apresentados pelo aço.

A **figura 28** mostra a relação entre i anódica máxima *versus* a concentração de CHBA a -220 mV e a -320 mV para a velocidade de 10 mV.s^{-1} e a -320 mV para a velocidade de 1 mV.s^{-1} , assim como a i catódica a -1020 mV, potencial logo após o início da varredura, a 1 mV.s^{-1} e 10 mV.s^{-1} .

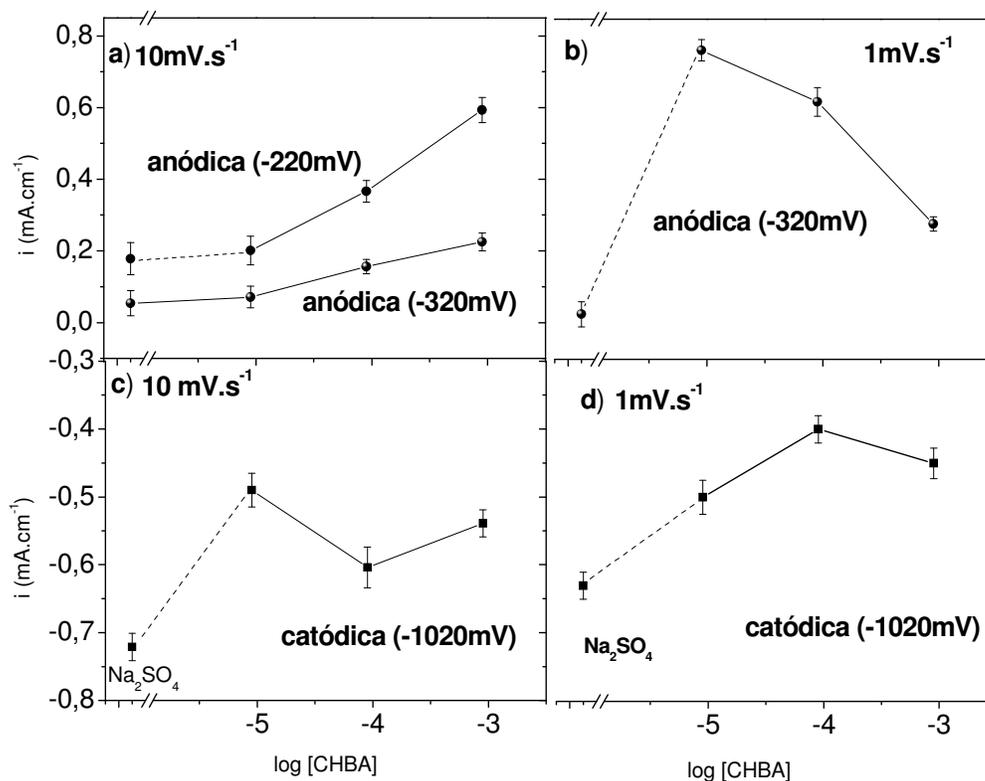


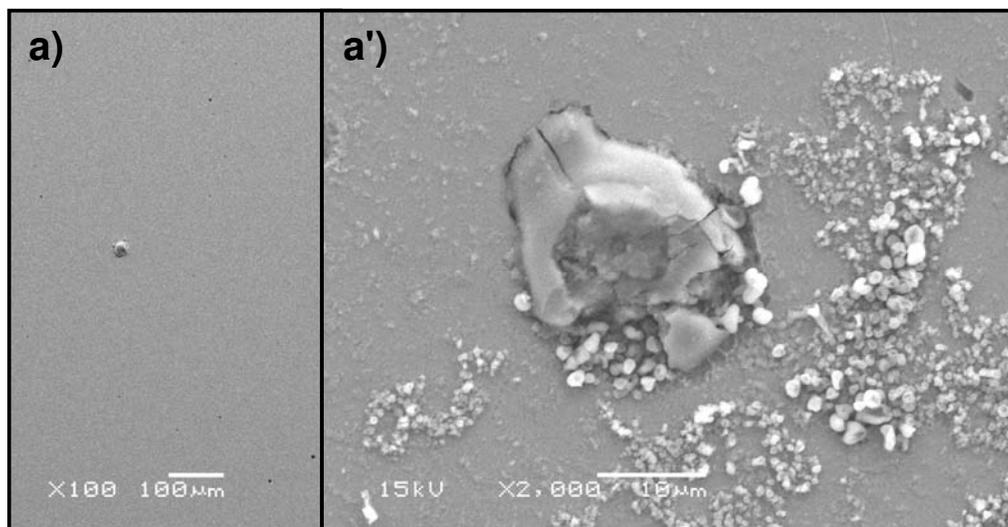
Figura 28. Relação entre a densidade corrente anódica e catódica *versus* concentrações de CHBA (a) i anódica em -320 mV e -220 mV a 10 mV.s^{-1} , (b) i anódica em -320 mV a 1 mV.s^{-1} , (c) i catódica em -1020 mV a 10 mV.s^{-1} , (d) i catódica em -1020 mV a 1 mV.s^{-1} .

É possível observar que a 10 mV.s^{-1} a i anódica aumenta com o aumento da concentração de CHBA, enquanto que a 1 mV.s^{-1} a i anódica apresenta um pico. Este pico a baixo valor de velocidade é resultado de fatores concorrentes. Pela baixa solubilidade dos produtos de corrosão no CHBA, pode-se supor que inicialmente i sobe devido a maior agressividade da solução e para maiores valores de concentração de CHBA i decresce, pelo crescente bloqueio do eletrodo com naftenatos de Fe precipitados. Em altas velocidades de varredura, como não há tempo para a precipitação de maior quantidade de naftenatos, o efeito não é verificado. Outra forma de explicar isto é que em concentrações maiores, o CHBA atua como inibidor de adsorção, A suposição é corroborada pelo fato do CHBA inibir a i catódica (fig. 28 c,d), caso se dê tempo para sua adsorção ou que tenha ocorrido alcalinização local em baixos valores de potencial pela redução de H^+ e pela dissociação do CHBA.

4.3.4 Análise de MEV das amostras de Aço API 5LX56 atacadas por CHBA

4.3.4.1 Morfologia do ataque a 10 mV.s^{-1}

Observa-se, a 10 mV.s^{-1} (fig.29), um aumento no número de pites nucleados com o aumento da concentração de CHBA, os quais estão invariavelmente associados a inclusões. Comparando-se com o CPCA, neste caso não ocorre despassivação da matriz metálica a partir do pite e os produtos de corrosão permanecem sobre as inclusões,



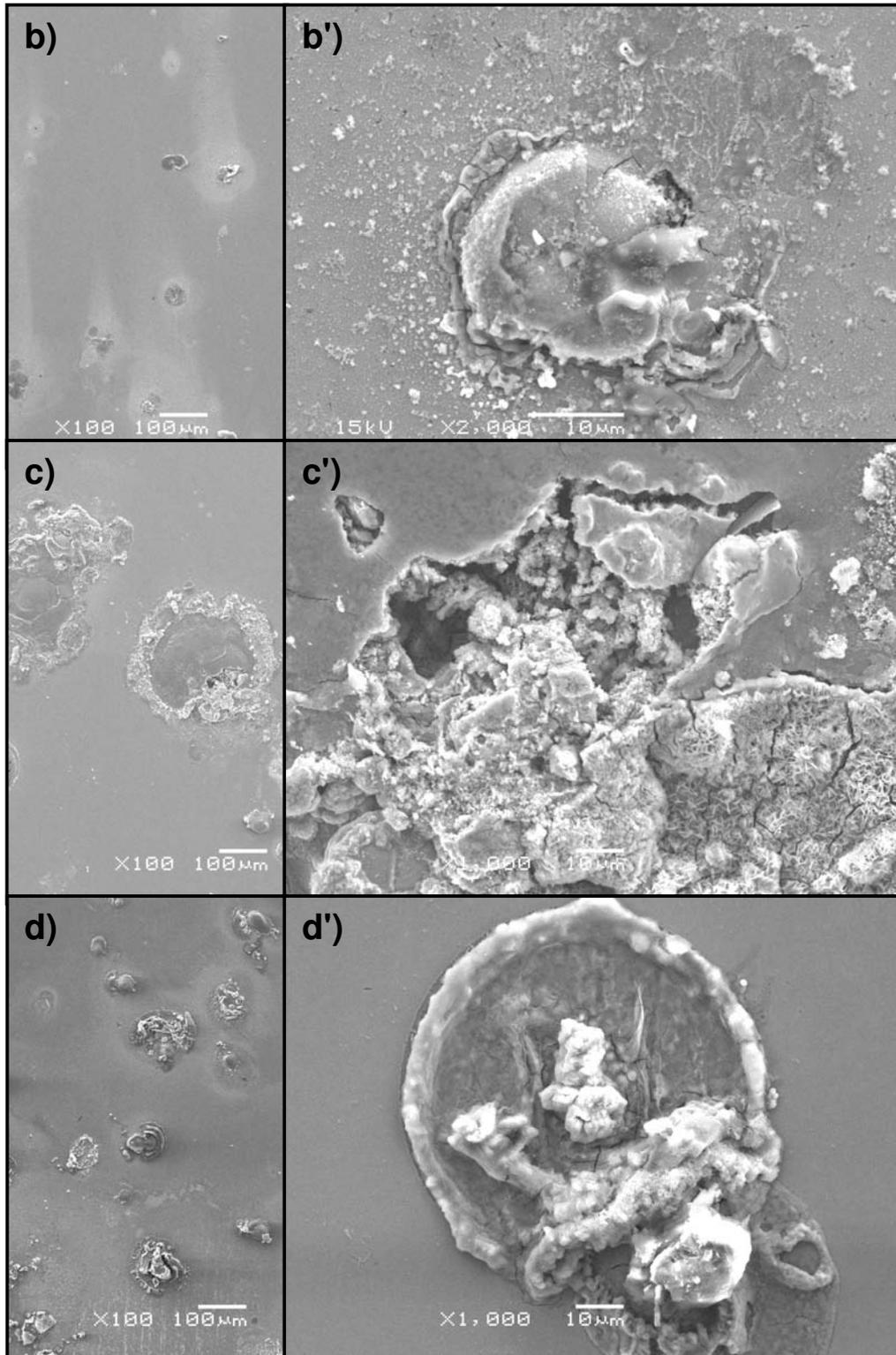
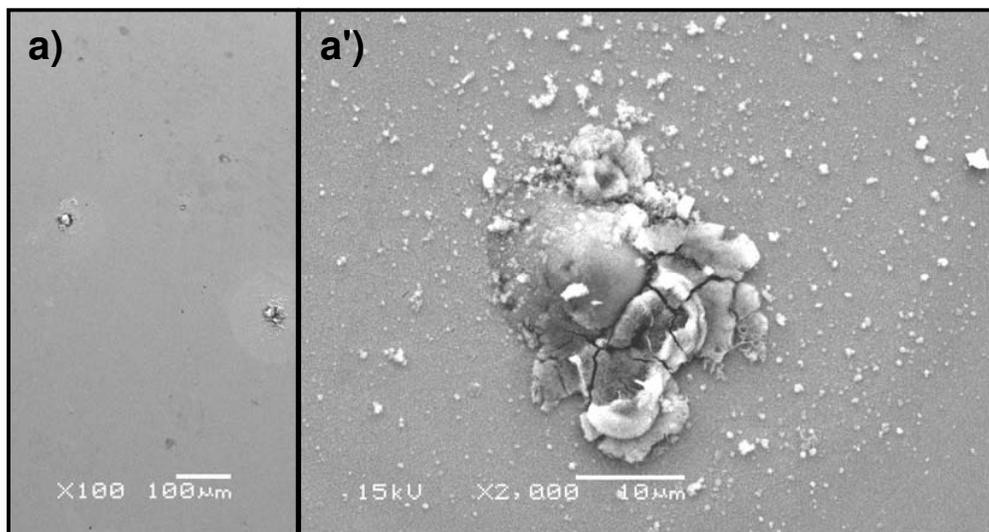


Figura 29. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56, a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CHBA}$.

4.3.4.2 Morfologia do ataque a 1 mV.s^{-1}

A **figura 30** apresenta as morfologias de corrosão do aço API 5LX56 em diferentes concentrações de CHBA medidas a 1 mV.s^{-1} . A adição de $9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA (b,b') além de atacar a inclusão também despassiva a matriz ao redor dela. Na presença de $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA (c,c') é possível observar a presença de produtos de corrosão e regiões onde a matriz foi atacada revelando o contorno de grão e ataque preferencial à ferrita da matriz perlítica, mas a inclusão praticamente não sofre ataque. Na concentração mais alta de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA (d,d') tanto a inclusão como a matriz ao redor dela são fortemente atacadas.

Na velocidade de 1 mV.s^{-1} , se observa despassivação e ataque preferencial ao seio do grão em relação ao contorno de grão. Aparentemente, a despassivação da matriz metálica pelo CHBA, necessita de um tempo maior, só sendo evidenciada a 1 mV.s^{-1} .



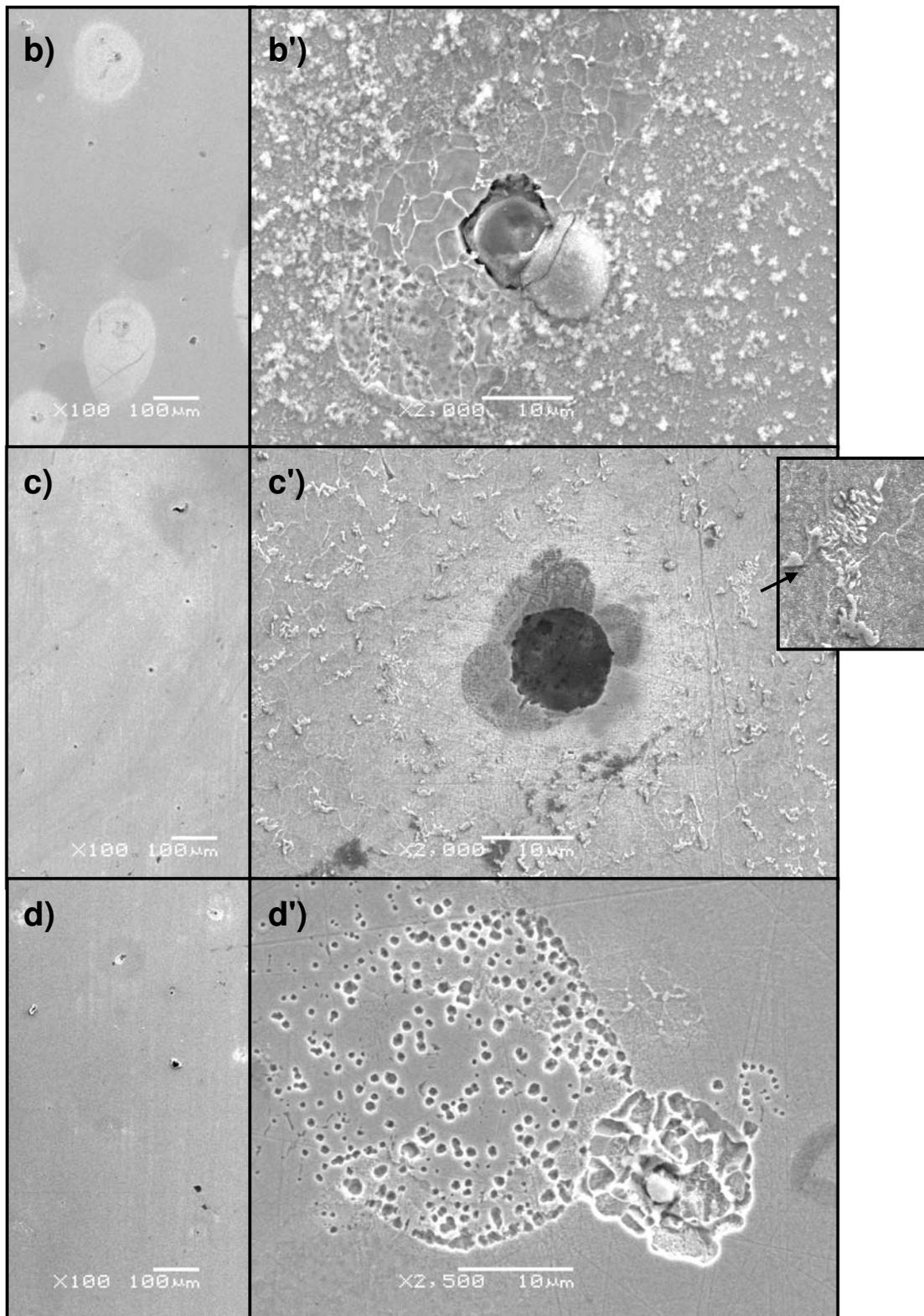
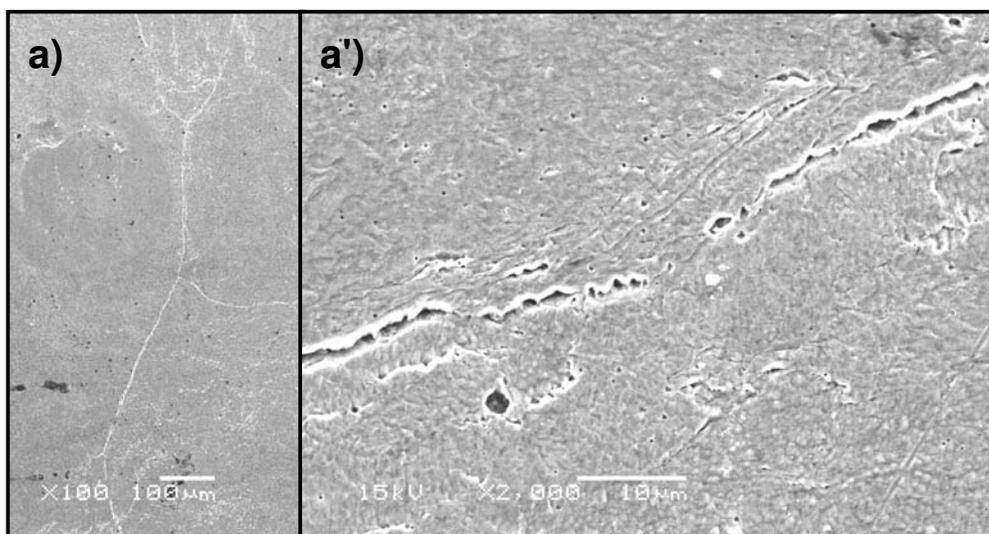


Figura 30. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$.

4.3.5 Análise de MEV das amostras de Fe 99,99% atacadas por CHBA

A **figura 31** apresenta a morfologia do ataque ao Fe 99,99%, em amostras polarizadas até 730 mV em diferentes concentrações de CHBA a 1 mV.s⁻¹. Em solução de sulfato puro (a,a') e a maiores potenciais, ocorre corrosão generalizada e ataque preferencial ao contorno de grão. A adição de 9x10⁻⁶ mol.L⁻¹ de CHBA (b,b') provoca o ataque cristalográfico de toda matriz, revelando o plano (100). Na presença de 9x10⁻⁵ mol.L⁻¹ de CHBA (c,c') o ataque é menos intenso que o apresentado pela concentração anterior e não revelando os planos tão claramente. A presença de CHBA 9x10⁻⁴ mol.L⁻¹ de CHBA (d,d') despassiva fortemente a matriz e novamente o ataque cristalográfico pode ser claramente observado. A amostra também apresenta regiões circulares que não são atacadas.



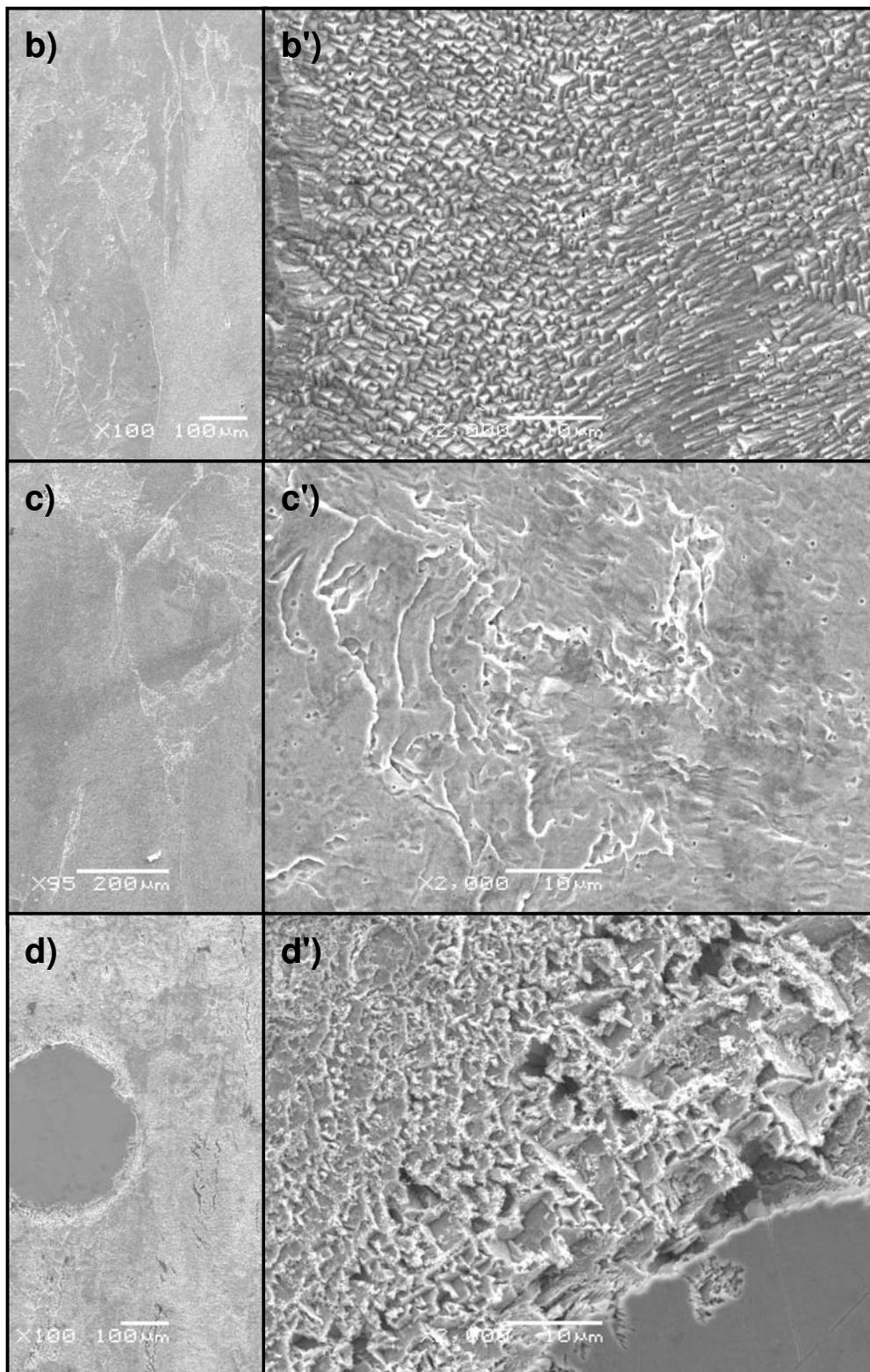


Figura 31. Análise de MEV da corrosão do Fe 99,99% a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de $9\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$, (c) e (c') com adição de $9\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$, (d) e (d') com adição de $9\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHBA}$.

4.4 Meios contendo ácido capróico (CA)

O terceiro ácido estudado foi o ácido capróico (CA) com cadeia linear, com mesmo número de carbonos e massa molecular semelhante ao CPCA. Foram realizadas voltametrias do aço API 5LX56 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de 9×10^{-4} e $9\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CA (fig. 32). Assim como na presença de CPCA nesta mesma velocidade de varredura (fig.16) A presença de CA aumenta significativamente a despassivação do metal com a diminuição do E_{pite} e o aumento da i máxima. Além disso, a curva na presença de $9\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CA apresenta um comportamento similar ao encontrado na mesma concentração de CPCA, na qual se verificam correntes de redução em potenciais até o E_{pite} . Nesta concentração pode estar ocorrendo a superposição da i de pite e da i de redução do CA

Em comparação às mesmas concentrações de CPCA, o CA apresenta maiores E_{pite} e menores i máximas, mostrando-se menos agressivo.

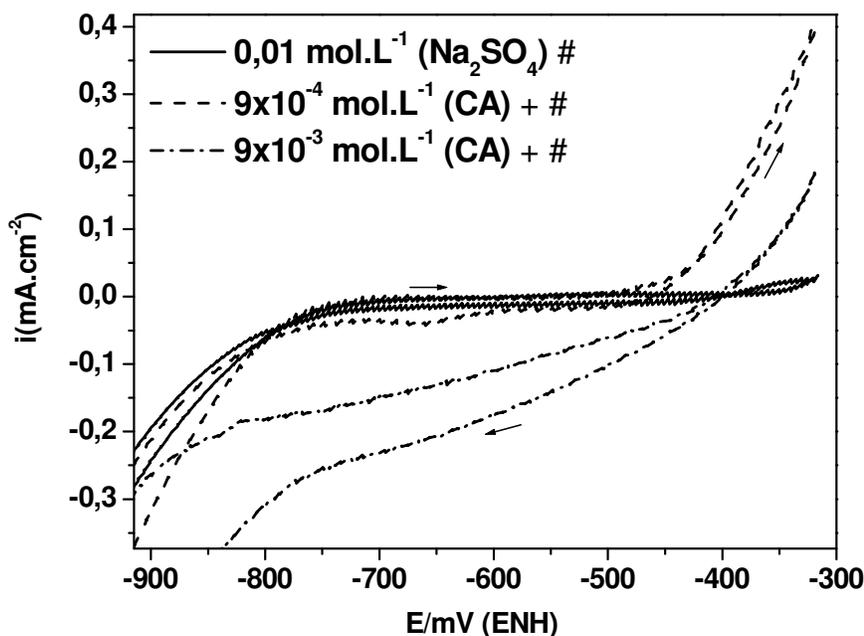
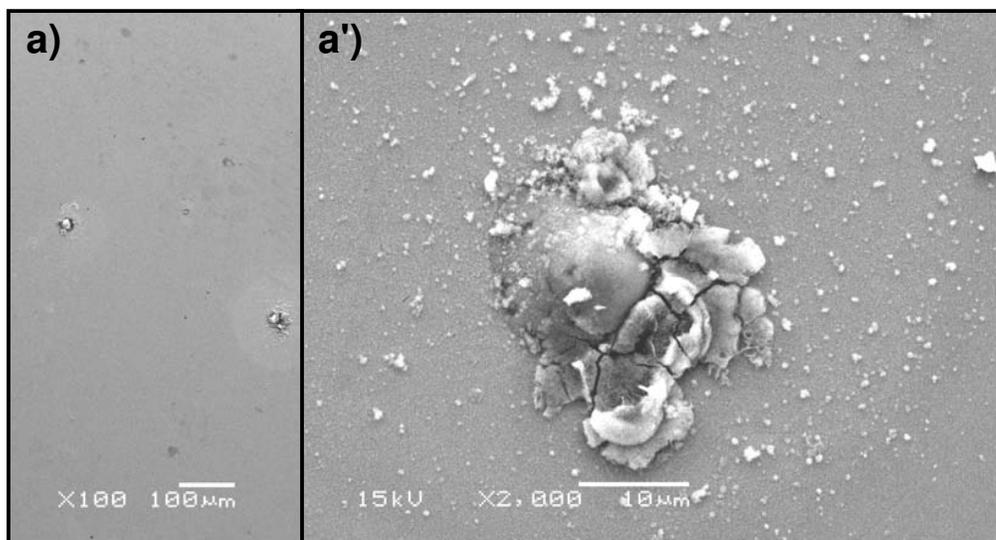


Figura 32. Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 e com adição de 9×10^{-4} e $9\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CA, a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.4.1 Análise de MEV das amostras de Aço API 5LX56 atacadas por CA

A morfologia da corrosão do aço API 5LX56 na presença de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ CA é apresentada na **figura 33**. A adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CA (b-b'') provoca ataque à matriz ao redor da inclusão, revelando o contorno de grão e atacando seletivamente a ferrita da perlita, como também provoca o ataque à própria inclusão. Não há muitos pontos de corrosão na matriz metálica nesta concentração. Na presença de $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CA (d,d') ocorre ataque à borda da inclusão e a despassivação de uma maior região da matriz ao redor dela. Nesta concentração mais pontos de corrosão são observados.

A morfologia de corrosão também indica menor agressividade do CA em relação ao CPCA.



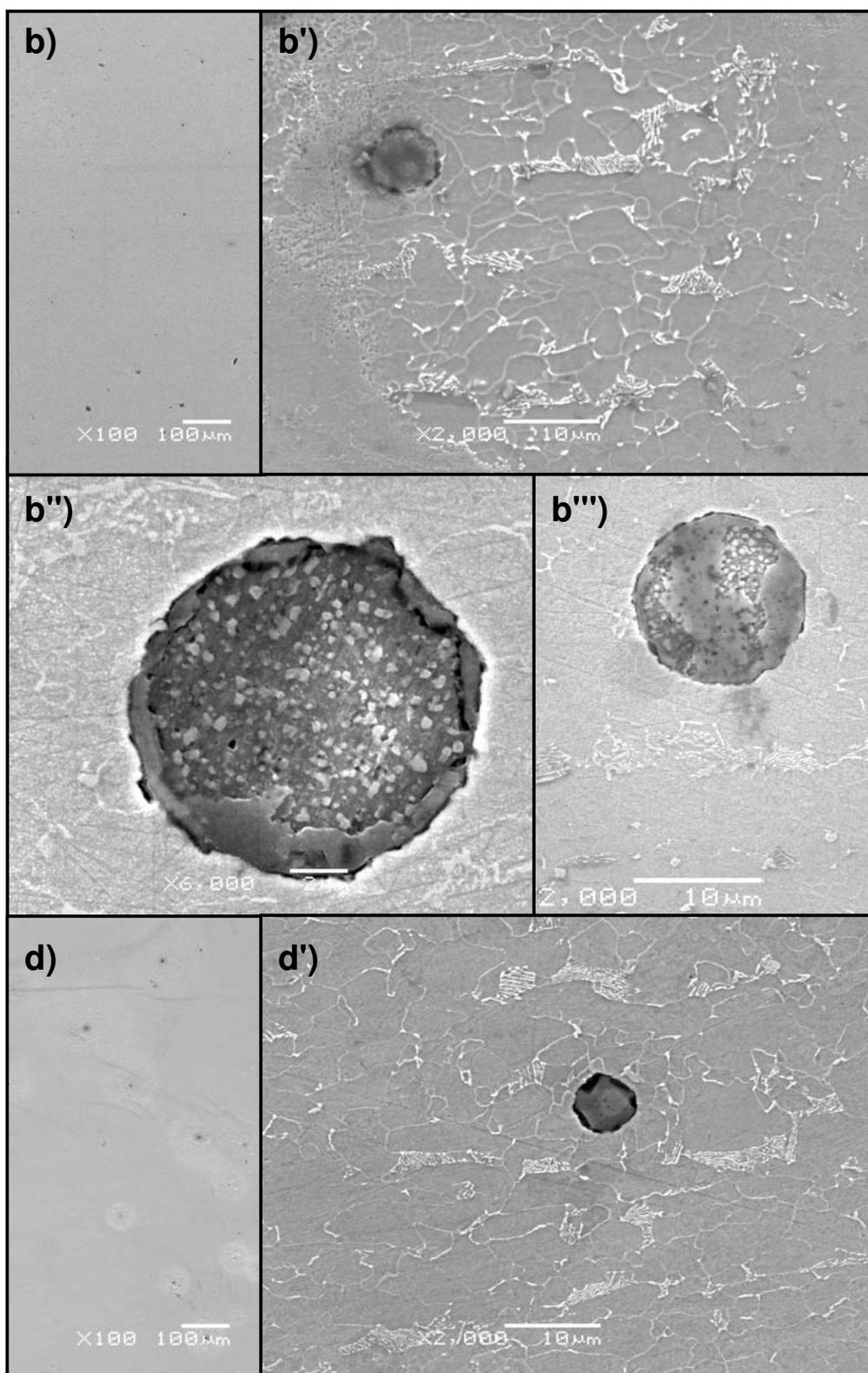


Figura 33. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a 1 mV.s^{-1} , em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b), (b'), (b'') e (b''') com adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ CA}$, (d) e (d') com adição de $9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ CA}$.

4.5 Potencial de circuito aberto em função do tempo

A **figura 34** mostra as medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo em solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA para o aço e para o Fe-CP, e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA e CA para o aço.

O aço, em solução sulfato puro, demanda comparativamente maior tempo para a estabilização do potencial, indicando que a corrosão localizada foi estabelecida, pois o tempo necessário para a estabilização do potencial está relacionado com a nucleação de pites. Como esperado, o ferro puro em solução de sulfato necessita de mais tempo para a estabilização do potencial, devido à baixa densidade de inclusões do material. A adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA, CHBA e CA levam a rápida estabilização do potencial no aço, que também ocorre para o ferro com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA, indicando que a nucleação do pite é rápida e menos dependente da presença de inclusões.

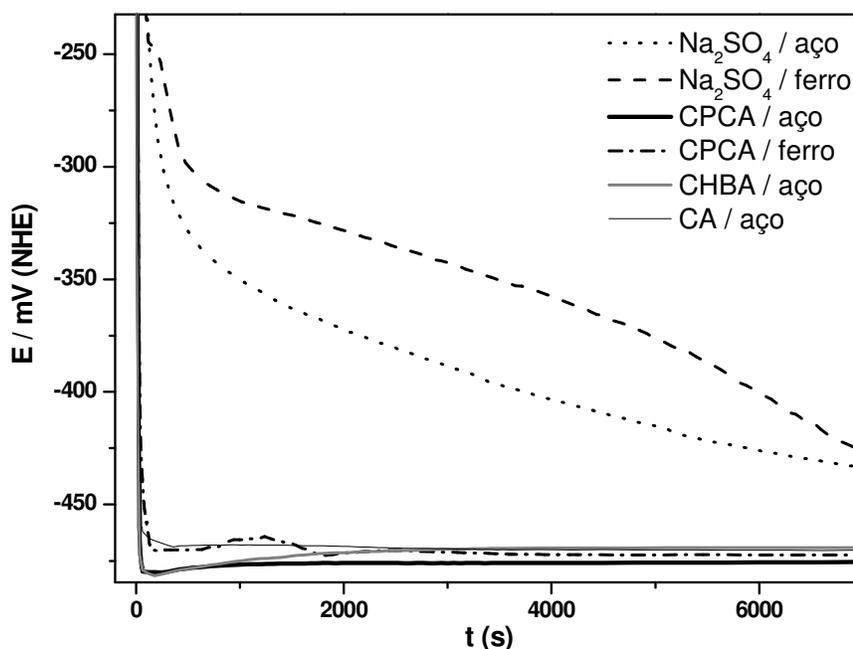


Figura 34. Potencial de circuito aberto em função do tempo em solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA para o aço API 5LX56 e para o Fe ARMCO, e com a adição de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de CHBA e CA para o aço API 5LX56.

4.6 Dietanolamina como inibidor de corrosão

A fim de testar a dietanolamina (DEA) como inibidor de corrosão na presença de ácidos naftênicos solúveis em água, concentrações entre 10 e 400 ppm de DEA foram adicionados a uma solução contendo $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e realizadas voltametrias cíclicas a 1 mV.s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre o aço API 5LX56 e Fe-P.

4.6.1 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 em CPCA com adição de DEA

A **figura 35** apresenta as voltametrias medidas sobre o aço API 5LX56 a 1 mV.s^{-1} na ausência de DEA e com a adição de DEA. Observa-se que a adição de 10 ppm de DEA à solução contendo $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 diminui o E_{pite} em aproximadamente 10 mV e aumenta a i máxima em $20 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-1}$, sugerindo que a adição de DEA estaria promovendo a nucleação e a propagação de pites. Já as adições de 50 e 100 ppm DEA aumentam o E_{pite} em aproximadamente 20 mV e 30 mV e diminuem a i máxima em $70 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-1}$ e $420 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-1}$, respectivamente, apresentando um efeito levemente inibidor. As adições de 250 e 400 ppm de DEA inibiram efetivamente as i anódicas, na faixa de potenciais medida, não sendo possível observar a ocorrência de pite e mantendo a densidades de corrente abaixo de $30 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-1}$.

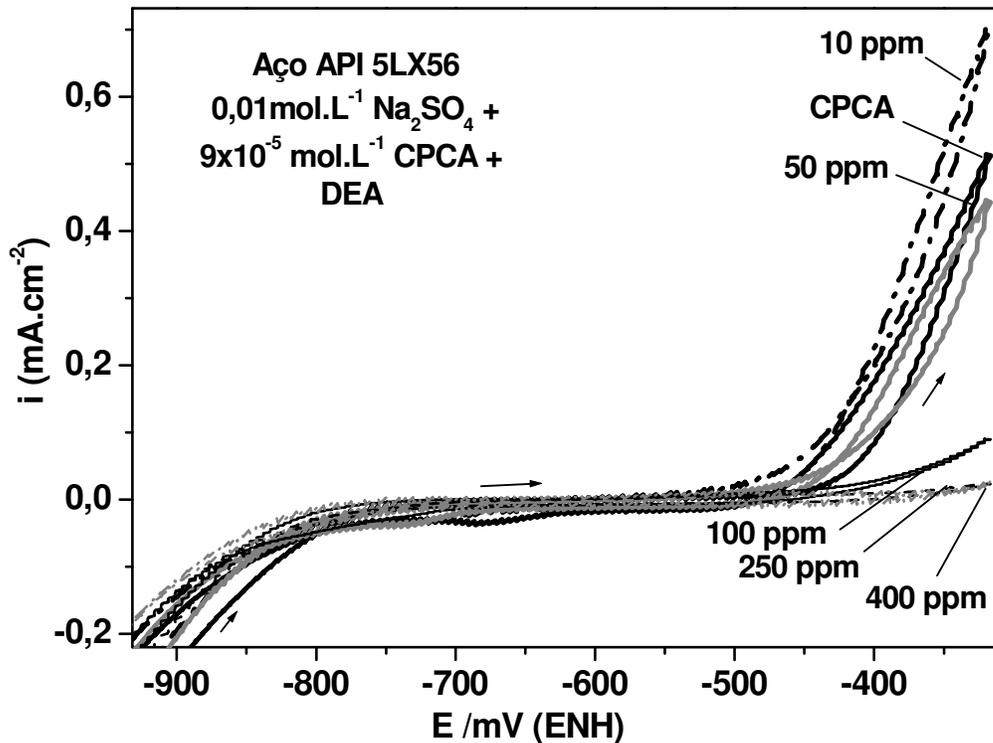


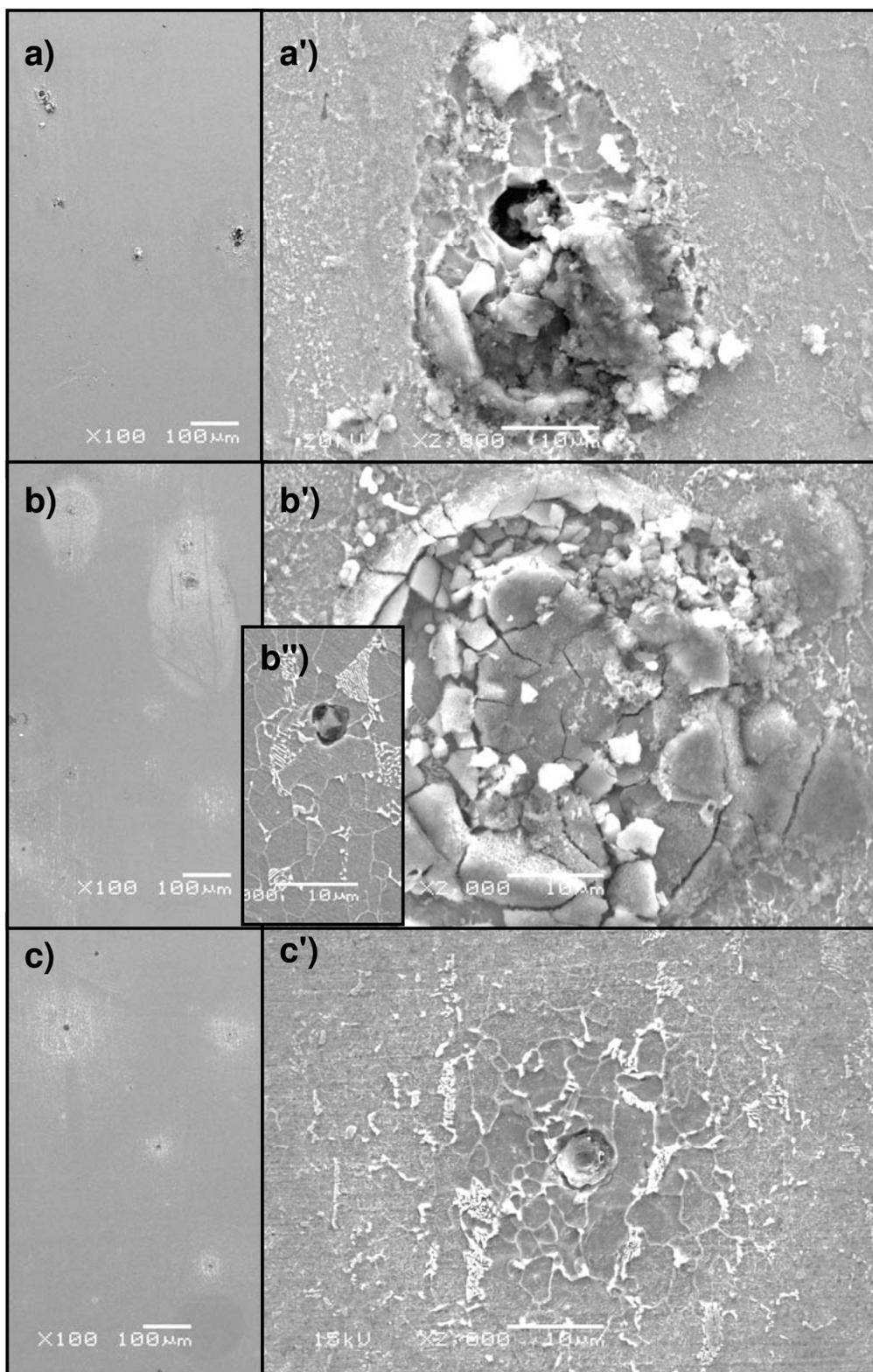
Figura 35. Voltamogramas do aço API 5LX56 em $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ CPCA e com adição de diferentes concentrações de DEA, a 1 mV.s^{-1} .

4.6.2 Análise de MEV do ataque ao aço API 5LX56 em CPCA com adição de DEA

A morfologia da corrosão correspondente ao ataque ao aço API 5LX56 em uma solução contendo $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CPCA e $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de diferentes concentrações de DEA são apresentadas na **figura 36**. A figura localizada à esquerda mostra a amostra atacada com poucos aumentos e à direita com mais aumentos.

O ataque à borda da inclusão é observado em todas as figuras, na ausência e na presença de todas as concentrações de DEA, mas com o aumento da concentração de DEA, o ataque à matriz é inibido. Acima de 100

ppm de DEA ocorre a precipitação de um produto de corrosão em forma lamelar, mostrado com maior ampliação em (d') e (e').



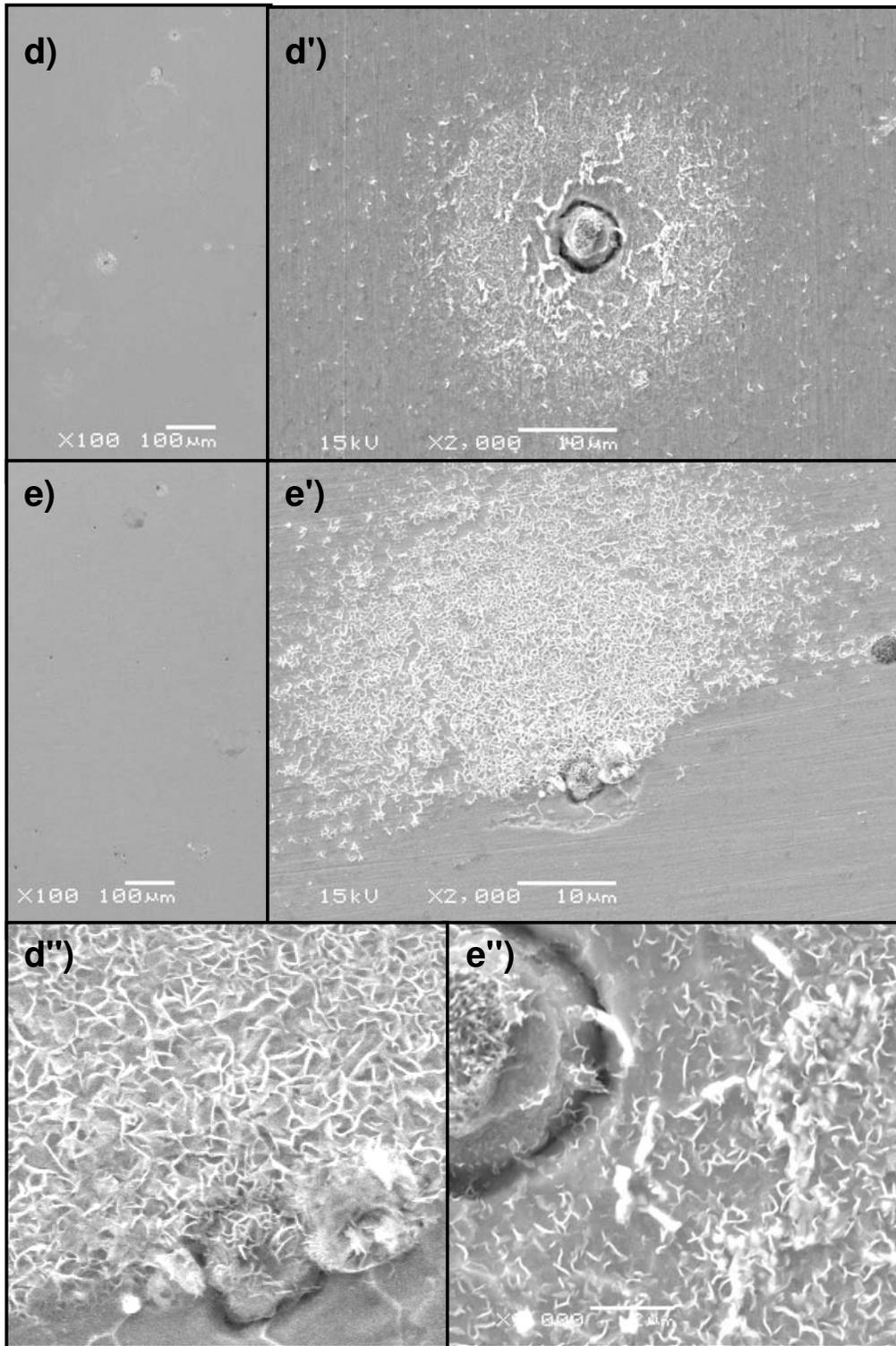


Figura 36. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CPCA}$ (b), (b') e (b'') com adição de 10 ppm de DEA, (c) e (c') com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') (d'') com adição de 100 ppm de DEA e (e), (e'), (e'') com adição de 400 ppm de DEA.

4.6.3 Voltametria cíclica do Fe 99,99% em CPCA com adição de DEA

A **figura 37** apresenta as voltametrias medidas sobre o aço Fe 99,99% até 730 mV, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na ausência e com a adição de DEA. Para este material a adição de 10ppm de DEA já apresentou efeito inibidor, aumentando o $E_{p\text{ite}}$ em 45 mV e diminuindo a i máxima em $4,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Com o aumento da concentração de DEA o efeito inibidor é promovido, aumentando o $E_{p\text{ite}}$ em 120, 125 e 135 mV e diminuindo a i máxima em 7,4; 7,6 e $8,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente para as concentrações de 50, 100 e 400 ppm de DEA.

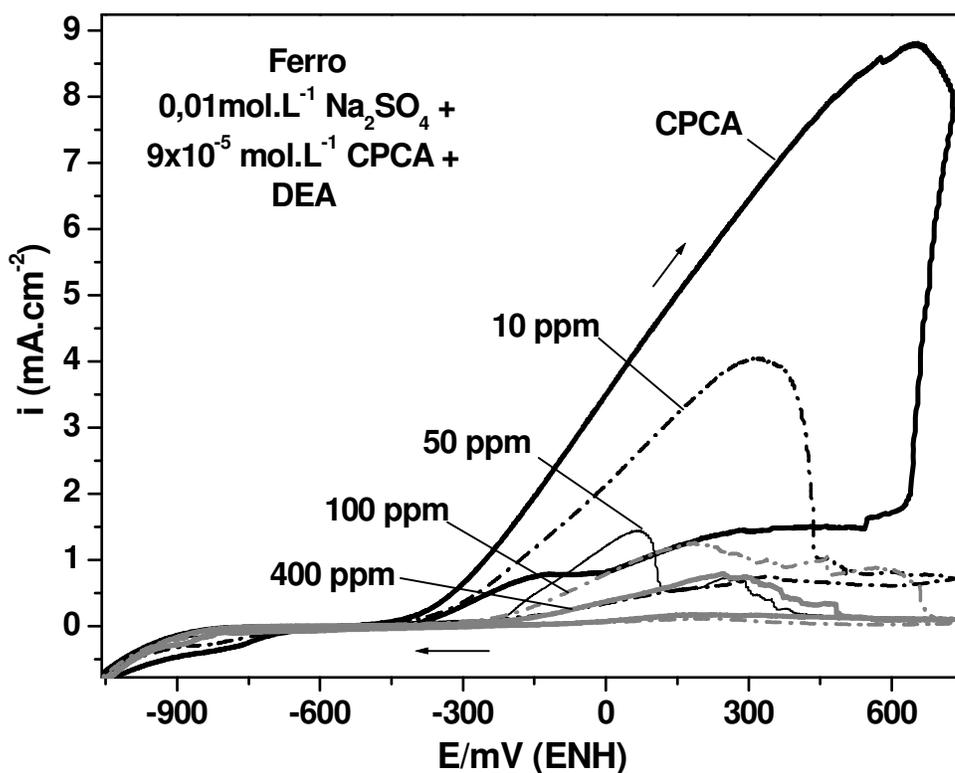


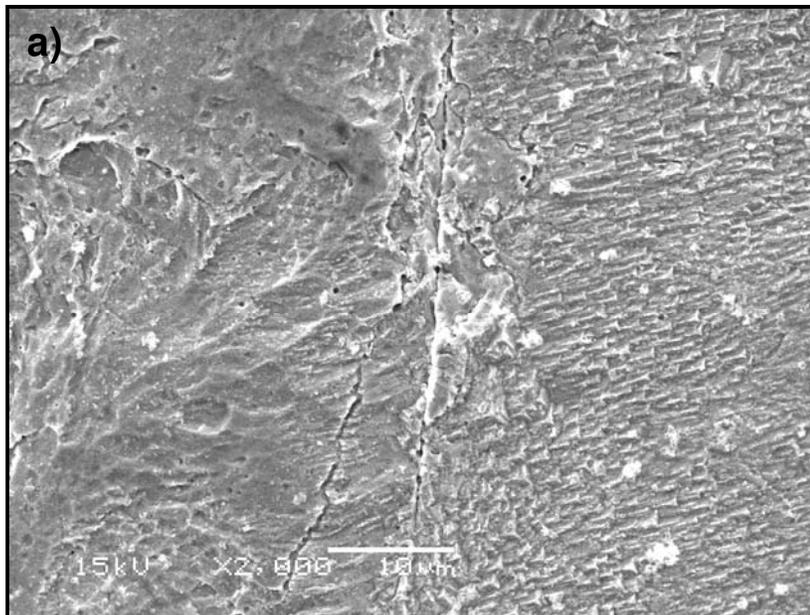
Figura 37. Voltamogramas do Fe 99,99% em $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CPCA e com adição de diferentes concentrações de DEA, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

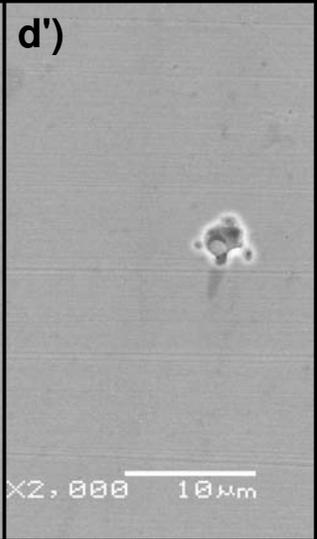
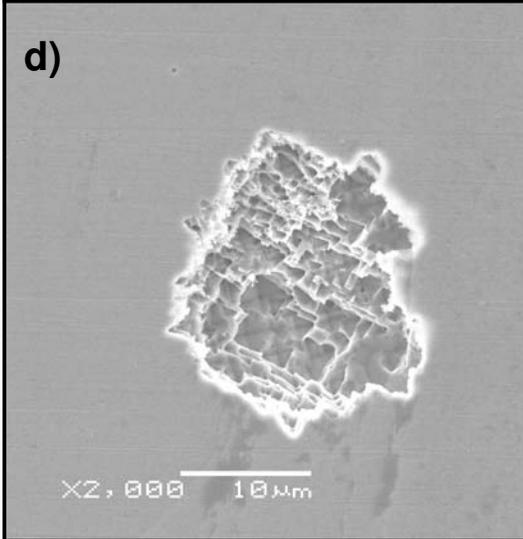
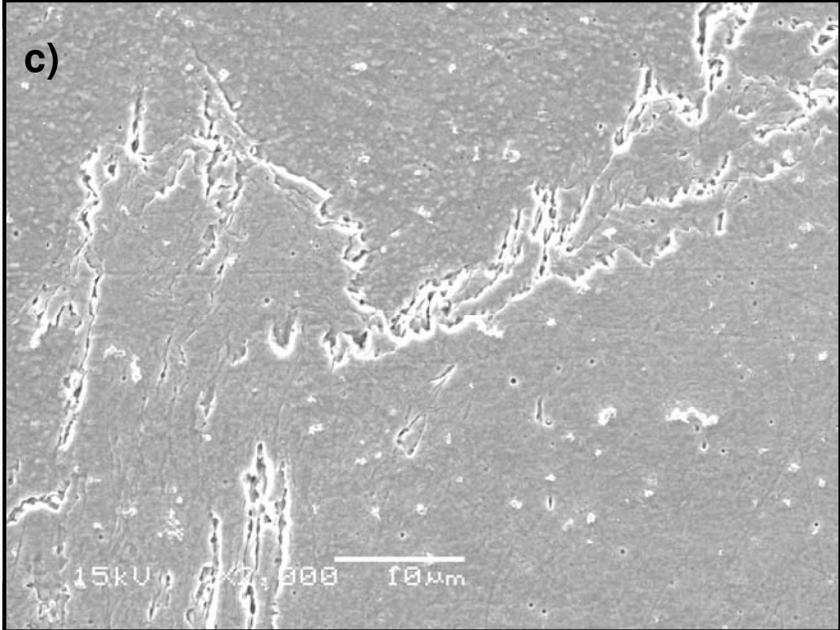
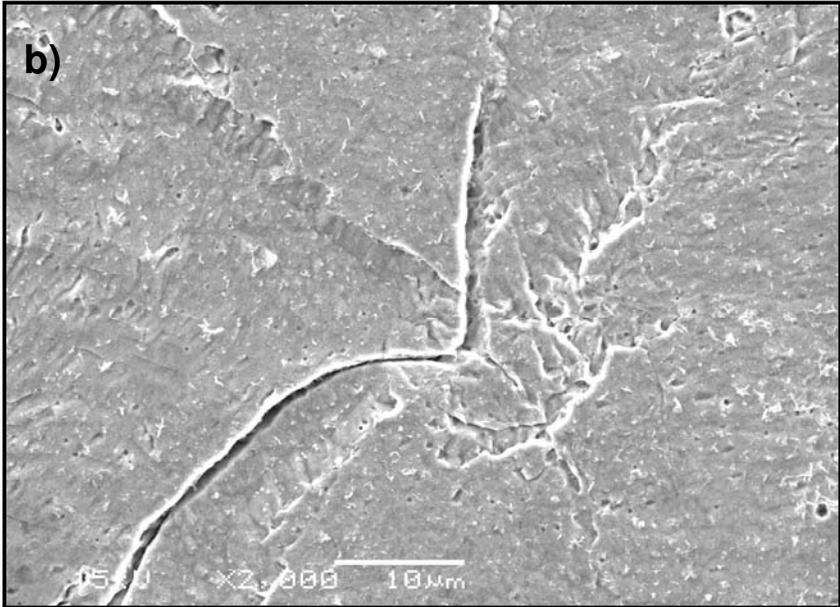
Isto está de acordo com as observações no MEV do ataque ao aço, em presença de CPCA e DEA, nas quais se percebe ataque à borda da inclusão (**fig. 36**), mesmo em altas concentrações do inibidor. É possível que o DEA

esteja protegendo o Fe e não a inclusão, onde atua como promotor da dissolução, considerando que o DEA é usado como seqüestrador de enxofre no petróleo.

4.6.4 Análise de MEV do ataque ao Fe 99,99% em CPCA com adição de DEA

A morfologia da corrosão ferro do Fe 99,99% na presença de CPCA e com adições de diferentes concentrações de DEA são apresentadas na **figura 38**. Para a polarização até 730 mV, é observado ataque cristalográfico na ausência de DEA (a). O aumento da concentração de DEA diminui o ataque à matriz metálica. Com a adição de 100ppm de DEA (d,d') o ataque generalizado é inibido e extremamente poucos pontos de corrosão são apresentados, ou na forma de pites cristalográficos revelando o plano (100), ou ataques às inclusões presentes no material. Na presença de 400ppm de DEA (e,e') um único ponto de corrosão localizada foi observado e uma grande parte da matriz ficou coberta pelo mesmo produto de corrosão encontrado no aço (**fig. 36**).





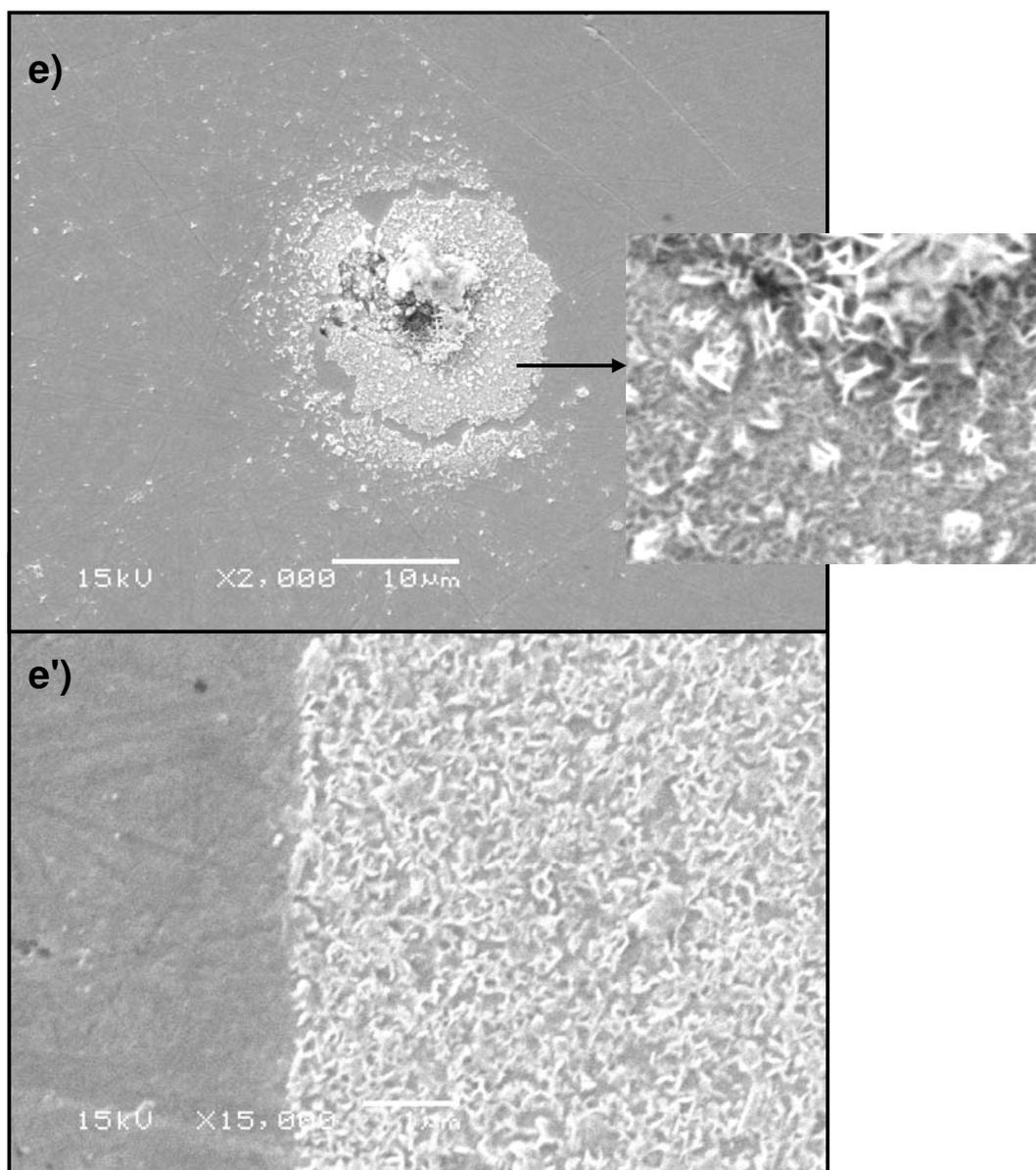


Figura 38. Análise de MEV da corrosão do Fe 99,99% a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $9\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CPCA}$ (b) com adição de 10 ppm de DEA, (c) com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') com adição de 100 ppm de DEA e (e) e (e') com adição de 400 ppm de DEA.

A **figura 39** mostra a relação entre a densidade de corrente anódica máxima em -320 mV e catódica logo após o início da varredura, em -900 mV, *versus* a concentração de DEA para o aço API 5LX56 e Fe 99,99%.

Para os dois materiais o DEA mostra comportamento inibidor efetivo a partir de 100 ppm com a queda da i anódica. Para o aço, a adição de 10 ppm de DEA parece promover o ataque ao metal, apresentado um aumento da i anódica, fenômeno não apresentado para o ferro puro na mesma concentração do inibidor. A densidade de i catódica não varia significativamente com o aumento da concentração de DEA.

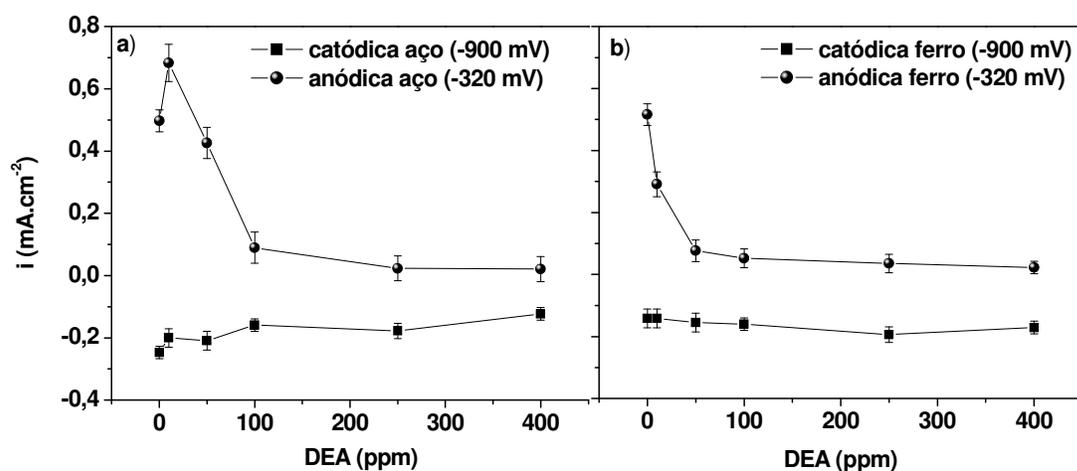


Figura 39. Densidade de corrente anódica em -320 mV e catódica em -900 mV *versus* a concentração de DEA, em solução de CPCA a) para aço API 5LX56 e b) Fe 99,99%.

4.6.5 Voltametria cíclica do aço API 5LX56 em sulfato com adição de DEA

Para investigar o possível efeito promotor de corrosão do aço API 5LX56 provocado pelo DEA, em baixas concentrações, foram realizadas voltametrias cíclicas a 1 mV.s^{-1} sobre o aço API 5LX56 e Fe 99,99% em soluções contendo apenas $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e adições de diferentes concentrações de DEA, sem a presença de CPCA.

A **figura 40** apresenta as voltametrias medidas sobre o aço API 5LX56 na ausência de DEA e com a adição de 10, 50, 100, 400 ppm de DEA. Observa-se que as adições de 10 ppm e 50 ppm de DEA diminuem o $E_{p_{ite}}$ em aproximadamente 60 mV e 50 mV e aumentam a i máxima em $150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, mostrando um efeito agressivo do DEA para este material nessas concentrações. A partir da adição de 100 ppm de DEA, este começa a apresentar efeito inibidor, visto que não é possível identificar a nucleação de pites pelo voltamograma apresentado. Já a densidade de corrente máxima atingiu um valor muito semelhante ao apresentado na ausência de DEA. A 400ppm de DEA promoveu ainda mais inibição das correntes anódicas, não sendo possível observar a ocorrência de pite nesta faixa de potenciais e mantendo a i abaixo de $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$.

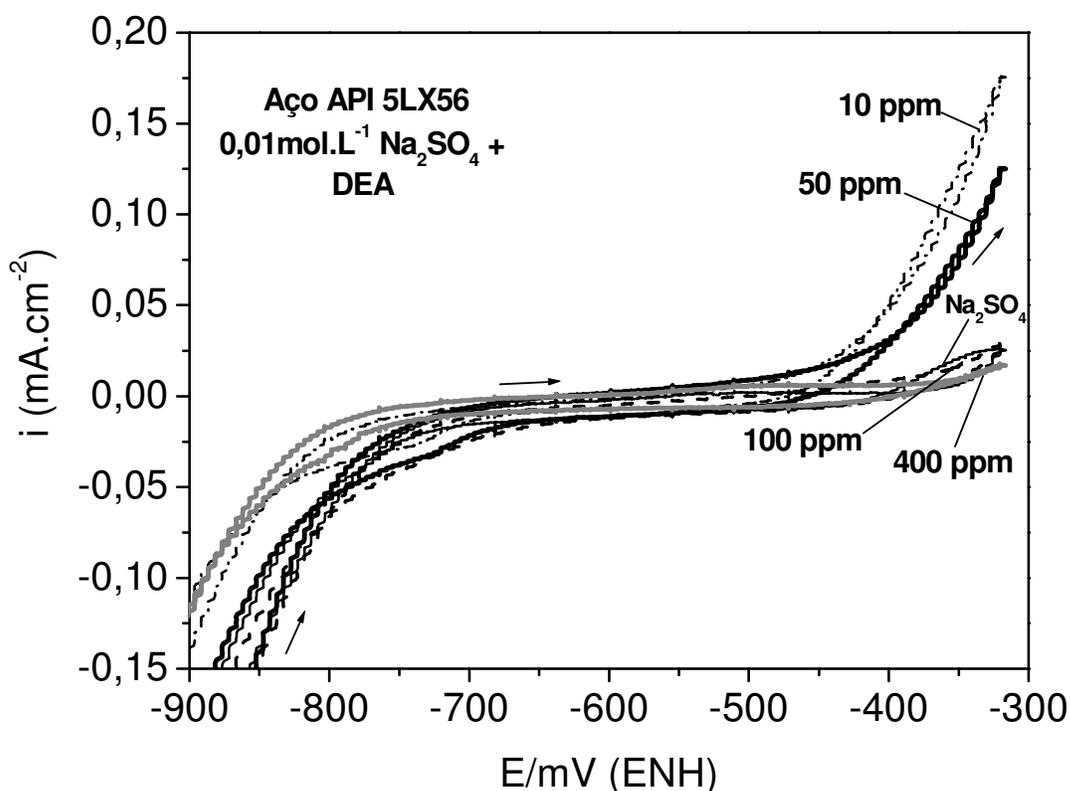
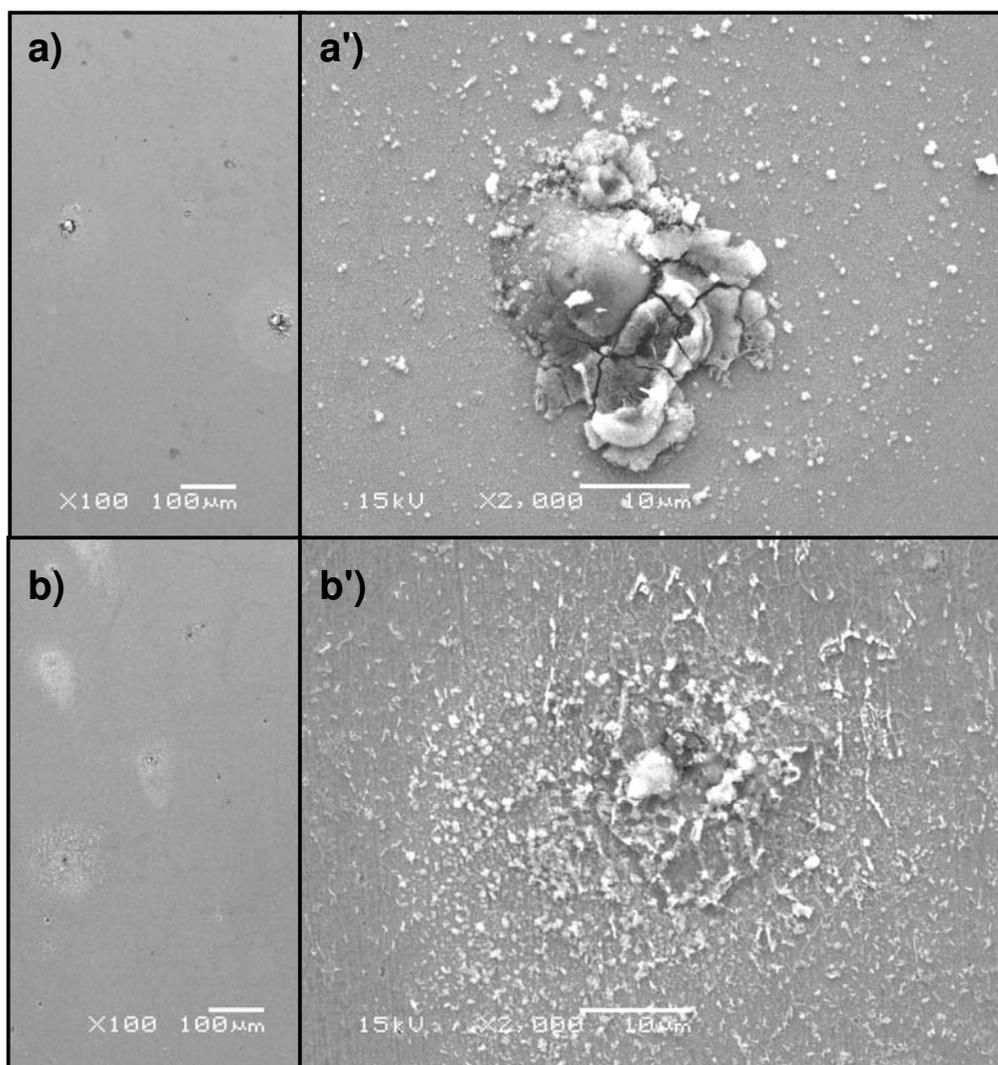


Figura 40. Voltamograma do aço API 5LX56 em $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 e com adição de diferentes concentrações de DEA a $1 \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.6.6 Análise de MEV do ataque ao aço API 5LX56 em CPCA com adição de DEA

A morfologia da corrosão correspondente ao ataque ao aço API 5LX56 em uma solução contendo e $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de diferentes concentrações de DEA são apresentadas na **figura 41**. Em (a,a') é apresentado o ataque na ausência de DEA.



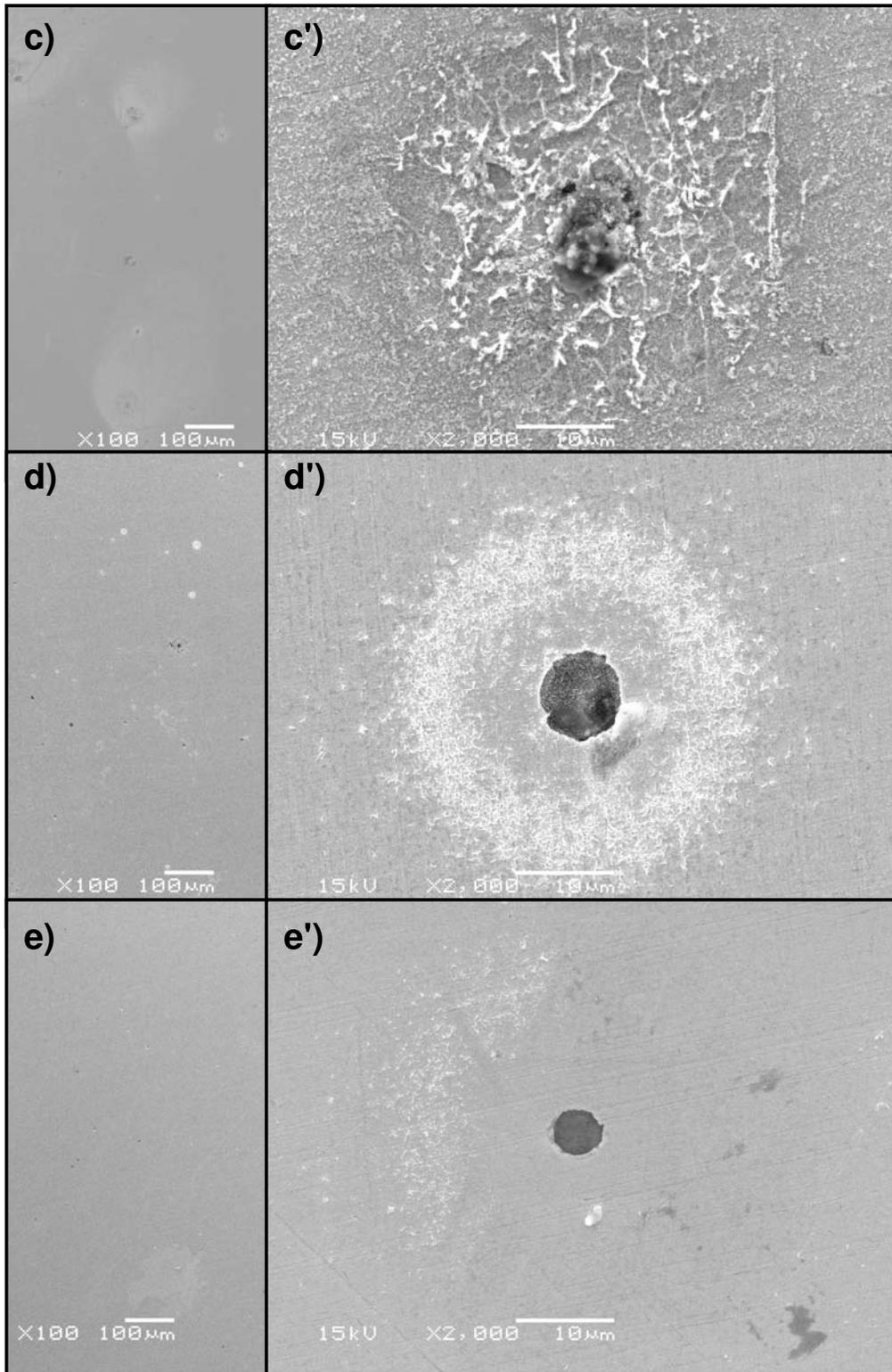


Figura 41. Análise de MEV da corrosão do aço API 5LX56 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de (a) e (a') $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, (b) e (b') com adição de 10 ppm de DEA, (c) e (c') com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') com adição de 100 ppm de DEA e (e) e (e') com adição de 400 ppm de DEA.

Na presença de 10 e 50ppm de DEA (b,b') e (c,c') tanto o ataque à inclusão quando à região da matriz ao redor dela foram promovidas. Com as adições de 100 e 400 ppm de DEA (d,d') e (e,e') ocorre um leve ataque à borda da inclusão, mas o ataque à inclusão como e o ataque à matriz ao redor dela são inibidos e a formação de um produto do corrosão em forma lamelar também é observada.

4.6.7 Voltametria cíclica do Fe 99,99% em sulfato com adição de DEA

A **figura 42** apresenta as voltametrias medidas sobre o Fe 99,99% na ausência e com a adição de 10, 50, 100, e 250 ppm de DEA. Para este material a adição de 10ppm de DEA já apresentou efeito inibidor que se pronunciou com o aumento da concentração de DEA. Isto mostra que pequenas concentrações de DEA, mesmo não apresentando uma inibição eficiente do ataque ao ferro puro, também não promovem a corrosão neste material.

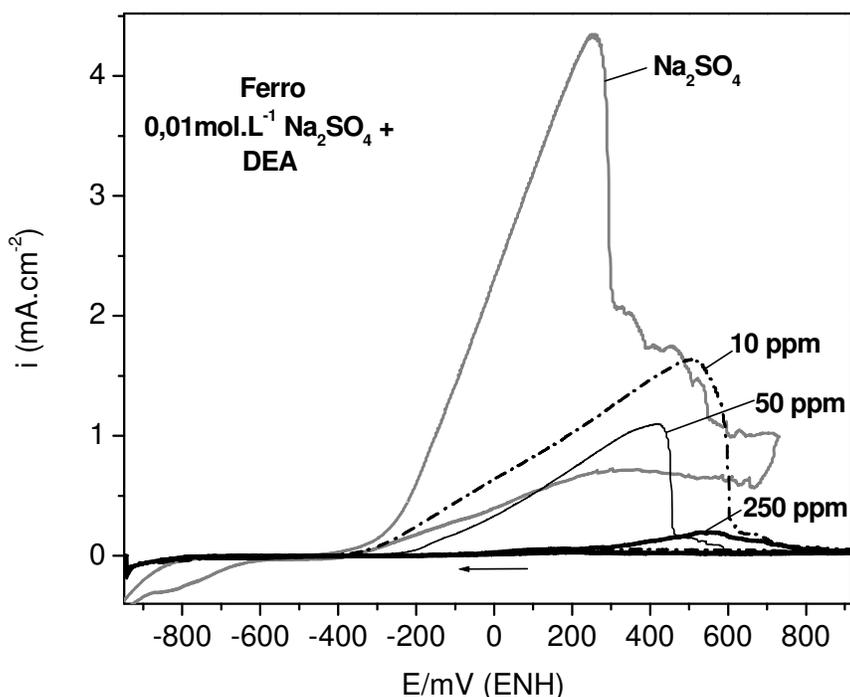
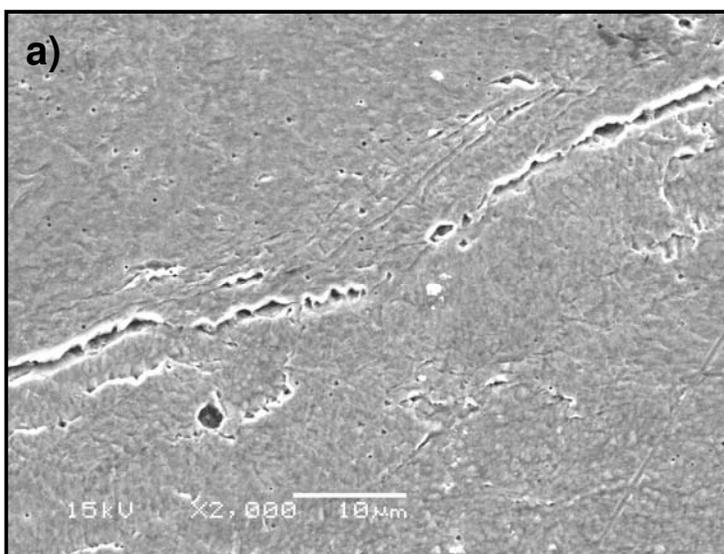
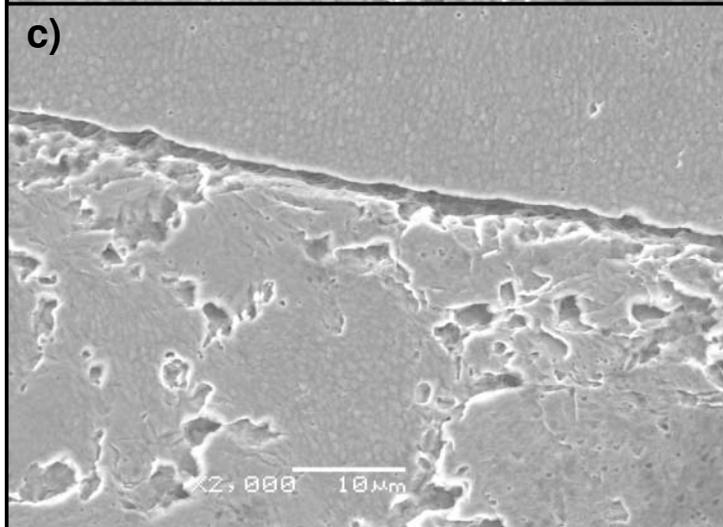
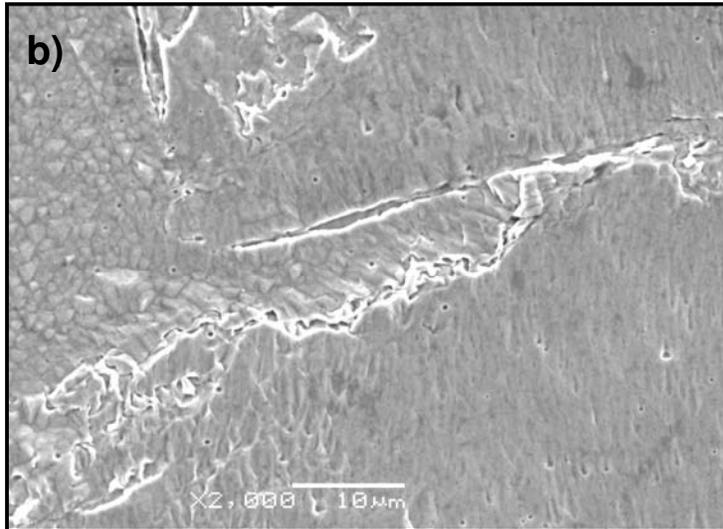


Figura 42. Voltamograma do Fe 99,99% em 0,01mol.L⁻¹ Na₂SO₄ e com adição de diferentes concentrações de DEA a 1 mV.s⁻¹.

4.6.8 Análise de MEV do ataque ao ferro 99,99% em CPCA com adição de DEA

A morfologia da corrosão do Fe 99,99% em solução de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e com adições de diferentes concentrações de DEA são apresentadas na **figura 43**. Na ausência de DEA (a) é observada corrosão generalizada e ataque preferencial ao contorno de grão. Com o aumento da concentração de DEA o ataque a matriz diminui. Na presença de 10ppm de DEA (b) e (b') a amostra também apresenta regiões circulares que não foram atacadas. Na presença de 250ppm de DEA (d-d'') o ataque generalizado é inibido e extremamente poucos pontos de corrosão são apresentados, ou na forma de pites cristalográficos, ou ataques às poucas inclusões presentes no material. A maior parte da amostra foi coberta pelo produto de corrosão em forma lamelar.





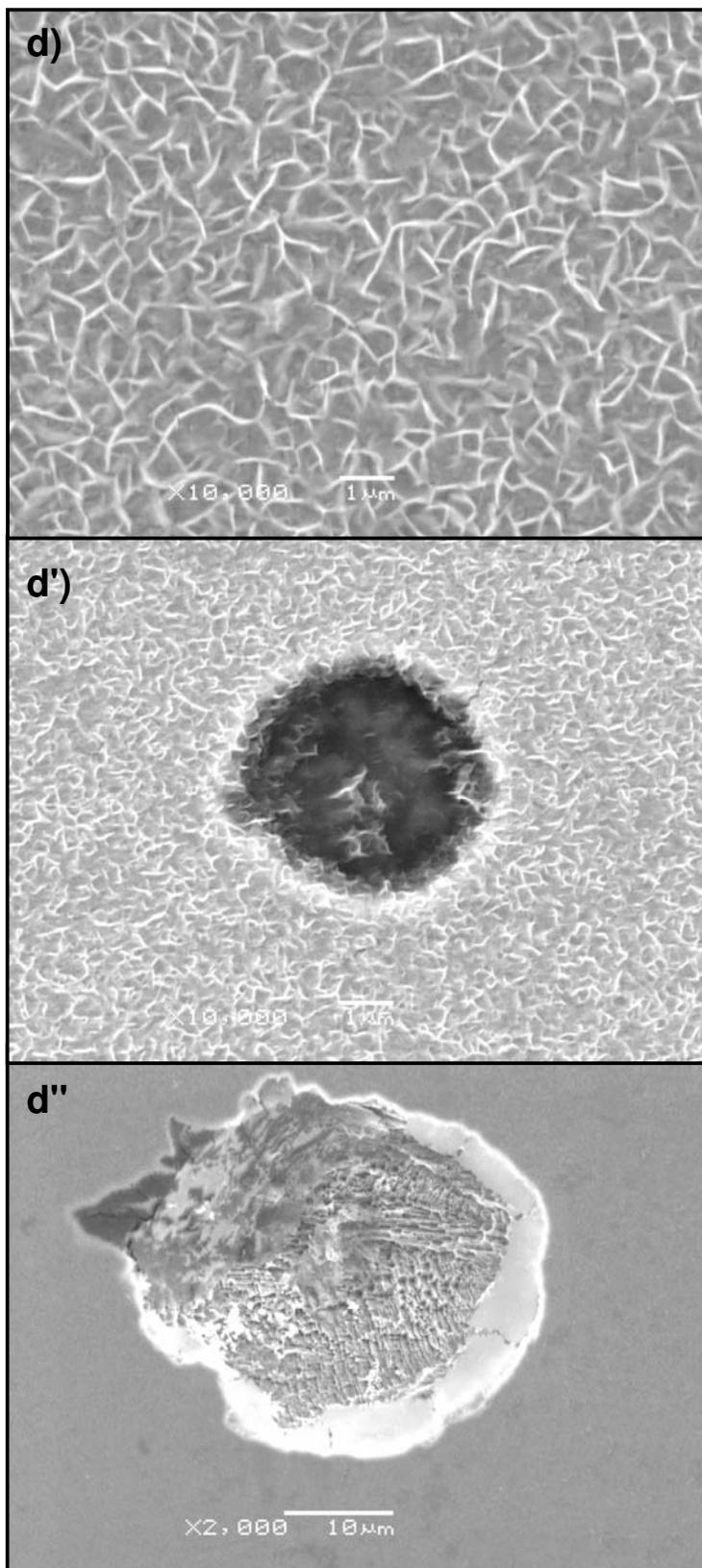


Figura 43. Análise de MEV da corrosão do Fe 99,99% em solução de (a) $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 , (b) e (b') com adição de 10 ppm de DEA, (c) com adição de 50 ppm de DEA, (d) e (d') e (d'') com adição de 250 ppm de DEA.

A **figura 44** mostra a relação entre a i anódica máxima em -320 mV e catódica logo após o início da varredura, em -900 mV, *versus* a concentração de DEA para o aço e Fe 99,99%.

Para o aço, baixas concentrações de DEA promovem o ataque ao material, enquanto que para o Fe 99,99%, mesmo baixas concentrações de DEA apresentam efeito inibidor, sugerindo que o favorecimento da corrosão, em baixas concentrações de DEA, no aço API 5LX56 esteja relacionado com o ataque localizado nas inclusões. Para o aço, a corrente catódica varia com o aumento da concentração de DEA, mas tende a ser inibida a maiores concentrações. Para o ferro, a corrente catódica é inibida com a adição de DEA, mas não varia significativamente com o aumento da concentração do inibidor.

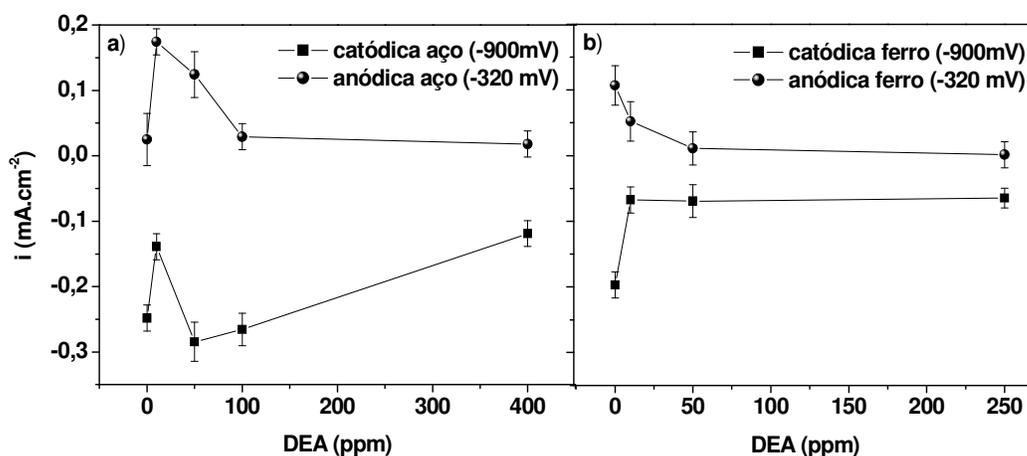


Figura 45. Densidade de corrente anódica em -320 mV e catódica em -900 mV *versus* a concentração de DEA, em solução de sulfato puro, a) para aço API 5LX56 e b) FE 99,99%.

Para o estudo do DEA como inibidor de corrosão, observa-se que este possui propriedades inibidoras tanto na presença, quanto na ausência de CPCA, principalmente a partir da concentração de 100ppm. Conclui-se que para materiais que contém inclusões e o ataque é localizado, baixas concentrações de DEA promovem o ataque as inclusões, Isto se torna menos evidente quando condições que promovem o ataque generalizado são produzidas, como a presença de ácidos naftênicos ou a ausência de inclusões.

5. CONCLUSÕES

As substâncias orgânicas lixiviadas do petróleo e a presença ácidos naftênicos em águas decantadas promovem a corrosão do aço API 5L X56 em temperatura ambiente (25°C).

O aumento da concentração de ácido ciclopentanocarboxílico promove o ataque ao aço API 5L X56.

Há um aumento proporcional da agressividade do ácido ciclohexanobutírico com o aumento da sua concentração, em alta velocidade de varredura, mas isto não acontece em baixa velocidade de varredura, sendo explicado pela baixa solubilidade do naftenato correspondente e, conseqüentemente, bloqueio dos pites nucleados com produto de corrosão.

O Comportamento apresentado pelo ácido capróico é semelhante ao ácido ciclopentanocarboxílico e menos intenso.

A corrosão do aço API 5L X56 na presença de ácido ciclopentanocarboxílico, ácido ciclohexanobutírico e ácido capróico está associada à presença de inclusões não metálicas que facilitam a nucleação de pites.

A nucleação dos pites ocorre principalmente na região rica em sulfetos na borda da inclusão, mas o aumento da concentração dos ácidos favorece gradativamente a despassivação da matriz metálica ao redor dela.

Na presença de ácido ciclopentanocarboxílico e de ácido ciclohexanobutírico o ferro apresenta ataque cristalográfico, evidenciando patamares dos planos (100).

A dietanolamina apresenta comportamento inibidor eficiente a partir de 100 ppm, em soluções diluídas de sulfato e na presença de ácido

ciclopentanobutírico. Para materiais que contém inclusões e o ataque é localizado, baixas concentrações deste inibidor promovem a corrosão, sendo este fato importante industrialmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP - Agência Nacional do Petróleo – Anuário 2008, Cartogramas 2.2 - Infra-estrutura de produção e movimentação de petróleo e derivados e 2.3 - Infra-estrutura de produção e movimentação de gás natural Tabela 2.41- Quantidade e extensão de dutos em operação, por função, segundo produtos movimentados, em 31/12/2007. Sítio da internet: http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2008.asp
2. GENTIL, V. Corrosão. 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983, p. 453.
3. IEC. Sistemas de Proteção Catódica, Instalações e Engenharia de Corrosão LTDA. 1994, p. 261.
4. PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. 1ed. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v. 2, p. 356
5. SILVA, S. N. Estudo da corrosão no solo de aços para dutos protegidos catódicamente, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2007.
6. BAKER, M. Cathodic Protection Requirements at Pipeline Crossings. *Materials Performance*, 36, (1997), p. 18.
7. MORGAN, J. Cathodic Protection. 2ªed., Houston, NACE, 1993.
8. CAUDILL, D. L. and GARRITY, K. C. Alteranting Current Interference-related Explosions of Underground Industrial Gas Piping. *Materials Performance*, 37, (1998), p. 17.
9. ARCHER, J. S. AND WALL, C. G. Petroleum Engineering: Principles and practice. Graham and Trotman Inc. 1986 p.14.
10. DICK, L.F.P. Comunicação pessoal.
11. Hughes, B. INTEQ, Petroleum Geology, 750-500-111, Rev. A, May 1999, p. 4.
12. OLIVEIRA, R. C. G. Novo conceito de dessalgação de petróleo para centrais de tratamento. *Bol. Téc, Petrobrás*, Rio de Janeiro, 43 (2): p. 111, abr./jun. 2000
13. CHERNOV, V. Y. *et.al*. Causes and mechanisms of local corrosion in oil-field pipelines. *Materials Science*, 38, (2002), p. 729.

14. ZAV'YALOV, V. V. Corrosion of Oil-Field Pipelines, *Protection of Metals*, 39, (2003), p. 274.
15. CUI, Z.D.; WU, S.L.; ZHU, S.L.; YANG, X.J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂. *Applied Surface Science*, 252 (2006) p. 2368.
16. MOISEEVA, L.S. AND AISIN, A. E. Comparative tests of corrosion inhibitors in simulated media of the samaraneftegaz oil fields. *Protection of Metals*, 43, (2007), p. 84.
17. Gonik, A. A. On the local inner corrosion of oil and gas pipelines in the West-Siberian fields and its prevention. *Protection of Metals*, 41, (2005), p. 487.
18. AL-SAYEGH, AL.; CAREW, J. AND AL-HASHEM, A. Evaluation of oil field chemicals for secondary oil recovery systems in Kuwait. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 48, (2001), p. 245.
19. OSMAN, M.M.; SHALABY, M.N. Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water. *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) p. 261.
20. SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis, 2001, p. 39.
21. SPEIGHT, J. G. 1999a, The Chemistry and Technology of Petroleum, 3rd Edition. Marcel Dekker, New York.
22. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJOBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy Fuels*, 15 (2001), p. 1304.
23. CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. Evaluation of the analyses of tert-butyl(dimethylsilyl) derivatives of naphthenic acids by gas chromatography-electron impact mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1047, (2004), p. 117.
24. DESBENE, P.L. et al, Preparative fractionation of petroleum heavy ends by ion-exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, 56. (1984) n.2, p. 313.
25. GALIMBERTI, R.; GHISELLI, C.; CHIARAMONTE, M.A. Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices. *Organic Geochemistry*, 31 (2000) p. 1375.
26. HUGHEY, C. A. et al. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier

- transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33, (2002), p. 743.
27. SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M. Preparative thin-layer chromatography and high resolution mass spectrometry of crude oil carboxylic acids. *Analytical Chemistry*, 41, (1969), p. 786.
 28. SEIFERT, W. K. et al. Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 41, (1969), p. 1638.
 29. CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, 60, (2005), p. 585.
 30. BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. Naphthenic acids, Fourth ed. In Kroschwitz, J. I (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, V.16 John Wiley, New York, (1995), p.1017.
 31. SJOBLUM J. et al. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, (2003), p. 399.
 32. MEREDITH, W.; KELLAND, S. J. AND JONES, D. M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition, *Org Geochem*, 31, (2000), p. 1059.
 33. NASCIMENTO, L.R. et al. Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, 30, (1999), p. 1175.
 34. JOHN, W.P. ST. et al. Analysis and characterization of naphthenic acids by gas chromatography electron impact mass spectrometry of tert.-butyldimethylsilyl derivatives. *J. Chromatogr. A*. 807, (1998), p. 241.
 35. HERMAN, D.C.; FEDORAK, P.M.; MACKINNON, M.D.; COSTERTON, J.W. Biodegradação of naphthenic acids by microbial-population indigenous to oil sands tailings. *Can. J. Microbiol.* 40, (1994), p. 467.
 36. TURNBULL, A.; SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, 54, (1998), p. 922.
 37. KANE, R.D.; CAYARD, M. S. Understanding critical factors that influence refinery crude corrosiveness. *Materials Performance*, 38, (1999), p.48.
 38. SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *Br. Corros. J.* 34, (1999), p. 125.

39. DE CAMPOS, M. C. V. et al. Analysis of tert-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. *Journal of Chromatography A*, 1105, (2006), p. 39.
40. DE CASTELO BRANCO, P. P.; RAMOS, M. A. Corrosão por Ácidos Naftênicos em Unidades de Processamento, *B. téc. Petrobrás*, Rio de Janeiro, 24 (4) (1981) p.289-296.
41. CORREIA, L. A. D. Resistência da Liga Ferro-Alumínio à Corrosão pelo Ácido Naftênico, *B. téc. Petrobrás*, Rio de Janeiro, 33 (1) (1990) p.73.
42. KAPUSTA, S. D. et al. Safe Processing of Acid Crudes”, *Corrosion paper*, No 04637, 2004.
43. PIEHL, R. L. Naphthenic acid corrosion in crude distillation units. *Materials Performance*, Vol. 27, (1988), p. 37-43.
44. C. M. COOPER, Naphthenic acid corrosion, *Hydrocarbon Process*, 51, (1972), p.75.
45. A. ZHANG, et al. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A:General*, 303 (2006), p.103.
46. LAREDO, G. C.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVARES, R. E.; CANO, J. L. Molecular size evaluation of linear and branched paraffins from the gasoline pool by DFT quantum chemical calculations. *Fuel*, 83, (2004), p. 2183.
47. GUTZEIT, J. Naphthenic acid corrosion in oil refineries. *Materials Performance*, 16, (1977), p. 24.
48. XINQIANG WU, et al. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256, (2004), p.133.
49. E. BABAIANKIBALA, et al. Naphthenic acid corrosion in refinery settings. *Materials Performance*, 32, (1993), p. 50.
50. WU, X. Q. et al. Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. *Corrosion Science*, 46, (2004), p. 1013.
51. YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*, 84 (2005), p.97.
52. D.R. Qu, Y.G. Zheng , H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke, *Corrosion Science*, 48, (2006), p.1960.
53. LUND, H. BAIZER, M. M. Organic Electrochemistry – An Introduction and a Guide. 3ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990, p.483 e p.535.

54. DOBSON, J. V.; DICKINSON, T.; SNODIN, P. R. Linear-Sweep Voltammetric Studies on Iron in Aqueous Sulphate Electrolytes Between 20 and 200°C. *J. Electroanal. Chem.* 88, (1978) p. 363.
55. FREIMAN, L. I.; KOLOTYRKIN, Y. M. Dokl. *Akad. Nauk.* (URSS) 171, (1966), p. 1138.
56. VETTER, K. J.; STREHLOW, H. H. Entstehung und Gestalt von Korrosionslöchern bei Lochfraß an Eisen und Theoretische Folgerungen zur Lochfraßkorrosion. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 74, (1970), p. 449.
57. GIBBS, D. B.; COHEN, M. On the Potentiostatic Oxidation of Iron in Neutral Sulfate Solution. *J. Electrochem. Soc.* 119, (1972), p. 416.
58. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. The Pitting Corrosion of Iron in Sodium Sulphate. *Corrosion Science*, 18, (1978), p. 97.
59. KODAMA, T. Effect of Sulfate Ion on the Passivity of Iron in Neutral Buffer Solutions. In: International Congress on Metallic Corrosion, 5. Tokyo, (1972), p. 223.
60. KEITELMAN, A. D.; GALVELE, J. R. Pitting and Pitting Inhibition of Iron in Sodium Sulphate Solutions. *Corrosion Science*, 22, (1982), p. 739.
61. GEANA, D.; EL MILIGY, A. A.; LORENZ, W. J. Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Sulphate Solutions. *J. Appl. Electrochem.* 4, (1974), p. 337.
62. TELLES, P. C. S. Tubulações Industriais: Materiais, Projeto e Desenho. 10ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2003.
63. ORDÓÑES, R. E. C. Soldagem e Caracterização das Propriedades Mecânicas de Dutos de Aço API 5LX80 com Diferentes Arames Tubulares, Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Campinas, UNICAMP, 2004.
64. API "Specification for Line Pipe-Specification 5L" 42th Edition, American Petroleum Institute, Washington, 2000.
65. CARDOSO R.B., Avaliação da custoelasticidade em tubos de aço API 5L X 46 com e sem costura visando o estudo do estado de tensões. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da UFRJ, Dissertação de Mestrado, Maio 2007.

66. RODRIGUES L. M. Estudo da corrosão do aço para dutos API 5L X56 em solos do RS, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2006.
67. SCHÜTZ, P. et al. The influence of inclusions and naphthenic acids on the corrosion of pipeline steels, *ECS Transactions*, 3, (2007), p. 173.
68. ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering 1999.
69. ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13A, 2003
70. KIESSLING, R. Non-metallic inclusions in steel (Part III: The origins and behaviour of inclusions and their influence on the properties of steel). The Iron and Steel Institute, London, 1968.
71. BAKER, M. A. AND CASTLE, J. E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. *Corrosion Science*, 34, (1993), p. 667.
72. BAKER, M. A. AND CASTLE, J. E. The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. *Corrosion Science*, 33, (1992), p. 1295.
73. PUNCKT, C. et al. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon. *Science*, 305, (2004), p. 1133.
74. PAIK, C. H.; WHITE, H. S.; ALKIRE, R. C. Scanning electrochemical microscopy detection of dissolved sulfur species from inclusions in stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, (2000), p. 4120.
75. SCULLY, J.R. An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential. *Corrosion Science*, 50, (2008), p. 316.
76. Wijesinghe, T.L.S.L.; Blackwood, D.J. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. *Corrosion Science*, 49, (2007), p. 1755.
77. BAROUX, B. The kinetics of pit generation on stainless steels. *Corrosion Science*. 28, (1988), p. 969.
78. STEWART, J.; WILLIAMS, D. E. The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel: on the Role and Importance of Sulphide Inclusions., *Corrosion Science*. 33, (1992), p. 457.
79. WEBB, E.G.; SUTER, T.; ALKIRE, R.C. Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001), p. B186.

80. WEBB, E.G.; ALKIRE, C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - I. Electrochemical microcell measurements. *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002), p. B272.
81. WEBB, E.G.; ALKIRE, C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - II. Detection of local pH, sulfide, and thiosulfate. *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002), p. B280.
82. WILLIAMS, D.E.; MOHIUDDIN, T.F.; ZHU, Y.Y. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 145, (1998), p. 2664.
83. KE, R.; ALKIRE, R. Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 139, (1992), p. 1573.
84. KE, R.; ALKIRE, R. Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 142, (1995), p. 4056.
85. RYAN, M.P. et al. Why stainless steel corrodes. *Nature*, 415, (2002), p. 770.
86. MENG, Q. et al. High-resolution characterization of the region around manganese sulfide inclusions in stainless steel alloys. *Corrosion*. 60, (2004), p. 346.
87. SCHMUKI, P. et al. The Composition of the Boundary Region of MnS Inclusions in Stainless Steel and its Relevance in Triggering Pitting Corrosion. *Corrosion Science*, 47, (2005), p. 1239.
88. SUTER, T.; BOHNI, H. A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels. *Electrochim. Acta*, 42, (1997), p. 3275.
89. M.B. Ives, S.C. Srivastava, in: H. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska (Eds.), *Advances in Localized Corrosion*, NACE, 1990, p. 295.
90. MORALES-GIL, P. et al. Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta*, 49, (2004), p. 4733.
91. M.A. QURAIISHI, HARIOM K. SHARMA, 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 78, (2002), p. 18.
92. HAUSLER, R.H. Corrosion Inhibition in the Presence of Corrosion Product Layers, *Proceedings of the Sixth European Conference on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, (1985), p 41.

93. MIGAHEH, M. A. Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. *Progress in Organic Coatings*, 54, (2005), p. 91.
94. SCHMITT, G. Application of inhibitors for acid-media – Report prepared for the European Federation of Corrosion. Working Party on Inhibitors. *British Corrosion Journal*, 19, (1984), p. 165.
95. ASHASSI-SORKHABI, H.; NABAVI-AMRI, S.A. Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum–water mixtures. *Electrochimica Acta*, 47, (2002), p. 2239.
96. JAYAPERUMAL, D. et al. Inhibition effect of ethanolamines on oil well tubular material in hydrochloric acid. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 47, (2000), p. 349.
97. HASSANZADEH, A. Validity of dynamic electrochemical impedance spectra of some amine corrosion inhibitors in petroleum/water corrosive mixtures by Kramers-Kronig transformation. *Corrosion Science*, 49, (2007), p. 1895.
98. JEYAPRABHA, C.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion inhibition of pure iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions by ethanolamines. *Applied Surface Science*, 246, (2005), p. 108.
99. ASHASSI-SORKHABI H. AND NABAVI-AMRI, S. A. Corrosion inhibitor of carbon steel in petroleum/water mixtures by N-containing compounds, *Acta Chim. Slov.*, 47, (2000), p. 507.
100. MARIANO J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Fevereiro 2001.
101. AMARAL, S. T.; MÜLLER, I. L. A RRDE study of the electrochemical behavior of iron in solution containing silicate and sulphate at pH 10-13. *Corrosion Science*, 41, (1999), p. 759.
102. AZAMBUJA, D. S. and MULLER, I. L. The influence of acetate concentration on the dissolution of iron in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 36, (1994), p. 1835.
103. AZAMBUJA, D. S. et al. Electrochemical behaviour of iron in neutral solutions of acetate and benzoate anions. *Corrosion Science*, 41, (1999), p. 2083.
104. DEYAB, M. A. et al. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. *Electrochimica Acta*, 52, (2007), p. 8105.