

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇO AISI 1020
EM MEIO DE PETRÓLEO”**

Emerson da Costa Rios*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Ernesto Chaves Pereira de Souza

* bolsista CNPq

São Carlos – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R586ec

Rios, Emerson da Costa.

Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo / Emerson da Costa Rios. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

112 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Aço - corrosão. 3. Petróleo. 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica. 5. Ruído eletroquímico. 6. Ondaletas, Transformadas de. I. Título.

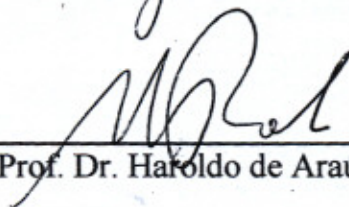
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

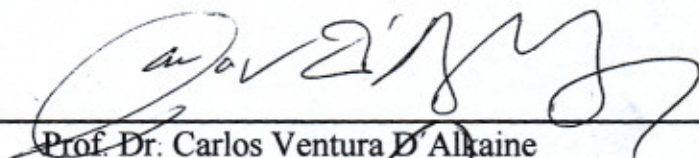
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Emerson da Costa Rios, realizada em 11 de agosto de 2011:



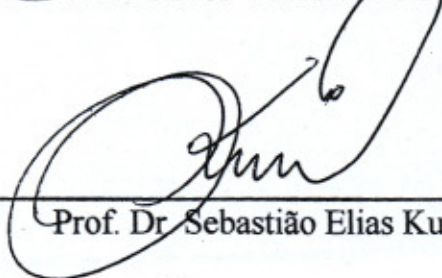
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza




Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri



Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, não só pela orientação e contribuição no desenvolvimento deste trabalho, mas também pela amizade, confiança e apoio no meu desenvolvimento profissional;

À Prof. Dra. Lúcia Helena Mascaro que participou e contribuiu com seus conhecimentos durante muitas etapas deste trabalho;

Aos Profs. Drs. Nerilso Bocchi, Sebastião Elias Kuri e Emerson Camargo pela participação como membros de banca de minha qualificação e seminários;

Aos Profs. Drs. Haroldo A. Ponte, Carlos V. D'Alkaine, Sebastião E. Kuri e Idalina V. Aoki pela presença como banca de defesa desta tese;

Ao Prof. Dr. Marcos B.J. e à Dra. Valcineide A.T. por fornecer amostras de petróleo;

Aos meus amigos do LIEC (Adriane, Adriano-Minero, Alana, Alex, Aline, Allan, Ariane, Camila, Chico, Ciro, Cris, Djenaine, Ettore, Evaldo, Fábio B., Fábio S., Fernando, Fran, Gi, Haroldo, Harry, Jana, Júlio, Lázaro, Leandro, Lu, Luís-Jaca, Luiz G., Maraca, Marco, Manu, Mari, Mário, Murilo, Nathalie, Paola, Pri, Paulo, Roberto, Renato, Ricardo, Sabrina, Sherlan, Wânia) pelos mais diversos tipos de colaboração;

Em especial àqueles meus grandes amigos do LIEC que compartilham e/ou compartilharam dos bons momentos de descontração fora do laboratório, que sempre tiveram tempo para discutir ciência, que deram apoio em várias etapas deste trabalho e que sempre estiveram do meu lado em situações mais difíceis;

Aos meus amigos do subúrbio (Clóvis, Gui, Igor, Kátia, Lupi, Marcos, Mariones, Marry, Nathan, Pri, Tim, Van,...);

À Dany pelo carinho e companhia;

Aos técnicos: Madalena, Rorivaldo, Ricardo pelas caracterizações de amostras;

Às secretárias Ariane, Cristina e Luciane;

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e à FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

I - LISTA DE TABELAS.....	i
II - LISTA DE FIGURAS.....	ii
III - ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	vi
IV - RESUMO.....	vii
V - ABSTRACT.....	ix
VI - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	xi
1 -INTRODUÇÃO.....	1
1.1 -Petróleo.....	1
1.1.1-Origem e obtenção do petróleo.....	1
1.1.2-Composição química do petróleo.....	3
1.1.3-Classificação do petróleo.....	5
1.1.4-Fase aquosa do petróleo.....	8
1.2 -Corrosão.....	10
1.3 -Técnicas eletroquímicas.....	19
1.3.1-Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	20
1.3.2-Ruído Eletroquímico.....	24
1.4 -Técnicas matemáticas.....	27
1.4.1-Transformada de ondaletas.....	27
1.4.2-Quimiometria.....	31
1.5 -Objetivos.....	36
2 -PARTE EXPERIMENTAL.....	37
2.1 -Reagentes, misturas e soluções.....	37
2.2 -Equipamentos.....	38
2.3 -Materiais.....	39
2.4 -Metodologias.....	42
2.4.1-Metalografia do aço AISI 1020 utilizado.....	42
2.4.2-Preparação de petróleo simulado.....	43
2.4.3-Preparação do extrato aquoso do petróleo.....	44
2.4.4-Monitoramento de corrosão por perda de massa e imagens.....	44
2.4.5-Medidas de impedância eletroquímica.....	45
2.4.6-Curvas de polarização.....	46

2.4.7-Medidas de ruído eletroquímico.....	47
3 -RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.1 -Metalografia das Amostras de Aço Carbono.....	49
3.2 -Monitoramento da corrosão do aço AISI 1020 em petróleo.....	52
3.3 -Influência da quantidade de água no petróleo.....	57
3.4 -Estudos com o extrato aquoso do petróleo.....	79
3.5 -Medidas de Ruído Eletroquímico.....	83
4 -CONCLUSÕES.....	101
5 -REFERÊNCIAS.....	103

I - LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Constituintes do gás natural.....	5
TABELA 1.2: Classificação e produtos obtidos do petróleo.....	6
TABELA 1.3: Espécies encontradas em salmouras de campo de petróleo [20]....	9
TABELA 1.4: Mecanismos causadores de falha em plantas industriais [37].....	11
TABELA 1.5: Classificação da taxa de corrosão uniforme na indústria de petróleo (NACE RP 0775) [62].....	16
TABELA 2.1: Características do petróleo utilizado neste trabalho.....	37
TABELA 2.2: Composição da água do mar simulada. Elaboração para 1 l [117].	38
TABELA 2.3: Composição do aço carbono AISI 1020 utilizado neste trabalho.	40
TABELA 2.4: Matriz e variáveis do planejamento fatorial 2 ³	48
TABELA 3.1: Taxas de corrosão para o aço AISI 1020 em petróleo simulado puro e conteúdo diferentes concentrações de CH ₃ COOH (ppm); (T = 25 oC)..	56
TABELA 3.2: Valores obtidos experimentalmente e calculados dos elementos do circuito R _{bulk} (R _{ads} CPE _{ads}) referentes ao semi-círculo de média frequência para diferentes áreas do eletrodo de trabalho, AET.....	67
TABELA 3.3: Valores obtidos experimentalmente dos elementos do circuito da figura 3.11 referentes ao ajuste dos semi-círculos de média e baixa frequência para diferentes temperaturas.....	73
TABELA 3.4: Estimativas das taxas de corrosão para o sistema aço/petróleo em diferentes temperaturas.....	75
TABELA 3.5: Valores obtidos experimentalmente através do ajuste dos espectros e circuito equivalente apresentados na Figura 3.18.....	79
TABELA 3.6: Estimativas das taxas de corrosão para emulsões de petróleo/água com diferentes concentrações de água do mar. (T = 40 oC).....	79
TABELA 3.7: Frequência e período médios para cada nível de decomposição por transformada de ondaletas dos sinais de ruído eletroquímico.....	88

II - LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Formação do petróleo e gás natural há milhões de anos [2].....	2
FIGURA 1.2: Constituição simplista de um reservatório de petróleo.....	3
FIGURA 1.3: Classificação e composição química média do petróleo.....	3
FIGURA 1.4: Produção de petróleo no Brasil (em porcentagem) de acordo com sua classificação [13].....	6
FIGURA 1.5: Produção de derivados de petróleo nas refinarias brasileiras [13].	7
FIGURA 1.6: Representação de uma gotícula de água estabilizada por agentes emulsificantes encontrados no petróleo [16].....	8
FIGURA 1.7: Provável mecanismo de ativação e/ou passivação no processo de corrosão naftênica [45].....	18
FIGURA 1.8: Distribuição de potencial em uma célula. No caso (a) não existe resistência do eletrólito, no caso (b) existe resistência do eletrólito.	21
FIGURA 1.9: Efeitos do erro devido a queda ôhmica em curvas de polarização (a) e perda de dados em pico de dissolução ativa ou passivação (b).	21
FIGURA 1.10: Esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico.	26
FIGURA 1.11: Exemplo de curva típica de ruído eletroquímico durante processo de corrosão por pite [79].....	26
FIGURA 1.12: Esquema do funcionamento da transformada rápida de ondaletas.	30
FIGURA 1.13: Representação esquemática das posições ocupadas pelos 8 valores médios de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2 ³	34
FIGURA 1.14: Interpretação geométrica dos efeitos principais no planejamento 2 ³	35
FIGURA 1.15: Interpretação geométrica dos efeitos de interação no planejamento 2 ³	35
FIGURA 2.1: Microscópio ótico invertido com sistema digital de captura e processamento de imagem fotografadas ou filmadas.....	39
FIGURA 2.2: Célula eletroquímica de Teflon® usada nas medidas de EIE.....	40
FIGURA 2.3: Frascos utilizados como células eletroquímicas, eletrodos de trabalho (ET) e referência (ER) usados nas medidas de ruído eletroquímico.....	41
FIGURA 2.4: Esquema de disposição da célula eletroquímica no microscópio	

óptico metalográfico para medidas eletroquímicas in-situ [53].....	42
FIGURA 2.5: Corpo de prova de aço AISI 1020 embutido em resina.	43
FIGURA 2.6: Conexões elétricas utilizadas nas medidas de impedância.....	46
FIGURA 2.7: Conexões elétricas utilizadas nas medidas de ruído eletroquímico.	47
FIGURA 2.8: Banho de areia utilizado para controle de temperatura a 40 oC durante as medidas de ruído eletroquímico.....	48
FIGURA 3.1: Micrografia do aço AISI 1020 após polimento final com pasta de diamante 0,25 μm	50
FIGURA 3.2: Micrografias do aço AISI 1020 após ataque em Nital 2% por 20 s: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico.....	51
FIGURA 3.3: Micrografias de aço AISI 1020 após 7 e 180 dias de imersão em petróleo 25 oAPI puro e com ácido acético em diferentes concentrações (ppm).	54
FIGURA 3.4: Perda de massa de amostras de aço AISI 1020 em petróleo 25oAPI puro e misturado com diferentes concentrações de CH ₃ COOH (ppm).55	55
FIGURA 3.5: Curvas de potencial de circuito aberto do sistema aço/petróleo com diferentes porcentagens de água do mar (v/v); T = 40 °C.	58
FIGURA 3.6: Espectro de impedância eletroquímica do aço AISI 1020 em petróleo. ER: Pt, (40°C).	59
FIGURA 3.7: Teste de Kramers-Kronig para os dados de impedância eletroquímica do aço em petróleo, referente ao espectro da figura 3.6.....	59
FIGURA 3.8: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes distâncias entre EA e ER, (40°C); b) Diagrama de Bode evidenciando Z'' em alta frequência.	61
FIGURA 3.9: Correlação entre Z' e distâncias entre ET e ER.	62
FIGURA 3.10: Fotografia e micrografias da superfície dos eletrodos de aço AISI 1020 após medidas de polarização em 0,5 V (vs. Pt) durante 1 hora em emulsões de petróleo: a) e b) 0,5 % de água; c) 2,0% de água e d) 4,0% de água.....	64
FIGURA 3.11: Circuito equivalente proposto para o comportamento eletroquímico do sistema aço/petróleo.	65
FIGURA 3.12: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes temperaturas. b) diagramas de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.....	69
FIGURA 3.13: Log da condutividade do petróleo vs. inverso da temperatura..	70

FIGURA 3.14: Circuito elétrico equivalente da impedância interfacial no potencial de corrosão, onde i_C representa a corrente de carga e i_c representa a corrente catódica [132].	71
FIGURA 3.15: Resistências faradaica e de adsorção em função da temperatura.	73
FIGURA 3.16: Correlações entre capacidade da dupla camada e capacidade difusional (CPEdl-C, e Zf-C) em função da temperatura.	74
FIGURA 3.17: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função da quantidade de água presente na emulsão (v/v), sem a contribuição do bulk; (40°C). b) Diagrama de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.	77
FIGURA 3.18: Dados experimentais (●) do espectro de impedância do sistema aço AISI 1020/emulsões, sobrepostos pelo ajuste teórico do circuito equivalente da figura 3.11 (—).	78
FIGURA 3.19: Curva de potencial de circuito aberto, E_{oc} , do sistema aço AISI 1020/extrato aquoso; $v = 1\text{mV.s}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.	80
FIGURA 3.20: Curva de polarização do sistema aço AISI 1020/extrato aquoso; $v = 1\text{mV.s}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.	81
FIGURA 3.21: Micrografias ópticas obtidas in-situ durante monitoramento da curva de polarização da figura 3.20, do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo em diferentes potenciais.	82
FIGURA 3.22: Diagrama de Tafel referente a curva de polarização do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo.	83
FIGURA 3.23: Sinais originais do ruído de potencial e corrente após 2 dias para o sistema aço AISI 1020/petróleo (experimento 06, tabela 2.4); $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$.	84
FIGURA 3.24: Transientes de potencial e corrente, obtidos dos sinais da figura 3.23, evidenciando seus diferentes tempos para reestabilização.	86
FIGURA 3.25: Diagrama esquemático para a decomposição de energia do sinal de corrente da figura 3.26 através da transformada de ondaletas.	87
FIGURA 3.26: Ruído de corrente do aço AISI 1020 em amostras de petróleo com diferentes composições, após 48 horas de imersão. ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$).	89
FIGURA 3.27: Níveis de decomposição resultantes da análise da transformada de ondaletas do sinal de ruído de corrente para o experimento 01 após 48 horas.	91
FIGURA 3.28: Diagramas de distribuição de energia obtidos a partir da análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/petróleo após 48 horas.	92
FIGURA 3.29: Diagramas de distribuição de energia para o sistema aço/petróleo	

após: (■) 2 dias, (●) 15 dias, (▲) 31 dias e (▼) 55 dias de imersão; (T = 40 oC).	94
FIGURA 3.30: Gráficos normal dos valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir das contribuições energéticas do tipo de corrosão generalizada em dois períodos diferentes.....	96
FIGURA 3.31: Interpretação do planejamento fatorial. Os valores nos vértices dos cubos são referentes às energias dos processos de corrosão.....	97
FIGURA 3.32: Micrografias ópticas do aço AISI 1020 após 6 meses de imersão em petróleo com diferentes composições a 40 oC.....	99

III - ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$^{\circ}$ API = grau de densidade (*American Petroleum Institute*)

ASTM = American Society for Testing and Materials

BSW = *Bottom Sediments Water*

C_{ads} = capacitância de adsorção

C_{bulk} = capacitância do bulk

C_{dl} = capacitância da dupla camada

CPE = elemento de fase constante

d_j = coeficientes de detalhamento

D = coeficiente de difusão

E_a = energia de ativação

E_o = voltagem aplicada

E_{oc} = potencial de circuito aberto

EA = eletrodo auxiliar

ER = eletrodo de referência

ET = eletrodo de trabalho

EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica

F = constante de Faraday

R_{ads} = resistência de adsorção

R_{bulk} = resistência do bulk

R_s = resistência do eletrólito

R_{ct} = resistência de transferência de carga

R_n = resistência ao ruído

RE = ruído eletroquímico

ppm = parte por milhão

s_j = coeficiente de aproximação

TO = transformada de ondaletas

TRO = transformada rápida de ondaletas

Z_f = impedância faradaica

Z_w = impedância de Warburg

Z' = impedância real

Z'' = impedância imaginária

Z_f -C = capacitância da impedância faradaica

Z_f -R = resistência da impedância faradaica

σ = condutividade

σ_V = desvio padrão do ruído de potencial

σ_I = desvio padrão do ruído de corrente

Γ = espécies adsorvidas

ϕ = ângulo de fase

ρ = densidade

τ = constante de tempo

ω = frequência

IV - RESUMO

ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇO AISI 1020 EM MEIO DE PETRÓLEO

A agressão química do petróleo, o qual contém compostos corrosivos tais como H_2S , CO_2 , ácidos naftênicos e sais dissolvidos em fase aquosa, combinada com efeitos de variação do pH, temperatura, fluxo e pressão, tem grande influência na taxa de corrosão em equipamentos de aço. Devido a pouca quantidade de trabalhos encontrados na literatura relacionados ao estudo da corrosão de aço em contato direto com petróleo bruto, e à importância do tema, o presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar a corrosão de aço AISI 1020, o qual possui composição química similar ao aço da maioria dos oleodutos, em petróleo. Devido à alta resistividade elétrica do petróleo, neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIE, e Ruído Eletroquímico, RE, para a realização das medidas de corrosão do aço. Inicialmente foram feitos ensaios de perda de massa em amostras de aço imersas em petróleo simulado com diferentes quantidades de ácido acético a fim de delimitar as concentrações e seus efeitos corrosivos. Considerando a fase aquosa contida no petróleo, foram estudados por EIE os tipos de corrosão do aço em petróleo 17 °API com diferentes quantidades de água do mar emulsificada. Os espectros obtidos por EIE apresentaram três semi-círculos, sendo que em altas frequências ($>10Hz$) predomina o efeito capacitivo e resistivo do bulk do petróleo e em médias ($10 - 0.05Hz$) e baixas ($< 0.05Hz$) frequências os efeitos de adsorção, dupla camada elétrica e resistência à transferência de carga na interface do eletrodo são predominantes. Imagens ópticas foram obtidas após a corrosão acelerada dos sistemas aço/emulsões e durante medidas de curva de polarização “in situ” do aço/extrato aquoso, onde verificou-se a variação na morfologia do ataque com a variação na quantidade de água emulsificada no petróleo. Considerando a presença das três espécies corrosivas: água do mar (0,5 e 4,0 %), ácido naftênico (500 e 3.000 ppm) e H_2S

(50 e 1.000 ppm), e utilizando um planejamento fatorial de 2^3 dos experimentos a fim de obter o efeito cruzado dessas espécies, o processo de corrosão foi investigado utilizando a técnica de RE em potencial de circuito aberto, E_{oc} . A análise dos sinais de ruído de corrente foi feita com o auxílio da transformada de ondaletas as quais deram origem a diagramas de distribuição de energia. Estes diagramas mostraram que existe uma maior tendência à corrosão por pites nos meios onde a concentração de H_2S a quantidade de água são maiores, sendo que para os meios com maior quantidade de ácido naftênico a contribuição de corrosão generalizada foi relativamente maior. Os resultados observados através dos diagramas de distribuição de energia foram confirmados pela análise morfológica das amostras corroídas. Os métodos utilizados neste trabalho possibilitaram estimar a velocidade e identificar o tipo de corrosão predominante do aço em meio de petróleo contendo as espécies químicas mais agressivas que são comumente encontradas em petróleos brasileiros.

V - ABSTRACT

STUDY OF CORROSION OF AISI 1020 STEEL IN CRUDE OIL

The chemical attack on crude oil, which contains corrosive compounds such as H_2S , CO_2 , naphthenic acids and salts dissolved in the aqueous phase, combined with effects of varying pH, temperature, flow and pressure, has great influence on the corrosion rate in equipment steel. Given the small number of papers in the literature relating to the study of corrosion of steel in contact with crude oil, and the importance of the topic, this study aimed to characterize the main corrosion of steel AISI 1020, which has similar chemical composition most of the steel pipelines in oil. Due to the high resistivity of oil, this study used the techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS, and Electrochemical Noise, EN, for the measurements of steel corrosion. Initially tests were carried out mass loss in steel samples immersed in simulated oil with different amounts of acetic acid in order to define the concentrations and their corrosive effects. Considering the oil contained in the aqueous phase were studied by EIS types of steel corrosion in oil °API 17 with different amounts of sea water emulsified. The spectra obtained by EIS showed three semi-circles, and at high frequencies ($> 10Hz$), the predominant effect of the capacitive and resistive bulk oil and in medium ($10 - 0.05 Hz$) and low ($<0.05 Hz$) frequencies the effects of adsorption, electrical double layer and charge transfer resistance at the interface of the electrode is predominant. Optical images were obtained after the accelerated corrosion of steel/emulsions systems and for polarization curve measurements in situ of the steel/water extract, where there was variation in the morphology of the attack with the variation in the amount of water emulsified in oil. Considering the presence of corrosive three species: sea water (0.5 and 4.0%), naphthenic acid (500 and 3,000 ppm) and H_2S (50 ppm and 1,000), and using a 2^3 factorial design of experiments to obtain the effect cross these species, the corrosion process was investigated using the technique of EN in the open circuit potential, E_{OC} . Analysis of current noise signals was done with the help of

wavelet transform which gave rise to the power distribution diagrams. These diagrams show that there is a greater tendency to pitting corrosion in environments where the concentration of H_2S the amount of water are higher, which means that for the greater amount of naphthenic acid corrosion in general the contribution was relatively higher. The results observed through the power distribution diagrams were confirmed by morphological analysis of the samples corroded. The methods used in this work allowed to estimate the speed and identify the predominant type of corrosion of steel in oil containing aggressive chemical species that are commonly found in Brazilian petroleum.

VI - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O fenômeno da corrosão acompanha a indústria petrolífera desde a descoberta do petróleo como fonte energia, em meados do século XIX. Esta é uma das maiores preocupações quando a rede de oleodutos se ampliou em diversas regiões do mundo, já no início do século XX. A corrosão dos oleodutos ainda representa um grande desafio, uma vez que estes são construídos em aço: um material com boa resistência mecânica, de baixo custo, mas quimicamente instável quanto a sua degradação por corrosão.

Só no Brasil a malha de dutos ultrapassa os 22 mil km, sendo que com a previsão de aumento significativo na produção de petróleo e gás natural nas bacias marítimas brasileiras nos próximos anos, devido a descoberta de petróleo na camada pré-sal, esse número tende a aumentar. Segundo a Petrobras, se forem confirmadas as estimativas da quantidade de petróleo da camada pré-sal brasileira, o Brasil poderá se transformar, futuramente, num dos maiores produtores e exportadores de petróleo e derivados do mundo. Dentro deste contexto, torna-se de extrema importância avançar nos estudos e conhecimentos do fenômeno da corrosão dentro do setor petrolífero.

Na grande maioria dos casos, utiliza-se aço carbono para construir as linhas de dutos, tubulações, tanques e outros equipamentos da indústria petrolífera que entram diretamente em contato com o petróleo. O caráter corrosivo do petróleo vem de substâncias tais como ácidos naftênicos, CO₂, compostos sulfurados e nitrogenados, além da salmoura, que fazem parte de sua composição. Fatores físicos que também contribuem para o agravamento da corrosão do aço pelo petróleo são a temperatura, o fluxo de transporte, as pressões internas e atritos causados por sedimentos sólidos e partículas de areia. Devido a esse grande número de variáveis, uma completa compreensão do processo corrosivo se torna muito difícil, no entanto, em estudos laboratoriais é possível propor mecanismos e estudar a corrosividade através de simulações.

Sabe-se que a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas ou tipos, as quais são apresentadas conforme a aparência do ataque, e que o conhecimento destas formas são importantes no estudo dos processos corrosivos. Portanto, um estudo em relação ao efeito que a composição do petróleo causa na morfologia do ataque ao aço pode auxiliar bastante no esclarecimento dos mecanismos e na aplicação de medidas adequadas de proteção e prevenção da corrosão. Dessa forma, utilizando técnicas eletroquímicas e matemáticas adequadas e disponíveis na literatura, a presente tese contribui no sentido de investigar os processos de corrosão que ocorrem no aço AISI 1020, de composição próxima ao utilizado em dutos, devido a presença de diferentes espécies corrosivas contidas no petróleo. O principal interesse foi estudar a influência que a água do mar, os ácidos naftênicos e o H_2S (gerado pela dissociação do sal Na_2S) juntamente e em diferentes concentrações causam em relação ao tipo de corrosão.

Os tópicos relacionados ao estudo desta tese foram divididos em 5 seções principais. O Capítulo 1, referente à introdução, é subdividido em temas que abordam de maneira breve a origem, composição, classificação e constituição aquosa do petróleo. Ainda neste capítulo algumas situações típicas de corrosão na indústria de petróleo, tais como em meio de sulfetos, de ácidos naftênicos e de alta salinidade são apresentadas juntamente com uma revisão bibliográfica que se encontra distribuída e discutida de acordo com cada caso. Também na introdução são feitas algumas considerações sobre as características e funcionamentos das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico e sobre as técnicas matemáticas de planejamento fatorial e transformada de ondaletas. Para finalizar este capítulo são expostos os principais objetivos do presente trabalho.

A etapa experimental é descrita no Capítulo 2, onde foi colocada de maneira mais detalhada possível todos os procedimentos e materiais utilizados para realização dos experimentos. Primeiramente foram descritas as etapas envolvendo a fase de análise metalográfica do aço utilizado, dando sequência

com os primeiros ensaios de corrosão em meio de petróleo simulado. O planejamento fatorial envolvendo diferentes espécies corrosivas em petróleo real e as principais técnicas eletroquímicas utilizadas no trabalho, bem como os tipos de eletrodos, células eletroquímicas e equipamentos utilizados para cada caso também foram detalhados.

A seção onde são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho se encontra no Capítulo 3. Primeiramente são mostrados alguns resultados preliminares obtidos através de ensaios de perda de massa e análise morfológica do aço atacado por petróleo simulado. Na sequência, os principais resultados para o estudo da influência que a quantidade de água emulsionada em petróleo tem na corrosão, obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização dos eletrodos, são mostrados e discutidos. Os resultados obtidos através das medidas de ruído eletroquímico do sistema aço/petróleo, para diferentes composições de petróleo, são apresentados e discutidos com o auxílio da técnica de transformada de ondaletas, através da qual foi possível identificar e quantificar os tipos de corrosão gerados. Um breve estudo da corrosão do mesmo aço pela fase aquosa do petróleo foi feito e discutido com o auxílio de técnica eletroquímica e de microscopia óptica *in situ*.

Para finalizar o trabalho, o Capítulo 4 traz as conclusões finais alcançadas a partir das discussões dos resultados. A sumarização das referências bibliográficas utilizadas é apresentada no Capítulo 5.

CAPÍTULO 1

Este capítulo aborda de maneira breve alguns aspectos sobre o petróleo (seção 1.1) em relação à sua origem, composição, classificação e sua fase aquosa; a seguir (seção 1.2) serão discutidas, também brevemente, algumas situações típicas de corrosão na indústria de petróleo: em meio de sulfetos, de ácidos naftênicos e salmouras. A seção 1.3 apresenta algumas características e funcionamentos das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico e os tipos de resultados que podem ser obtidos através das mesmas. Na seção 1.4 são feitas algumas considerações sobre as técnicas matemáticas de transformada de ondaletas e planejamento fatorial utilizadas para planejar os experimentos e interpretar os resultados obtidos. Finalmente, são colocados na seção 1.5 os principais objetivos da tese.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Petróleo

1.1.1- Origem e obtenção do petróleo

O petróleo ou óleo cru como também pode ser chamado, foi formado sob condições térmicas e de pressão adequadas a partir da decomposição e transformação da matéria orgânica acumulada nas rochas sedimentares proveniente de animais e plantas que viveram em mares rasos e quentes nas costas dos continentes há milhões de anos atrás [1]. Essa matéria orgânica depositada em bacias sedimentares juntamente com os sedimentos foi soterrada e submetida a novas condições de pressão e temperatura as quais promoveram as alterações necessárias para a geração do material orgânico que hoje é conhecido como petróleo bem como do gás associado a estes processos, Figura 1.1, [2]. Além da temperatura e pressão adequadas e necessárias para a formação e acumulação do petróleo e gás natural, ainda são necessárias a presença de rochas geradoras, as quais são ricas em matéria orgânica, de rochas reservatório com porosidade e permeabilidade adequadas para o armazenamento do óleo e gás, e de rochas selantes, as quais permitem o aprisionamento e a acumulação dos hidrocarbonetos impedindo o seu escape para a superfície.

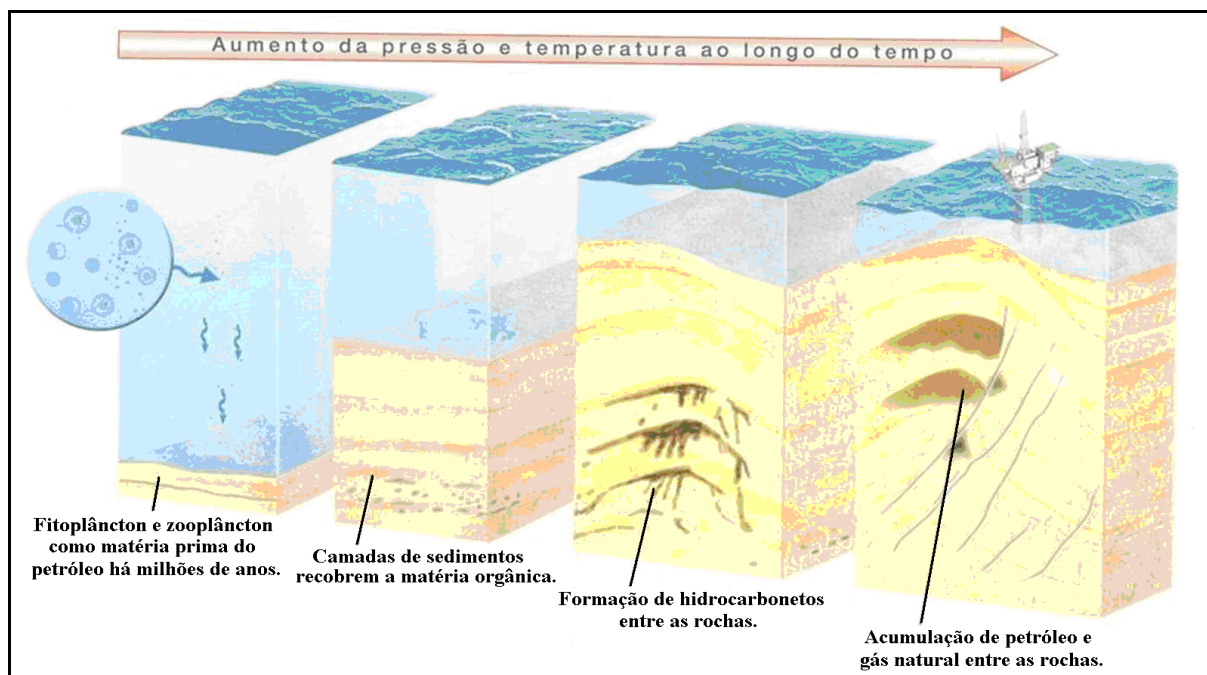


FIGURA 1.1: Formação do petróleo e gás natural há milhões de anos [2].

No reservatório o óleo, ou petróleo, normalmente é encontrado juntamente com água, gás e outros compostos orgânicos, distribuídos em fases separadas como mostra a Figura 1.2 [3]. Essas substâncias, incluindo o óleo, estão no reservatório de acordo com suas densidades. Na zona superior do reservatório, geralmente há uma camada de gás rico em metano, CH_4 , também conhecido como gás associado. Além do metano, esse gás é composto por outros hidrocarbonetos no estado gasoso e por gases corrosivos, como o gás sulfídrico, H_2S e o dióxido de carbono, CO_2 . Na zona intermediária encontra-se o óleo contendo água emulsionada e também os mesmos componentes presentes no gás associado. Na zona inferior do reservatório, encontra-se água livre, ou seja, não misturada com óleo, a qual é rica em sais inorgânicos dissolvidos além de grande quantidade de sedimentos. A aparência do petróleo pode variar de líquido completamente fluido de cor amarelo-palha até material pastoso ou semi-sólido de cor preta, dependendo do tipo de formação geológica do campo [4]. Devido à sua origem a composição do petróleo varia de campo para campo e até mesmo entre poços de um mesmo campo de extração.

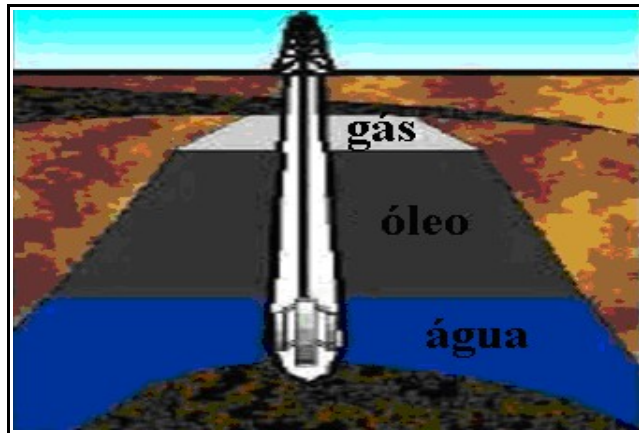


FIGURA 1.2: Constituição simplista de um reservatório de petróleo.

Pelo fato dos campos petrolíferos não serem sempre localizados próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, ou tubulações (oleodutos e gasodutos) até a refinaria, onde o petróleo será processado.

1.1.2- Composição química do petróleo

Em termos elementares, o petróleo é composto essencialmente por carbono (83 a 87% em peso), hidrogênio (10 a 14%), enxofre (< 6,0%), oxigênio (< 1,5%), nitrogênio (< 2,0%) e traços de outros elementos (< 0,1%) [5]. O esquema da Figura 1.3 mostra a composição média do petróleo em relação às classes de compostos e alguns exemplos representativos de cada classe [6].

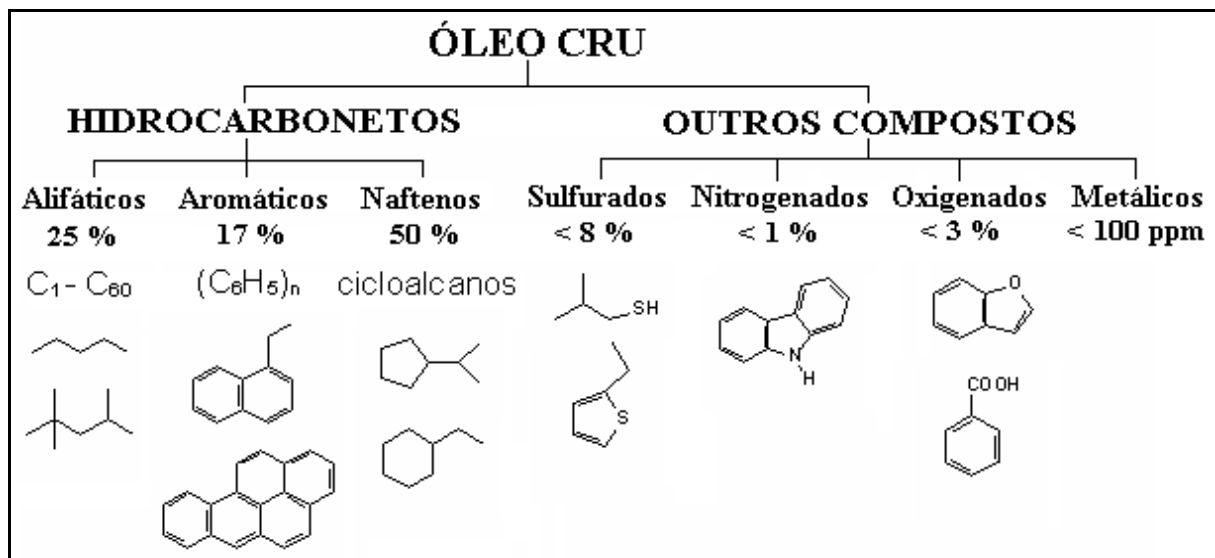


FIGURA 1.3: Classificação e composição química média do petróleo.

Compostos de enxofre são os mais importantes dentre os compostos heteroatômicos presentes no petróleo, podendo-se citar os tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, entre outros. Normalmente são termicamente instáveis e por craqueamento se convertem a hidrocarbonetos mais leves, mercaptanas e H_2S , os quais prejudicam a qualidade do petróleo tornando-o mais corrosivo, tóxico e aumentam o grau de poluição ambiental de seus derivados [5].

Dentre os compostos oxigenados, se encontram os álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos, éteres, cetonas, entre outros. Dentro da classe dos ácidos carboxílicos os ácidos naftênicos são os que se deve dar maior atenção, pois estes tornam o petróleo corrosivo [7]. O grau de agressividade do ácido depende do seu peso molecular, sendo que o seu índice de acidez diminui gradualmente com o aumento do seu peso molecular. A quantidade de ácidos naftênicos existente no petróleo é avaliada pela determinação do índice de acidez total (TAN) definida como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez de 1g de petróleo [8][9].

Os compostos nitrogenados são classificados como básicos e não básicos. Dentre os básicos, pode-se citar as piridinas, quinolinas e indolinas; e dentre os não básicos os pirróis, indóis e carbazóis. A presença desses compostos podem ser responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de craqueamento do petróleo e também na formação de íons CN^- , os quais são tóxicos e contribuem no processo de corrosão [10].

Em relação aos sais contido no petróleo, há uma grande variação no seu teor, dependendo principalmente da fonte e, possivelmente, dos poços de produção ou zonas dentro de um campo. A quantidade de sais minerais varia de acordo com a formação geológica e pode chegar a 200.000 ppm, sendo que em quase todos os casos o teor de sal do petróleo bruto é composto de sal dissolvido em pequenas gotas de água que estão dispersas no petróleo [11]. A composição química destes sais varia, mas a maior parte é quase sempre NaCl com quantidades menores de $CaCl_2$ e $MgCl_2$.

A fase gasosa não associada ao petróleo, mas que está presente no reservatório, é composta essencialmente por metano, etano, propano e butano em proporções variáveis. Outros compostos gasosos que podem estar associados ao petróleo, ou seja, que pode estar presente no óleo, são o dióxido de carbono (CO₂), gás sulfídrico (H₂S) e em alguns casos hélio e hidrogênio [12]. A Tabela 1.1 apresenta a proporção média de cada um desses gases naturais.

TABELA 1.1: Constituintes do gás natural.

Gás	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH ₄	> 85
Etano	C ₂ H ₆	3 a 8
Propano	C ₃ H ₈	1 a 5
Butano	C ₄ H ₁₀	1 a 2
Pentano ^a	C ₅ H ₁₂ ⁺	1 a 5
Dióxido de carbono	CO ₂	1 a 2
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	1 a 2
Nitrogênio	N ₂	1 a 5
Hélio	He	< 0,5

^a Pentano e hidrocarbonetos de maior peso molecular, incluindo benzeno e tolueno.

1.1.3- Classificação do petróleo

Para classificar o petróleo o Instituto Americano de Petróleo desenvolveu uma escala de densidades que é medida em graus, a escala °API (*American Petroleum Institute*) [6]. A seguinte relação é utilizada para obter o grau API a partir da densidade absoluta do petróleo:

$$API = \frac{141,5}{\rho(60^{\circ}F)} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

onde ρ é a densidade da amostra de petróleo à temperatura de 15,55 °C, medida relativamente à massa específica da água.

A Conferência Mundial de Energia classifica o petróleo pesado como o óleo cru abaixo de 22° API, médio como o óleo entre 22° e 31° API e leve acima de 31° API. Conforme pode ser observado na Figura 1.4, os petróleos nacionais classificados como médio (16%), pesado (62%) e extrapesado (12%) somaram 90% da produção no Brasil [13]. O petróleo de maior interesse industrial é o mais leve, pois esse apresenta um alto rendimento de produtos refinados mais valiosos como a gasolina e outros tipos de combustíveis, além de apresentar maior facilidade de processamento [14].

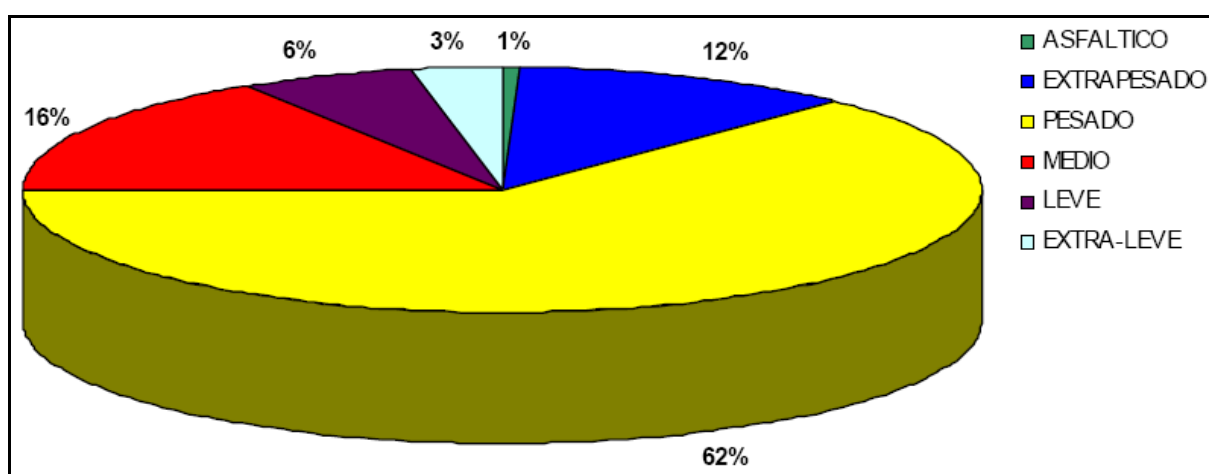


FIGURA 1.4: Produção de petróleo no Brasil (em porcentagem) de acordo com sua classificação [13].

No Brasil, a classificação comercial dos produtos obtidos a partir do petróleo adotada pela Petrobras é dada na Tabela 1.2:

TABELA 1.2: Classificação e produtos obtidos do petróleo.

Classificação	Produtos
Gás Natural, GLP e Gasolina Natural	parafinas leves ($\text{CH}_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$)
Destilados Leves	gasolina, nafta, querosene, óleos leves
Destilados Intermediários	gasóleo, óleo diesel
Destilados Pesados	óleo combustível, óleos lubrificantes, parafinas pesadas ($> \text{C}_5\text{H}_{12}$)
Resíduos	óleos combustíveis residuais, asfalto, coque

O gráfico da Figura 1.5 mostra o percentual médio dos principais produtos derivados de petróleo que são produzidos nas refinarias brasileiras.

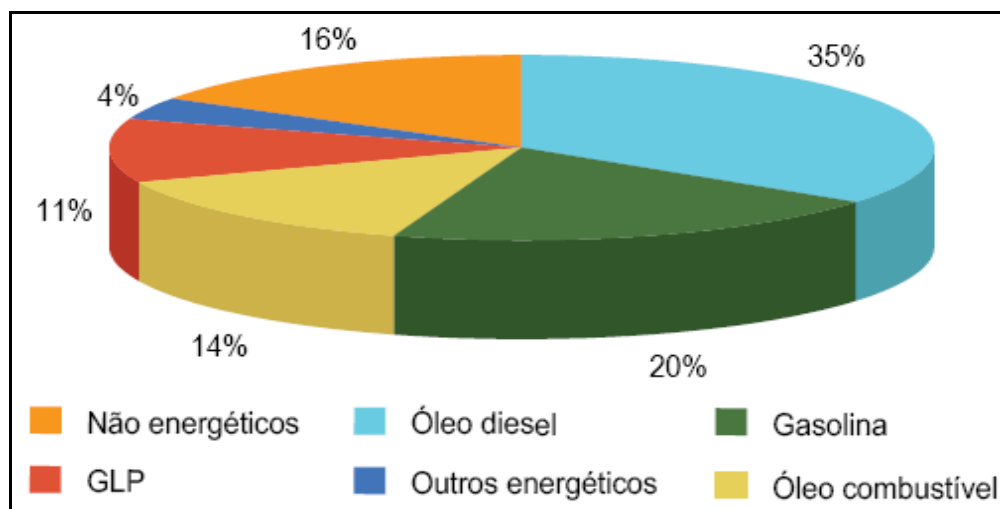


FIGURA 1.5: Produção de derivados de petróleo nas refinarias brasileiras [13].

A extração mundial de petróleo atinge atualmente cerca de 3,5 bilhões de toneladas por ano e a do gás natural 2,2 trilhões de metros cúbicos por ano. Nas últimas duas décadas tem ocorrido mudanças significativas no que diz respeito aos tipos de petróleos processados em todo o mundo. Até a década de 70, eram processados exclusivamente petróleos leves com teores de nitrogênio menores do que 1.000 ppm. Com a crise do petróleo dos anos 70, houve uma grande procura por novas reservas e tornou-se então conveniente o processamento de petróleos mais pesados, mesmo com níveis de nitrogênio orgânico chegando a um teor de 2.000 ppm, o qual era até então considerado elevado para os padrões de refinarias existentes. No Brasil a situação também não foi muito diferente, havendo uma forte tendência no aumento do refino de petróleos mais agressivos, com altos teores de compostos nitrogenados e sulfurados, como os disponíveis no mercado internacional. O processamento deste tipo de petróleo constitui um desafio para as refinarias, uma vez que ele apresenta uma concentração de nitrogênio total de cerca de 4.000 ppm [15]. Isto leva a maior concentração de cianetos, formado a partir de compostos nitrogenados, o que leva ao aumento nas taxas de corrosão e de danos nos equipamentos.

1.1.4- Fase aquosa do petróleo

Durante o processo de produção de petróleo além do gás também é comum o aparecimento de água associada, a qual pode ser proveniente do aquífero localizado numa zona inferior da formação produtora ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água [16]. Com o envelhecimento do campo de petróleo, a proporção de água no petróleo produzido tende a aumentar e pode atingir níveis de 95% ou mais, aumentando os problemas de corrosão [17]. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas a agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra, dando origem a diminutas gotas. A presença de surfactantes naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, etc.), de caráter lipofílico dominante, e de pequenas partículas de areia, cascalho, sais, entre outras, propicia a formação de emulsões do tipo água/óleo a partir das gotículas de água dispersa no petróleo [18]. A Figura 1.6 mostra uma representação gráfica de uma gotícula de água emulsionada.

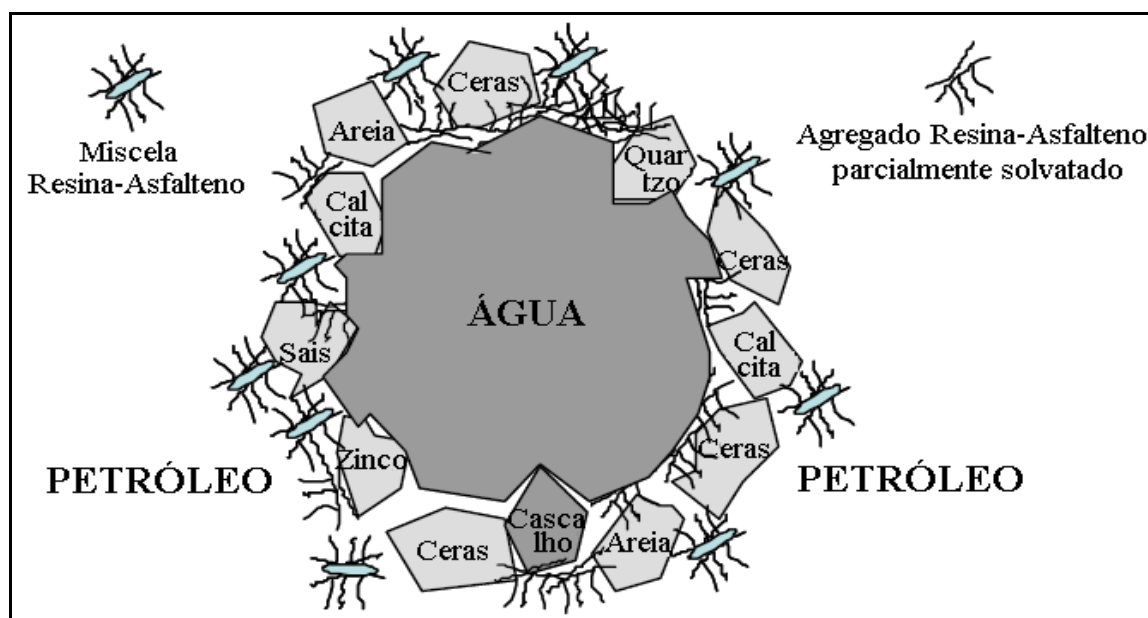


FIGURA 1.6: Representação de uma gotícula de água estabilizada por agentes emulsificantes encontrados no petróleo [16].

Uma parte da água contida é retirada nas etapas iniciais, antes que o petróleo seja transportado até as refinarias e a outra parte fica misturada ao óleo. A solução aquosa resultante é de composição complexa, pois possui elevado teor

de sais e compostos orgânicos polares como os ácidos naftênicos de baixo peso molecular, que se transferem do óleo para a água [19]. A lista de espécies tipicamente encontradas nas salmouras misturadas ao petróleo é dada na Tabela 1.3. Essas gotículas de água, livres ou em forma de emulsão, podem entrar em contato com o duto ou serem decantadas ao longo do trajeto, ocasionando na formação de corrosão. Portanto, a separação dessas fases é necessária, no caso do gás, esse apresenta relevante interesse econômico para a indústria e no caso da água, além de causar corrosão ela tende a formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado afetando o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência e tancagem, gerando problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação e compromete certas operações de processo nas refinarias como por exemplo a desativação de catalisadores empregados no processo de refino do petróleo.

TABELA 1.3: Espécies encontradas em salmouras de campo de petróleo [20].

CO ₂	CO ₃ ²⁻	Fe ²⁺	K ⁺	Ba ²⁺	SO ₄ ²⁻
H ₂ CO ₃	H ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Sr ²⁺	CH ₃ COOH (HAc)
HCO ₃ ⁻	OH ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	HSO ₄ ⁻	CH ₃ COO ⁻ (Ac ⁻)

Em relação ao processo primário de separação do gás, pode-se considerar que este é relativamente fácil com um baixo tempo de separação, uma vez que as fases líquida e gasosa apresentam grande diferença de densidade e pontos de ebulição. A separação da água do petróleo apresenta-se um pouco mais complexa, pois, embora ambos sejam imiscíveis, estes tendem a formar emulsões e ascender à superfície [21]. Basicamente a separação da água do petróleo é feita em duas etapas operacionais: a desidratação e a dessalinização [22]. Na etapa de desidratação, que é realizada nas unidades operacionais de produção instaladas em campo, a separação e remoção de grande parte da água são feitas reduzindo seu teor a valores aceitáveis. Já a etapa de dessalinização do petróleo é realizada nas refinarias através da lavagem do petróleo com água doce

para remover a maior parte do sal residual presente. Na unidade de produção, os métodos para desidratação são feitos através da adição de produtos químicos desestabilizantes na carga de petróleo a ser processada, os quais promovem a remoção dos agentes emulsificantes permitindo a coalescência das gotículas de água e ocasionando na segregação das fases líquidas [23]. Após isto, a emulsão é aquecida e também, em alguns casos, é variado o padrão de fluxo do sistema para que se efetue a separação de fases.

Mesmo com todo processo de separação de água sendo realizado, em um campo de petróleo haverá sempre a ocorrência de escoamento bifásico, ou em alguns casos multifásico, com a presença de água e particulados sólidos provenientes do poço e que percorrem nas tubulações de transporte. Deste modo a corrosão estará sempre presente nesta fase de produção, tornando imprescindíveis os estudos laboratoriais para uma melhor compreensão dos processos físico-químicos a cerca dos fenômenos corrosivos que ocorrem neste tipo de sistema, possibilitando também um melhor planejamento estrutural para prevenção de acidentes.

1.2 - Corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico mas podendo ocorrer também em materiais cerâmicos e poliméricos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Os processos corrosivos já tem sido estudados por décadas e pode-se encontrar uma vasta quantidade de livros específicos sobre o assunto [24–36].

Problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, automobilística, construção civil entre várias outras [29]. De maneira geral, pode-se dizer que os problemas relacionados à corrosão apresentam basicamente três aspectos principais: econômico, em relação à preservação das

reservas minerais e em relação à preservação e integridade de vidas humanas.

Dentro dos problemas de falhas em plantas industriais estima-se que cerca de um terço estão diretamente relacionadas a processos de corrosão [37] como pode ser observado na Tabela 1.4. No setor da indústria petrolífera esse quadro pode se agravar uma vez que a tendência no processamento de petróleos cada vez mais agressivos é crescente à medida que os campos vão sendo explorados [38]. Atualmente as grandes empresas petrolíferas atuantes no Brasil vem adequando seus parques de produção e refino para melhor aproveitar os petróleos intermediários e pesados (cerca de 90 % das reservas) [13]. Desta forma, um importante benefício econômico será gerado para o país uma vez que a necessidade de importação de petróleos mais nobres será menor [39]. Entretanto, uma vez que as refinarias nacionais foram originalmente projetadas para processar petróleos mais leves, existe um agravamento significativo dos problemas relacionados à corrosão que ainda devem ser superados [40]. Considerando esse fato, é de fundamental importância o estudo e desenvolvimento de métodos que indiquem a ocorrência de processos corrosivos ocasionados pelo petróleo.

TABELA 1.4: Mecanismos causadores de falha em plantas industriais [37].

Mecanismo	%
Corrosão	29
Fadiga	25
Fratura frágil	16
Sobrecarga	11
Corrosão em alta temperatura	7
Corrosão sob tensão/fadiga combinada com corrosão/fragilização por hidrogênio	6
Fluência	3
Desgaste, abrasão e erosão	3

No caso de refinarias de petróleo e petroquímicas o estudo dos processos de corrosão tem um papel principal, uma vez que cerca de 50 % das

falhas de materiais utilizados nesses setores estão creditadas diretamente à corrosão [41]. O rompimento de um oleoduto é capaz de gerar danos irreparáveis ao meio ambiente, sendo que os custos causados por danos em estruturas metálicas em todo o mundo, pela indústria petrolífera, são facilmente convertidos em bilhões de dólares. A proteção de estruturas metálicas nesse tipo de indústria não é econômica, devido à extensão dimensional dos equipamentos e dutos, porém muitas vezes é necessária para se evitar danos nesse contexto. Várias alternativas vêm sendo estudadas e aplicadas no combate à corrosão em campos de petróleo, dentre elas as proteções catódicas, revestimentos e inibidores de corrosão. No entanto, em muitos casos, conhecendo-se o grau de agressividade corrosiva do petróleo que será processado ou transportado pode-se fazer um planejamento adequado do tipo de aço a ser utilizado na estrutura, que seja mais resistente para aquele caso, evitando desta forma posteriores gastos com alternativas de combates à corrosão.

Não é por acaso que o processo de conhecimento tanto dos princípios da corrosão e da proteção anticorrosiva, bem como das regras de adequação prática tem sido um grande desafio no campo da engenharia de equipamentos. Em relação aos vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos a Environmental Protection Agency – EPA [42], um órgão de controle ambiental americano, estima que existam cerca de 3 a 5 milhões de tanques enterrados no mundo, armazenando produtos de petróleo, solventes e outros produtos perigosos, dos quais alguns milhares apresentam graves riscos, com desperdícios de custos incalculáveis. A maioria desses tanques é de aço-carbono e os prováveis vazamentos devido a corrosão podem acarretar a passagem dos produtos para o solo, causando contaminações do lençol freático e dos aquíferos em grande proporções, envolvendo o risco à saúde e à segurança.

Na indústria de petróleo o ataque de agentes corrosivos causa prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração do petróleo até o refino,

sendo que os principais casos de corrosão se encontram nas superfícies metálicas de tanques, tubulações, linhas de dutos, bombas de propulsão e outros equipamentos utilizados tanto no transporte quanto no processamento do petróleo bruto [43][29]. Problemas relacionados à corrosão surgem nessas linhas e equipamentos devido à agressão química do petróleo e outros líquidos que nelas passam, tais como petróleo contendo água com H₂S e CO₂ dissolvidos, quantidades consideráveis de ácidos naftênicos e água de formação com alto grau de salinidade ou água do mar, a qual contém alta concentração de íons Cl⁻, Br⁻, SO₄⁻ [22]. Além da agressividade química, outros fatores físicos que também contribuem para o agravamento da corrosão são a temperatura que pode atingir uma média de 60 °C durante do transporte desses líquidos [44], efeitos de variação do pH, o regime de passagem desses fluídos, as pressões internas que são altas e podem variar no longo do trajeto e atritos nas paredes internas dos dutos causados por sedimentos sólidos e partículas de areia. Também se deve levar em conta que a importância relativa de cada uma dessas variáveis, químicas ou físicas, no efeito corrosivo, pode mudar conforme o tipo de aço e geometria do duto ou equipamento, tornando muito difícil uma completa compreensão do processo corrosivo [17]. No entanto, em estudos laboratoriais é possível propor mecanismos e estimar a corrosividade através de simulações dessas variáveis com o auxílio de técnicas eletroquímicas e ópticas [40].

De todas as variáveis citadas acima que podem causar corrosão na indústria do petróleo a fase aquosa é sem dúvida a mais estudada, pois é nela que se encontram dissolvidas a maior parte das substâncias corrosivas [19,20,22,43–49]. Nesic [20] revisou sistematicamente trabalhos relacionados à corrosão interna de oleodutos e gasodutos levando em consideração os efeitos eletroquímicos, composição da água, formação de filmes protetores, fluxo, temperatura, tipo de aço, ataque localizado, entre outros, e ele verificou que embora muito já se saiba a cerca desses efeitos relacionados à presença de CO₂ em meio aquoso, ainda há muito a ser estudado sobre os mecanismos de

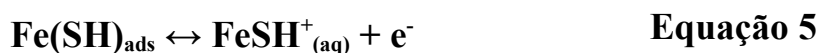
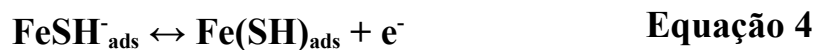
corrosão de aços carbono levando em consideração a presença de ácidos orgânicos e H₂S. Em relação à predição do tipo de corrosão localizada, Nesic verificou que pouco avanço tem sido obtido e que embora muitos fatores como metalúrgicos, hidrodinâmicos ou eletroquímicos influenciem no aparecimento de corrosão localizada, muitas evidências apontam para a existência de regiões específicas associadas com a formação de filmes parcialmente protetores onde a ocorrência do ataque localizado é mais provável de acontecer.

Em muitos casos, os ácidos orgânicos como o ácido acético e ácidos naftênicos de baixo peso molecular estão presentes na fase aquosa e podem agravar o problema de corrosão, como será discutido abaixo. Vários estudos relacionados ao processo de corrosão do ferro e aço em água salina contendo H₂S foram realizados [50][51][52][53]. Em soluções contendo H₂S, a corrosão do metal pode ser acompanhada pela formação de um filme de sulfeto em sua superfície podendo seguir a processos mais complicados de corrosão [52]. A presença de H₂S no meio ocasiona a aceleração nos processos de dissolução anódica do ferro e da evolução catódica de hidrogênio, mas ele também pode exibir um efeito inibidor sobre a corrosão do ferro ou aço para baixas concentrações de H₂S ($\leq 0,04 \text{ mmolL}^{-1}$), valor de pH entre 3 e 5, e tempo de imersão superior a 2 horas [52][54]. Embora o comportamento da corrosão em aço carbono por H₂S e HCl tenha sido bastante investigado em meio aquoso, pouca pesquisa tem sido feita sobre a influência dessas espécies na corrosão diretamente em meio de petróleo.

A presença de sulfetos, em especial o H₂S, na produção de petróleo também apresenta grande participação nos danos causados pela corrosão, sendo portanto foco de vários estudos [15,40,45,51,53,55–59]. Yépez [45] estudou a influência de diferentes compostos de enxofre na corrosão naftênica e verificou que a redução dos compostos de enxofre ocorrida a partir da reação catódica do processo de corrosão naftênica pode gerar H₂S, o qual ocasiona na formação de uma camada protetora de FeS, enquanto que quando o produto de redução é

H₂O, proveniente da redução de sulfóxidos, a taxa de corrosão aumenta. Sun e Nesic [59] investigaram o mecanismo cinético de corrosão do aço carbono em meios de H₂S, onde eles observaram que a mackinavita é o tipo predominante de FeS formado a partir da corrosão uniforme. No modelo criado por eles, a taxa de corrosão do aço carbono em H₂S é função da concentração H₂S_(g), temperatura, fluxo e da proteção do filme de mackinavita formado. Zimer [53] utilizou técnicas eletroquímicas e microscopia óptica *in situ* para estudar a corrosão dos aços carbono AISI 1020 e 1040 por soluções aquosas de H₂S em diferentes concentrações, pHs, na presença e ausência de íons Cl⁻. Ele observou que inicialmente ocorre uma oscilação da resistência de transferência de carga no aço, possivelmente devido à redissolução da película de FeS, alcançando um valor de equilíbrio após 10 horas de imersão. Através da análise morfológica e medidas *in situ* ele observou a ocorrência de corrosão intergranular e por pites, sendo que a formação inicial do filme ocorre nos grãos perlíticos.

A reação eletroquímica que ocorre na região anódica de um aço durante a corrosão é mostrada na equação 2, onde o ferro é oxidado à íon ferro podendo então ser dissolvido. A reação na região catódica vai depender das espécies químicas encontradas no meio, sendo que no caso de íons sulfetos pode-se encontrar diferentes espécies destes na solução dependendo do pH. Para o valor de pH > 5,5 a principal espécie é o HS⁻ [60], a qual leva à formação de filmes de sulfeto de ferro. Para o valor de pH < 5,5 a principal espécie é o H₂S_{aq} sendo que, neste caso, Ma e col. [54] e Shoesmith e col. [61] propuseram a ocorrência do processo de corrosão, uma vez que a região anódica e catódica estão curto circuitadas entre si pelo próprio material, da seguinte maneira:



Nestes casos, o ferro tende a reagir com íons sulfeto gerando sulfeto de ferro não estequiométrico ocasionando em processos de corrosão do tipo generalizada ou localizada, dependendo o meio eletrolítico.

Segundo a norma NACE RP 0775 (The National Association of Corrosion Engineers), o processo de corrosão uniforme pode ser classificado de acordo com as taxas de corrosão dadas na Tabela 1.5.

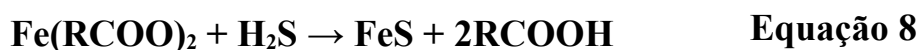
TABELA 1.5: Classificação da taxa de corrosão uniforme na indústria de petróleo (NACE RP 0775) [62].

Classificação	Taxa de corrosão (mm/ano)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,12 – 0,25
Muito Severa	> 0,25

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são comumente encontrados em salmouras de campos petrolíferos sendo que a quantidade total desses ácidos está na faixa de 500 a 3.000 ppm [63]. Também, sido relatado que muitas das falhas em dutos de aço carbono estão diretamente relacionadas ao conteúdo de ácidos orgânicos, uma vez que a agressividade da salinidade aumenta significativamente na presença dessas substâncias. O processo de corrosão por esses ácidos não é bem compreendido, mas sabe-se que envolve a quelação do íon metálico pelo carboxilato com a formação de gás hidrogênio [64]. Garsany e col. [44] propõe que o papel do ácido orgânico, em particular do ácido acético, é agir como um reagente no processo catódico resultando em um aumento significativo na taxa de corrosion do aço quando comparada à redução de prótons ou ácido carbônico em salmouras contidas no petróleo. No entanto, Crolet e col.[65] sugeriram que espécies acéticas agem como inibidor fraco na reação de dissolução anódica do aço, não havendo qualquer influência do ácido acético, quer na redução catódica do H^+ ou na dissolução do Fe, mas sim ao seu

efeito protetor da camada de produto de corrosão. Além disso, Wang e col. [66] relataram que a reação anódica do aço não foi afetada pela adição de ácido acético.

Em relação aos processos de corrosão ocasionados por ácidos naftênicos presentes em petróleo, onde se tem um valor de $\text{pH} < 6$, Slavcheca [64] utiliza as seguintes equações químicas para descrevê-los:



De acordo com Yépez [45], na reação da equação 6 o ataque do ácido naftênico ao metal gera naftanatos de ferro, representados por $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$, que são produtos solúveis no petróleo. Devido a presença de H_2S existente no petróleo, uma película de filme de FeS é formada sobre o metal oferecendo proteção contra corrosão, equação 7. No entanto, se a concentração de ácido naftênico no petróleo for alta, haverá uma maior quantidade de naftanatos presentes na fase petróleo e parte das espécies H_2S presentes no meio tendem a reagir com esses naftanatos formados, conforme a equação 8, ocasionando portanto um aumento na corrosão. Deste modo, verifica-se que haverá uma relação entre o grau de corrosão e a proporção entre ácidos naftênicos e H_2S . A Figura 1.7 mostra esquematicamente essas etapas de ativação e passivação durante o processo de corrosão naftênica, onde ocorrem as possíveis reações com compostos de enxofre.

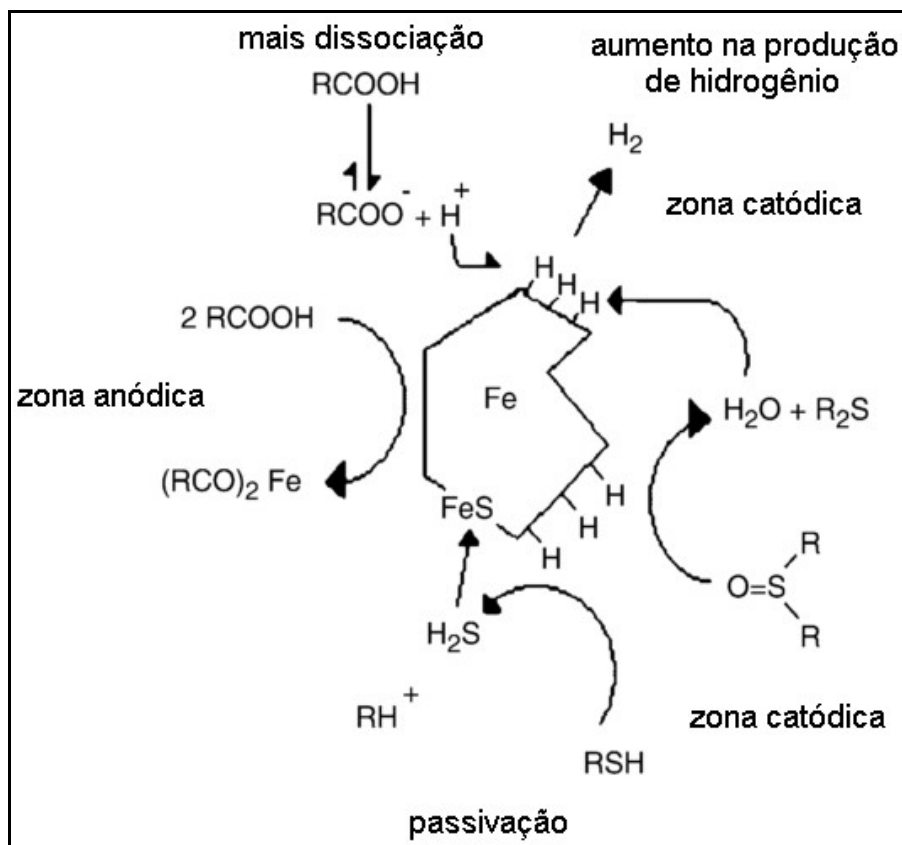
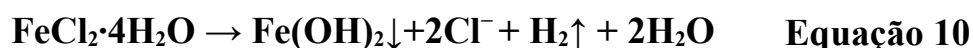
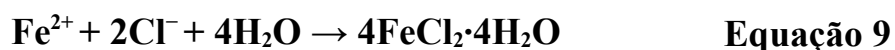


FIGURA 1.7: Provável mecanismo de ativação e/ou passivação no processo de corrosão naftênica [45].

Vários pesquisadores já estudaram a corrosão causada por ácido naftênicos contidos no petróleo [9][64]. No entanto, poucos destes estudos foram feitos em relação ao comportamento eletroquímico do aço carbono na presença de ácidos naftênicos. Deyab e col. [67] estudaram a corrosão do aço carbono em vários tipos de soluções de ácidos naftênicos através da técnica de voltametria cíclica e eles observaram que os processos que abrangem a dissolução anódica do ferro em solução de ácidos naftênicos são caracterizados pela ocorrência de um pico anódico bem definido, seguido por uma região passiva. A passivação pode estar relacionada com a formação e precipitação de película de óxido na superfície do aço. Eles verificaram também que um aumento na concentração de ácido naftênico resulta em um aumento na densidade de pico anódico de corrente e altera o seu potencial de pico para valores mais positivos. Em relação a taxa de corrosão do aço carbono, foi observado que ela depende dos tipos de ácidos naftênicos, sendo que ela

aumenta com o aumento na massa molar de ácido naftênicos.

No tipo de corrosão por pites o processo se dá preferencialmente em pequenas áreas, algumas vezes sujeitas a tensões ou outros processos térmicos ou mecânicos, localizados e aleatoriamente distribuídos na superfície metálica. As cavidades apresentam o fundo na forma angulosa e a profundidade maior que seu diâmetro. A corrosão alveolar, algumas vezes classificada como pite por alguns autores, também se processa na superfície metálica formando sulcos em forma de alvéolos, arredondados, sendo que neste caso a profundidade normalmente menor que o diâmetro. As principais espécies químicas responsáveis por esse tipo de corrosão são os halogênios (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) sendo que o Cl⁻ está quase sempre presente e é o principal agente que contribui para o processo corrosivo do ferro em meio aquoso, tanto no estágio de iniciação quanto de propagação do pite, de acordo com as seguintes equações:



A partir dessas equações podemos ver que o cloreto de ferro não participa efetivamente da reação e nem é consumido durante o processo corrosivo, no entanto ele desempenha um importante papel no transporte do produto de corrosão no meio agindo desta forma como agente catalizador.

1.3 - Técnicas eletroquímicas

Diversos métodos tem sido propostos para estudar e monitorar processos de corrosão: ensaios de perda de massa, análise de solução, detecção de corrente galvânica, medição de resistência elétrica e medidas eletroquímicas entre outras [27]. No entanto, as técnicas eletroquímicas podem fornecer mais informações, sendo que para sistemas de alta resistividade a espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS, [68–76] e ruído eletroquímico, RE, [72,77–81] tem sido utilizadas. Em relação à aplicação dessas duas técnicas para estudar

a corrosão de aço utilizando petróleo bruto como eletrólito, pouco se encontrou na literatura. Em um destes trabalhos, Mahjani e Neshati [81] utilizaram a EIE e a análise de RE para estimar a taxa de corrosão de aço carbono em óleo cru com 20 % de água, em temperatura ambiente e sob agitação de 0 a 2.000 rpm. Os ruídos de potencial e corrente foram da ordem de 10^{-3} V e 10^{-6} A, respectivamente. Eles utilizaram a transformada de Fourier para analisar os dados de ruído no domínio da frequência e observaram que os espectros de energia da corrente e potencial variavam em função da velocidade de agitação e do tempo de imersão, além de conseguirem correlações entre a taxa de corrosão obtidas por EIE em 3 mHz e os dados de RE.

A seguir serão feitas algumas considerações mais relevantes para o presente trabalho a cerca destas duas técnicas eletroquímicas.

1.3.1- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Em estudos de sistemas eletroquímicos com meios de baixa condutividade iônica, tal como o petróleo, técnicas de corrente contínua tornam-se inviáveis devido à alta contribuição da queda ôhmica na solução [82]. O efeito da queda ôhmica pode ser melhor compreendido através do esquema mostrado na Figura 1.8, onde se tem dois eletrodos de aço idênticos conectados por um fio de resistência nula e uma bateria é utilizada para gerar uma diferença de potencial E_a entre eles. O fluxo de corrente resultante irá alterar a magnitude do potencial inicial em um determinado valor através de cada dupla camada, de maneira que a soma final do valor seja igual a E_a . Se a resistência do eletrólito for nula, o potencial aplicado será constante através do eletrólito, Figura 1.8a. No caso onde o eletrólito oferece certa resistência à passagem de corrente, o potencial aplicado não será constante através dele, gerando uma queda gradativa de potencial, Figura 1.8b. Essa queda ôhmica é o produto da corrente I com a resistência do eletrólito, R_s .

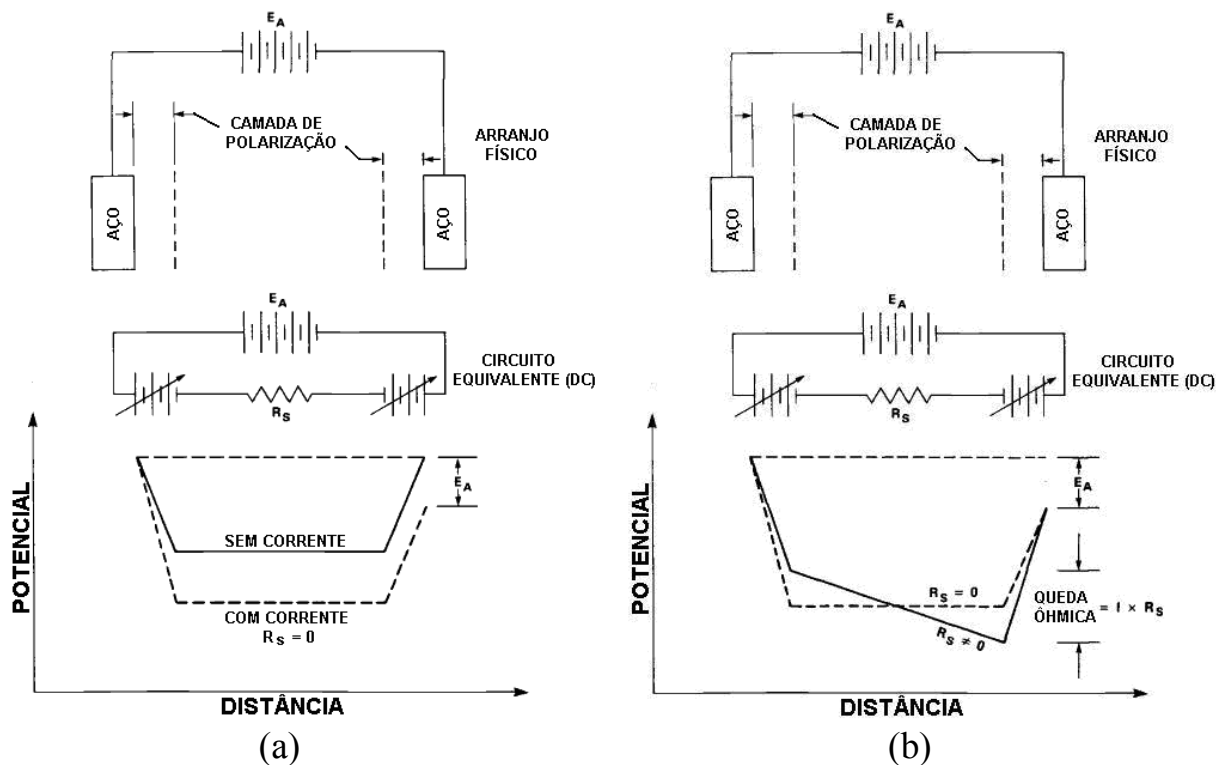


FIGURA 1.8: Distribuição de potencial em uma célula. No caso (a) não existe resistência do eletrólito, no caso (b) existe resistência do eletrólito.

Esse efeito se manifesta, por exemplo em curvas de polarização como uma curva que desvia da verdadeira polarização aplicada, Figura 1.9a, ou em curvas de ativação-passivação de um metal com perda de dados, Figura 1.9b.

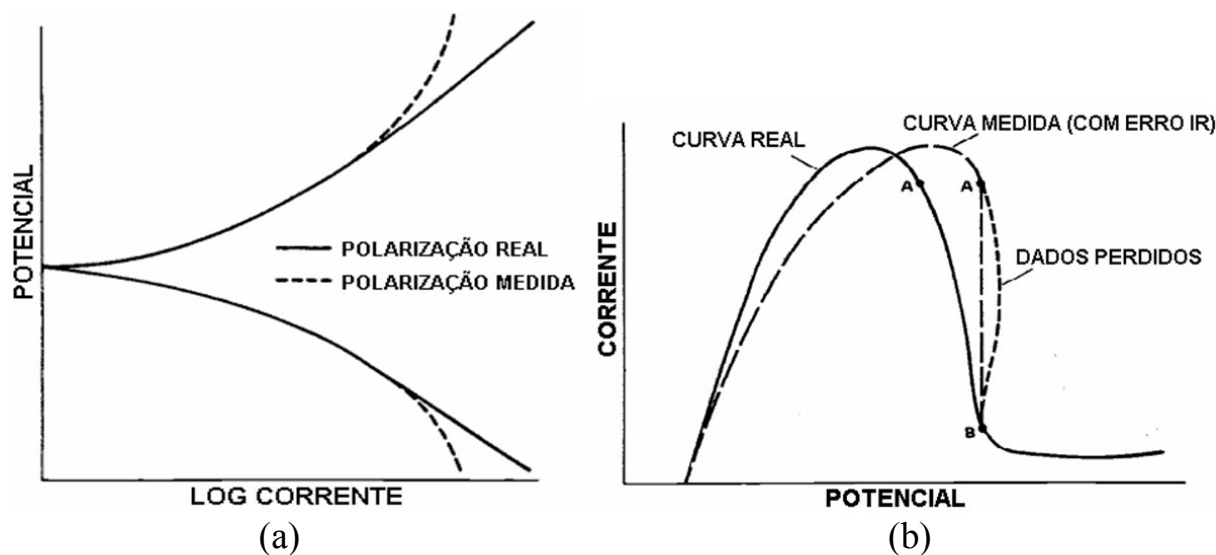


FIGURA 1.9: Efeitos do erro devido a queda ôhmica em curvas de polarização (a) e perda de dados em pico de dissolução ativa ou passivação (b).

Nestes casos onde a resistência da solução é significativa, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) torna-se uma das poucas técnicas eletroquímicas viáveis para compreender o comportamento do sistema. Esta técnica foi utilizada para analisar as propriedades eletroquímicas de lubrificantes e foram estabelecidas relações entre a composição química destes com os dados espectrais [73][76][71]. Observou-se uma forte influência da temperatura, potencial dc, geometria e espaçamento dos eletrodos no perfil do espectro. Esse tipo de sistema apresenta três regiões de frequência características: altas frequências relacionadas aos processos de relaxação que ocorrem no “bulk” da solução, médias frequências associadas ao processo de adsorção de espécies ativas na superfície do eletrodo e, em baixas frequências, os processos de difusão e de transferência de carga. Pela análise e modelagem desses processos foi possível propor um circuito equivalente que pode ser utilizado para a interpretação da variação do comportamento eletroquímico desse tipo de meio com as mudanças na composição química do sistema.

Também pela EIE é possível representar o sistema eletroquímico como um modelo eletrônico através de circuitos elétricos equivalentes, uma vez que a interface do eletrodo que está sofrendo uma reação eletroquímica contém combinações de resistores, capacitores e indutores. Através dos modelos propostos, é possível correlacionar propriedades físicas ou químicas com os elementos do circuito e extrair valores numéricos dos dados que podem ser representados graficamente.

Considerando a aplicação de uma voltagem sinusoidal na célula eletroquímica:

$$E = E_0 \sin \omega t \qquad \text{Equação 11}$$

onde E_0 é a amplitude máxima da voltagem aplicada, dada em V, e ω a frequência (rad.s^{-1}) de um circuito elétrico que contém combinações de resistências e capacitâncias. A resposta é uma corrente, dada por:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi)$$

Equação 12

onde ϕ é o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. O fator de proporção entre E e I é a impedância, Z. As impedâncias consistem em resistências, reatâncias (derivadas de elementos capacitivos) e indutâncias, que no caso de estudos eletroquímicos aparecem apenas para frequências muito elevadas (> 1 MHz).

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada através de um circuito elétrico equivalente, o qual deve conter, pelo menos, os seguintes componentes:

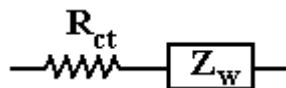
- Dupla camada: um condensador de capacidade C_d ;
- Impedância do processo faradaico Z_f ;
- Resistência não compensada, R_Ω , que é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

A impedância Z_f pode ser subdividida de dois modos equivalentes:

1 – Uma resistência R_s , proveniente da solução e processos de eletrodo, em série com uma pseudocapacitância C_s , proveniente do eletrodo de trabalho, de acordo com o esquema



2 – Uma resistência proveniente da transferência de carga R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas, a qual é denominada impedância de Warburg, Z_w :



Nos casos em que se têm reações cineticamente favorecidas $R_{ct} \rightarrow 0$ e Z_w predomina, e quando se têm reações desfavorecidas $R_{ct} \rightarrow \infty$ e R_{ct} predomina.

No caso de uma resistência pura, R, a lei de Ohm $E = IR$ conduz a

$$I = \frac{E_0}{R} \text{sen } \omega t \quad \text{Equação 13}$$

e $\phi = 0$, portanto não há diferença de fase entre potencial e corrente.

No caso de um capacitor puro, C, tem-se:

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad \text{Equação 14}$$

substituindo para dE/dt , pela equação 13 obtém-se:

$$I = \omega C E_0 \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Equação 15}$$

$$I = \frac{E_0}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Equação 16}$$

onde $X_c = (\omega C)^{-1}$ é a reatância (Ω) do sistema. Comparando as equações 15 e 16 observa-se um atraso de $\pi/2$ da corrente em relação ao potencial.

1.3.2- Ruído Eletroquímico

Levando em consideração que os processos corrosivos apresentam natureza randômica, é possível extrair informações sobre os fenômenos que ocorrem durante a corrosão, sem perturbar o sistema, a partir da análise das flutuações aleatórias do potencial ou corrente em função do tempo. Sendo assim, pode-se definir o ruído eletroquímico como flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário [83][84].

O ruído pode ser originário de vários fenômenos corrosivos e apresentar diferentes características, as quais estão relacionadas a cada tipo de mecanismo corrosivo que ocorre no meio, seja ele localizado ou generalizado. Alguns dos principais mecanismos que geram ruído eletroquímico são: nucleação e propagação de trincas por stress [85,86]; nucleação, crescimento e despreendimento de bolhas de hidrogênio [87]; formação e crescimento de filme passivo [88]; corrosão por clivagem [89]; nucleação, crescimento e propagação de pites [90,91]; corrosão microbológica [92] e corrosão uniforme [83][93].

Essa técnica tem sido bastante explorada para estudar processos corrosivos porque suas medidas podem ser feitas em circuito aberto, apresentando portanto resultados provenientes totalmente do processo natural, já que não existe nenhuma perturbação de corrente ou potencial extra sendo fornecida ao sistema [94]. Ela também é vantajosa principalmente para analisar processos de corrosão localizada, pois outras técnicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência à polarização apresentam certas dificuldades na interpretação dos resultados obtidos destes tipos de corrosão [83].

A técnica do ruído eletroquímico apresenta facilidade na obtenção dos dados e é uma técnica relativamente barata. Suas medidas podem ser feitas utilizando-se um voltímetro de alta impedância (maior que 10 GOhms), ligando-se o terminal positivo ao metal e o negativo a um eletrodo de referência, registrando-se então as variações nos potenciais do metal a ser analisado. Como as flutuações de potencial são de baixa amplitude, menores que 1 mV, e de baixa frequência, na maioria das vezes menor que 1 Hz, o voltímetro deve apresentar resolução em nível de microvolts. Quando também se deseja obter o ruído de corrente, é necessário a utilização de um amperímetro de resistência nula e de alta resolução que é ligado em dois eletrodos de trabalho eletroquimicamente similares, os quais serão estudados. Hoje em dia também é fácil encontrar no mercado diversas marcas de potenciostatos/galvanostatos que oferecem módulos operacionais preparados para realizar este tipo de medida.

O arranjo para realizar as medidas experimentais de ruído mais comumente utilizado é o apresentado no esquema da Figura 1.10. Neste sistema a diferença no ruído de potencial randômico entre dois eletrodos de trabalho idênticos funciona como um sinal interno onde uma pequena diferença de tensão momentânea gerada entre os eletrodos produz um ruído de corrente, ou seja, o ruído de corrente é impulsionado pela diferença do ruído de potencial randômico [95]. Neste caso pode-se considerar que a pequena polarização gerada ocorre na região linear, uma vez que os dois eletrodos são do mesmo material imersos no mesmo meio e supondo-se que devam ter potenciais de corrosão idênticos.

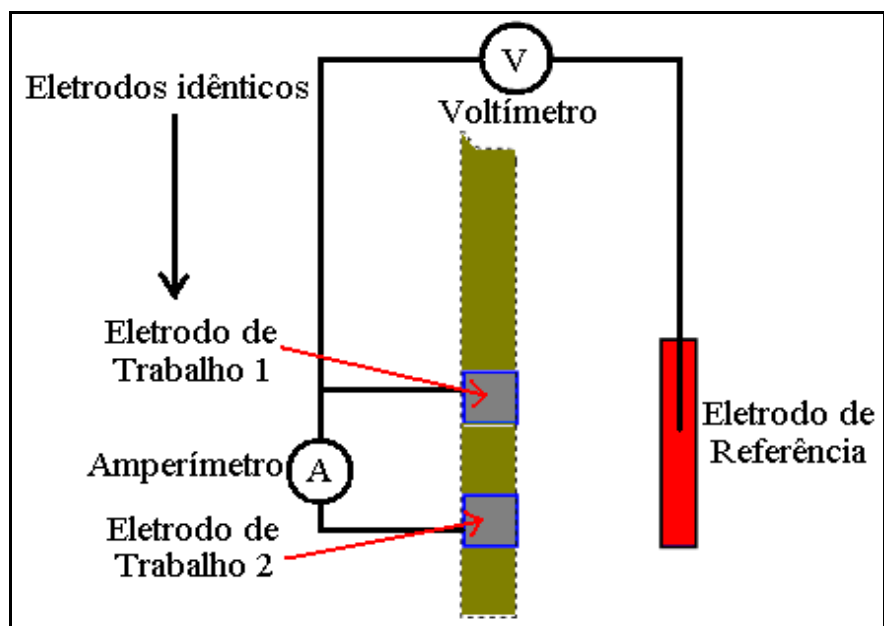


FIGURA 1.10: Esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico.

Os dados das medidas obtidos podem ser apresentados como curvas de potencial ou corrente em função do tempo (registros temporais das oscilações) ou em função da frequência (densidades espectrais de potência). Exemplos de curvas de ruído de potencial e corrente obtidas em função do tempo são apresentadas na Figura 1.11, a qual mostra o processo inicial de corrosão de aço em meio de salmoura [79]. Na curva de corrente é possível observar os transientes relacionados aos processos que ocorrem durante o rompimento e formação do filme passivo em uma corrosão por pites.

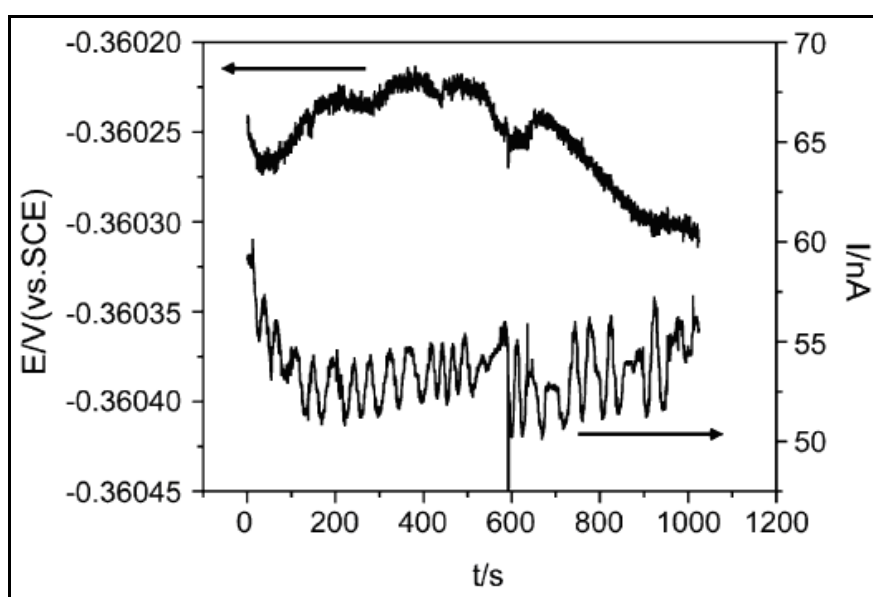


FIGURA 1.11: Exemplo de curva típica de ruído eletroquímico durante processo de corrosão por pite [79].

A partir dos dados obtidos em função do tempo é possível obter um dado estatístico do ruído que é a resistência ao ruído (R_n), e que é obtida pela razão entre o desvio padrão do ruído de potencial (σV) e o desvio padrão do ruído da corrente (σI). O valor do R_n está associado à taxa de corrosão, sendo que enquanto maior a resistência ao ruído menos o metal está sendo corroído. Os valores de σI refletem a magnitude da flutuação da corrente no sistema, e ela pode, portanto ser utilizada para estimar a atividade de corrosão.

Como na maioria dos casos a intensidade de ruído é alta, torna-se difícil a interpretação do processo apenas através das curvas temporais de oscilações. Nesse caso é importante a utilização de ferramentas matemáticas para análise dos dados. Um método bastante utilizado para analisar os dados de ruído tem sido a transformada direta de Fourier, a qual considera o ruído como resultado de um fenômeno estacionário. Uma vez transformados os dados obtidos em função da frequência, representa-se o espectro gerado em densidade espectral de energia traçado como $\log[\text{PSD}(\text{A}^2/\text{Hz} \text{ ou } \text{V}^2/\text{Hz})]$ em função de $\log[\text{frequência}(\text{Hz})]$. Uma desvantagem desse método é que ele analisa o sinal apenas pela média dos principais pontos obtidos durante a medida, desconsiderando os demais, além de partir do princípio que o fenômeno em questão é estacionário, sendo isso falso. Recentemente uma nova ferramenta matemática chamada de transformada de ondaletas tem sido proposta para analisar dados de ruído, como forma de superar as limitações da transformada de Fourier e outros tipos de análises utilizados [96][97][98].

1.4 - Técnicas matemáticas

1.4.1- Transformada de ondaletas

A Transformada de Ondaletas, TO, é uma poderosa técnica de processamento de dados que pode ser utilizada em sinais não estacionários, com o propósito de extrair informações relevantes a cerca das variações em

frequência, assim como também é capaz de detectar estruturas localizadas no espaço-tempo. Para uma descrição mais detalhada dos fundamentos da TO e de suas propriedades, existem diversos livros disponíveis na literatura que tratam do assunto [99–106], sendo que na presente tese apenas uma breve descrição será fornecida.

Na tradicional análise de Fourier os coeficientes são obtidos através da correlação do sinal em estudo com ondas senoidais. No entanto, sabe-se que estas ondas são autovetores de operadores lineares invariantes no tempo tornando o uso da transformada de Fourier mais adequada para sinais estacionários, sendo que para estudar fenômenos transitórios este tipo de transformada se torna uma ferramenta relativamente pesada [104]. Além disso, apenas o conteúdo de frequência do sinal é fornecido mas não as informações sobre quando estas frequências foram emitidas. Em uma modificação deste método, a transformada janelada de Fourier, o sinal é dividido em segmentos e, em seguida, uma transformada de Fourier é executada em cada segmento através de uma função de janela, a qual limita o espaço de tempo de ambos os segmentos do sinal e das funções base. Desse modo, cada segmento do sinal pode ser comparado com uma série de funções oscilantes de diferentes frequências obtidas através da aplicação da janela para funções seno e cosseno infinitas. Uma vez que um segmento é analisado, o estudo dos seguintes segmentos dá uma apreciação da evolução do tempo de cada componente de frequência contida no sinal. A desvantagem deste método é que quanto menor for o intervalo de tempo da janela, as informações sobre os componentes de baixa frequência do sinal são perdidas.

A análise por ondaletas é uma ferramenta matemática relativamente nova que pode ser usada com uma alternativa à análise de Fourier, e que tem sido bastante utilizada recentemente para analisar sinais de ruído eletroquímico provenientes de processos corrosivos [79,91,96–98,107–111]. Dois tipos de transformações foram desenvolvidas: a transformada de ondaletas contínua e a

discreta. No entanto, a maioria dos trabalhos na área de corrosão utilizam a transformada de ondaletas ortogonal, a qual é um tipo de transformada discreta. A seguir serão feitas algumas considerações teóricas para esse tipo particular de transformada de ondaleta.

Considerando os dados em função do tempo, x_n ($n = 1, 2, \dots, N; \in R$), que representam uma base cartesiana, na transformada de ondaletas discreta, assim como na análise de Fourier janelada, pode-se representar x_n utilizando funções oscilantes finitas como base. Deste modo, a partir da combinação linear das funções base $\Phi_{j,n}$ e $\psi_{j,n}$ pode-se representar o sinal x_n da seguinte forma:

$$x_n(t) = \sum_k s_{J,k} \phi_{J,k}(t) + \sum_k d_{J,k} \psi_{J,k}(t) + \sum_k d_{J-1,k} \psi_{J-1,k}(t) + \dots + \sum_k d_{1,k} \phi_{1,k}(t) \quad \text{Equação 17}$$

onde $s_{J,k}$, $d_{J,k}, \dots, d_{1,k}$ são denominados de coeficientes de ondaleta; J é um número natural pequeno que depende principalmente de N e da função base; e k varia de 1 ao número de coeficientes no componente especificado.

As funções base são geradas a partir de duas funções denominadas ondaleta pai, $\Phi(t)$, e ondaleta mãe, $\psi(t)$, através da translação no tempo e dilatação na escala:

$$\phi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \phi(2^{-j}t - k) = 2^{-j/2} \phi\left(\frac{t - 2^j k}{2^j}\right) \quad \text{Equação 18}$$

$$\psi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \psi(2^{-j}t - k) = 2^{-j/2} \psi\left(\frac{t - 2^j k}{2^j}\right) \quad \text{Equação 19}$$

onde $k = 1, 2, \dots, N/2^j$ e $j = 1, 2, \dots, J$. Pode-se observar pelas equações 18 e 19 que 2^j age como fator escalonante (relacionado à frequência) e $2^j k$ como parâmetro de translação (relacionado à posição).

Os valores dos coeficientes da equação 17 podem ser calculados a partir das áreas sob a curva resultante da multiplicação do sinal pelo conjugado

da função base correspondente:

$$s_{j,k} = \int x(t) \phi_{j,k}^*(t) dt \quad \text{Equação 20}$$

$$d_{j,k} = \int x(t) \psi_{j,k}^*(t) dt \quad \text{Equação 21}$$

onde $\Phi_{j,k}^*$ e $\psi_{j,k}^*$ são o conjugado complexo de $\Phi_{j,k}$ e $\psi_{j,k}$, respectivamente. Portanto, o coeficiente mede a correlação entre a ondaleta (com seus altos e baixos) e o correspondente segmento do sinal analisado. Por compressão e expansão das ondaletas, o sinal pode ser estudado em diferentes resoluções e escalas [97].

Fazer uma transformação por ondaleta ortogonal, matematicamente falando, é o mesmo que multiplicar o sinal original, $x_n(t)$, por uma matriz ortogonal W :

$$w = Wx_n(t) \quad \text{Equação 22}$$

onde w é um vetor contendo todos os coeficientes da ondaleta. Na prática esse tipo de transformada é calculada pelo algoritmo da transformada rápida de ondaletas, TRO, a qual apresenta o esquema de funcionamento mostrado na Figura 1.12 [98]. Neste esquema o sinal original passa por três operações: filtragem de baixas frequências (filtro passa-baixas), filtragem de altas frequências (filtro passa-altas) e um "down-sampling" (o qual consiste em apagar um de cada dois coeficientes consecutivos filtrados), representadas no esquema, respectivamente, como L, H e $\downarrow 2$.

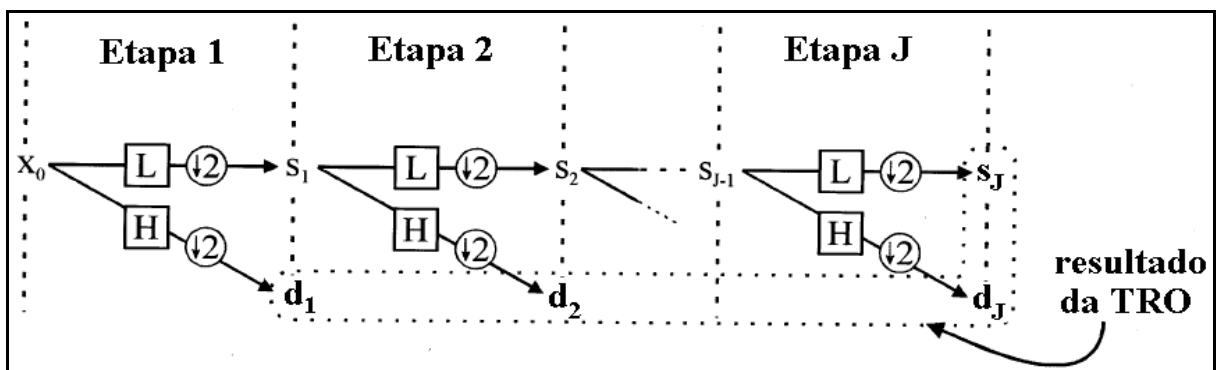


FIGURA 1.12: Esquema do funcionamento da transformada rápida de ondaletas.

Deste modo, na primeira etapa deste algoritmo, o sinal $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ é decomposto em dois conjuntos de coeficientes:

i) um conjunto de coeficientes de aproximação, $s_1 = (s_{1,1}, s_{1,2}, \dots, s_{1,N/2})$, que contém a informação sobre a tendência geral do sinal;

ii) um conjunto de coeficiente de detalhe, $d_1 = (d_{1,1}, d_{1,2}, \dots, d_{1,N/2})$, que contém a informação sobre as flutuações locais no sinal.

No final da primeira etapa do algoritmo os coeficientes de detalhe, d_1 , são salvos, e são eles que vão codificar a informação referente às características de altas frequências contidas no sinal. A análise prossegue pela aplicação de filtros passa-alta e passa-baixa no conjunto de coeficientes de aproximação, s_1 . Este procedimento produz dois novos conjuntos de coeficientes (d_2, s_2) , de maneira semelhante à primeira etapa (d_1, s_1) . O processo é repetido sucessivamente J vezes, até o sinal original torna-se decomposto em um número de conjuntos de coeficiente de ondaletas: $d_1 = (d_{1,1}, d_{1,2}, \dots, d_{1,N/2})$, $d_2 = (d_{2,1}, d_{2,2}, \dots, d_{2,N/4}) \dots d_J = (d_{J,1}, d_{J,2}, \dots, d_{J,N/2^J})$, $s_J = (s_{J,1}, s_{J,2}, \dots, s_{J,N/2^J})$. Cada conjunto de coeficientes d_1, d_2, \dots, d_J e s_J são chamados de cristais. Uma vez que a operação "down-sampling" é aplicada em cada etapa, o resultado cristal resultante s_j contém metade do número de dados que na etapa anterior. Isto significa que o sinal é sucessivamente analisado na metade da resolução anterior, e o algoritmo da transformada rápida de ondaletas é capaz de fornecer uma descrição do sinal original em várias escalas de tempo ou resoluções.

1.4.2- Quimiometria

A quimiometria, de maneira geral, é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química de maneira a ajudar melhor no planejamento dos experimentos e também na análise dos dados obtidos dos mesmos. Com a sofisticação crescente das técnicas instrumentais,

impulsionada pelo uso cada vez mais frequente de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, torna-se necessário o tratamento de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de correlacionar os sinais obtidos, tal como intensidades, com os resultados desejados, como por exemplo concentrações.

Em casos de pesquisa onde os recursos financeiros e laboratoriais são limitados uma reflexão deve ser realizada no início de cada pesquisa científica para definir adequadamente as condições experimentais que permitam a aquisição de resultados confiáveis, uma vez que a otimização de parâmetros experimentais de relevância é considerada como uma das etapas mais críticas do trabalho científico, principalmente daqueles que tem como objetivo o desenvolvimento de processos tecnológicos aplicáveis em larga escala [112].

Comumente, realiza-se a otimização de variáveis experimentais por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez (processo univariado), o qual apresenta desvantagens tais como um maior tempo gasto para otimização e a impossibilidade de se avaliar as interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo, o que pode resultar numa otimização experimental de baixa eficiência, ou seja, sem o estabelecimento de ótimos verdadeiros, os quais podem ser atingidos com o emprego de sistemas multivariados [113].

Quando falamos em planejar experimentos, estamos falando em definir uma sequência de obtenção de dados experimentais a fim de atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial costuma ser o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência no sistema, de modo que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas durante o rodízio de experimentos [114].

Dentre as diversas vantagens da utilização do planejamento fatorial, podem-se destacar as seguintes:

- redução do número de ensaios sem perdas da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Este tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e b o número de níveis escolhidos [115]. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta. Deste modo, se em um planejamento forem escolhidos 2 níveis diferentes para 3 fatores (2^3), então o número de experimentos diferentes a serem realizados será 8.

Embora os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são mais comuns, e que mesmo sendo praticamente impossível fazer uma exploração completa de uma grande região no espaço das variáveis (>4), estes ainda se mostram vantajosos para um número reduzido de níveis, pois permitem verificar tendências importantes do sistema em estudo para a realização de posteriores investigações [115]. Neste tipo de planejamento fatorial, no qual os níveis são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), é fácil esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento e também determinar, por meio

de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema [113].

Os efeitos calculados podem ser explicados como contrastes geométricos [114]. Para interpretar de maneira fácil o efeito destas variáveis pode-se traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis. A representação das respostas obtidas em um planejamento fatorial 2^3 pode ser feita usando uma representação na forma de cubo, como mostra a Figura 1.13, onde cada uma das 8 respostas ocupa uma posição no vértice do cubo é o valor médio da resposta de cada eletrodo.

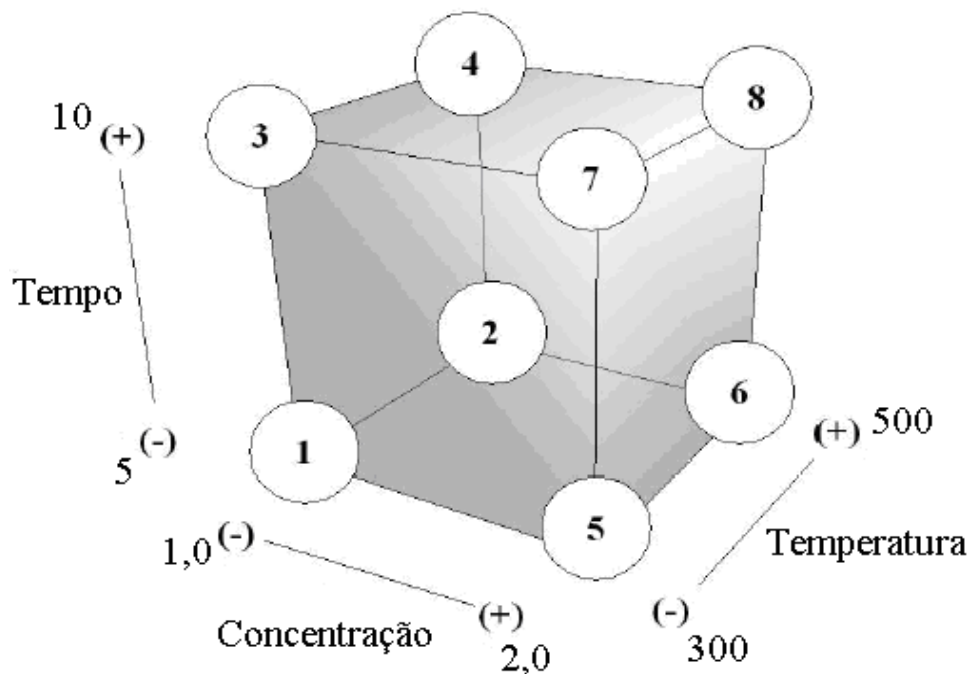


FIGURA 1.13: Representação esquemática das posições ocupadas pelos 8 valores médios de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2^3 .

Para interpretar estes resultados, a Figura 1.14 mostra que todos os valores que estão em níveis inferiores e superiores são paralelos um ao outro e perpendiculares à respectiva variável a ser estudada. Os outros dois efeitos principais também são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

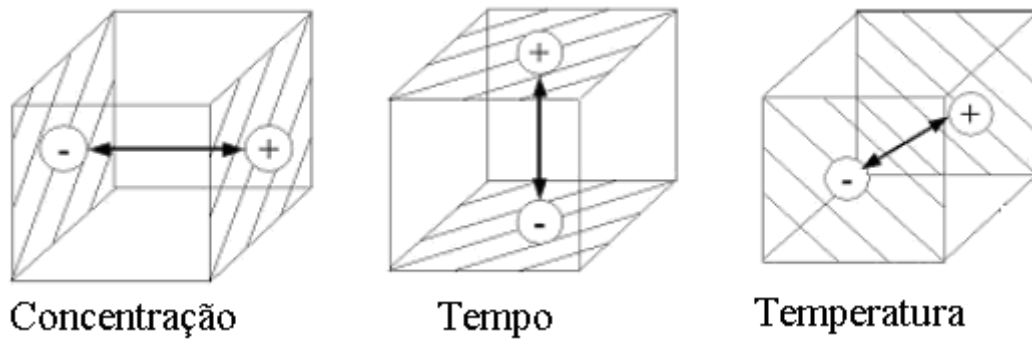


FIGURA 1.14: Interpretação geométrica dos efeitos principais no planejamento 2^3 .

As interações dos fatores, por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação, como mostra a Figura 1.15.

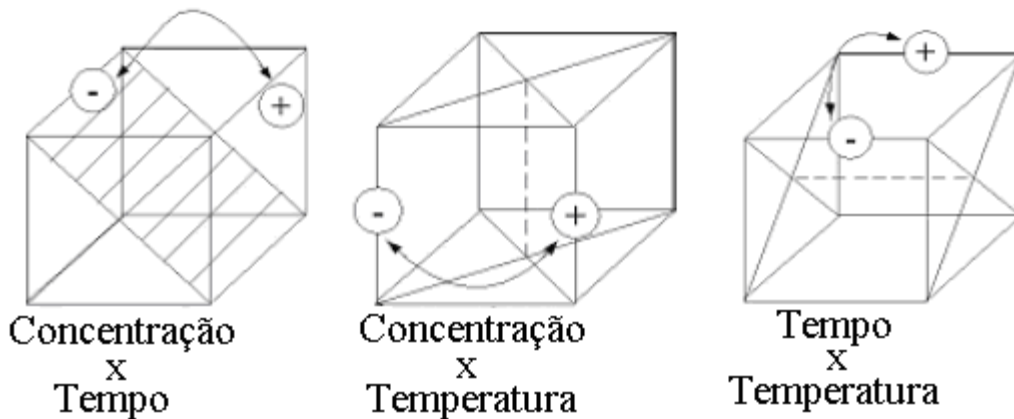


FIGURA 1.15: Interpretação geométrica dos efeitos de interação no planejamento 2^3 .

No campo da corrosão comumente são estudados sistemas complexos e vários fatores de cada ao mesmo tempo são utilizados, como por exemplo a acidez do meio, a concentração de uma substância química, espessura de filmes, tipo de revestimento, entre outras que estão relacionadas a diferentes tipos de resposta, tais como: impedância, erosão, textura, variação de uma propriedade mecânica, etc. Deste modo a aplicação de um planejamento experimental, especialmente na fase de triagem pode ser uma boa opção para encontrarmos correlações matemáticas entre os parâmetros escolhidos e/ou os parâmetros mais importantes a fim de estudá-los melhor com a o auxílio de outros experimentos adicionais [116].

1.5 - Objetivos

Devido a pouca quantidade de trabalhos encontrados na literatura que estão direcionados ao estudo da corrosão de aço em contato direto com petróleo bruto e à importância do tema, o presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar a corrosão de aço AISI 1020, o qual possui composição química similar ao aço da maioria dos oleodutos, em meio de petróleo. Foi levado em conta a presença dos principais agentes corrosivos comumente encontrados nos petróleos brasileiros: água do mar, ácidos naftênicos e sulfetos. As investigações da corrosão do aço em petróleo 17 °API contendo diferentes quantidades destas espécies foram feitas através das seguintes etapas:

- Verificar a agressividade do petróleo contendo diferentes quantidades de ácido orgânico sobre o aço, utilizando ensaios de perda de massa e micrografia óptica;
- Estudar a influência da quantidade de água do mar emulsionada em petróleo no tipo e na taxa de corrosão do aço, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e micrografia óptica;
- Verificar a contribuição dos diferentes tipos de corrosão que ocorrem no aço imerso em diferentes composições de petróleo, utilizando a técnica de ruído eletroquímico e análise de ondaletas;
- Verificar a variação na morfologia gerada pelo ataque e a taxa de corrosão no aço causado pelo extrato aquoso de petróleo, utilizando técnicas eletroquímicas e ópticas.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo são apresentados os reagentes, soluções, equipamentos, células eletroquímicas e eletrodos utilizados para a realização das diferentes etapas deste trabalho. Também serão descritas de maneira breve as diferentes metodologias utilizadas para a realização dos experimentos.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes, misturas e soluções

Para a revelação metalográfica foi utilizada solução Nital 2% (2 mL de HNO₃ em 98 mL e Etanol) e água deionizada + etanol (1:1) para a limpeza.

O petróleo simulado foi feito com os seguintes produtos: Éter de petróleo (Synth); Gasolina comum, da qual foi removido o álcool anidro; Querosene (Luksnova); Óleo diesel; Betume sólido triturado.

Os ensaios de perda de massa foram feitos utilizando-se petróleo simulado + ácido acético glacial (Synth). Para a limpeza foi utilizada uma mistura de gasolina pura + tolueno (1:1).

A amostra de petróleo real utilizado é de origem brasileira, proveniente da Bacia de Campos e apresenta as características da Tabela 2.1:

TABELA 2.1: Características do petróleo utilizado neste trabalho.

ENSAIO	TÉCNICA	PROCEDIMENTO	RESULTADO	UNIDADE
Água Livre	Decantação	Interno POP-LP-001	0,14	% v/v
BSW (emulsão – óleo)	Centrifugação	ASTM D 4007-02	0,37	% v/v
BSW Total	Calculado	Soma (água livre + BSW)	0,51	% v/v
Densidade do óleo a 20/4 °C	Densitometria	ASTM D 1298	0,9493	g/cm ³
Grau API a 60 °F	Densitometria	Calculado	17,0	-
Sal no óleo	Potenciometria	ASTM D 6470-99	945,5322	mg/L
Índice de Acidez Total	Potenciometria	ASTM D 664-06	3,2470	mgKOH/g
Viscosidade Cinemática a 20 °C	Viscosimetria	Calculado	3122	cSt
Viscosidade Cinemática a 40 °C	Viscosimetria	Calculado	557,9	cSt
Viscosidade Cinemática a 50 °C	Viscosimetria	ASTM D 7042	280,9	cSt
Viscosidade Cinemática a 60 °C	Viscosimetria	ASTM D 7042	154,9	cSt

A composição da água do mar simulada, utilizada para preparar emulsões água/petróleo, é dada na Tabela 2.2:

TABELA 2.2: Composição da água do mar simulada. Elaboração para 1 l [117].

Ordem de adição do reagente	Reagente	Quantidade
1	NaF	3,0 mg
2	SrCl₂.6H₂O	20,0 mg
3	H₃BO₃	30,0 mg
4	Na₂SO₄	4.000 mg
5	CaCl₂	1.113 mg
6	MgCl₂.6H₂O	10.780 mg
7	KBr	100 mg
8	KCl	700 mg
9	NaSiO₃.9H₂O	20,0 mg
10	Na₂EDTA	0,89 mg
11	NaCl	23.500 mg
12	NaHCO₃	200 mg

Emulsões com diferentes quantidades de água adicionadas (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % (v/v)) foram feitas a partir da adição de água do mar simulada ao petróleo sob agitação constante e a 40 °C.

Para a preparação das amostras de petróleo utilizadas durante as medidas de ruído eletroquímico, foram usados sulfeto de sódio (Synth) e ácido naftênico (Aldrich).

2.2 - Equipamentos

Todas imagens micrográficas apresentadas neste trabalho foram obtidas através de um Microscópio Triocular Metalográfico Invertido (Opton-TNM-07T-PL) interfaciado a um microcomputador (Figura 2.1) com o programa Scope Photo. Este tipo de microscópio possui baixa distancia focal, permitindo apenas a observação de superfícies planas e polidas.



FIGURA 2.1: Microscópio óptico invertido com sistema digital de captura e processamento de imagem fotografadas ou filmadas.

O processo de lixamento e polimento das amostras e eletrodos foi realizado em uma politriz (Arotec, APL-4).

Para preparação dos corpos de prova e eletrodos foi utilizada resina de poliéster (Massa Fix[®]) + catalizador à base de H₂O₂.

Para o tratamento térmico das amostras de aço utilizou-se um forno do tipo tubular (EDGCON-5P) com injeção de gás inerte.

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato-galvanostato da marca AUTOLAB.

Utilizou-se um banho de areia termostaticado durante as medidas de ruído eletroquímico.

2.3 - Materiais

O aço AISI 1020 usado em todas etapas deste trabalho apresenta a composição dada na Tabela 2.3, a qual foi determinada pelas técnicas de absorção atômica e combustão direta. No entanto, antes da utilização nos ensaios de corrosão, foi feito um tratamento térmico deste aço a 900 °C em um

forno tubular com atmosfera de gás inerte durante 60 minutos, seguindo-se de resfriamento ao ar da amostra para aliviar as tensões mecânicas e homogeneizar o tamanho dos grãos [22].

TABELA 2.3: Composição do aço carbono AISI 1020 utilizado neste trabalho.

Constituinte	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Zn
% (m/m)	0,0005	0,186	0,022	0,017	99,111	0,509	0,002	0,013	0,003	0,030	0,106	<0,0005

Para realização das medidas eletroquímicas deste trabalho foi necessária a utilização de três tipos de células eletroquímicas:

Célula 1: Para as medidas de impedância eletroquímica feitas em petróleo utilizou-se uma célula de Teflon[®], Figura 2.2. Esta é composta de eletrodo de trabalho, ET, e eletrodo auxiliar, EA, o qual é conectado em curto-circuito com o eletrodo de referência, ER, no potenciostato, além de um termômetro (°C).

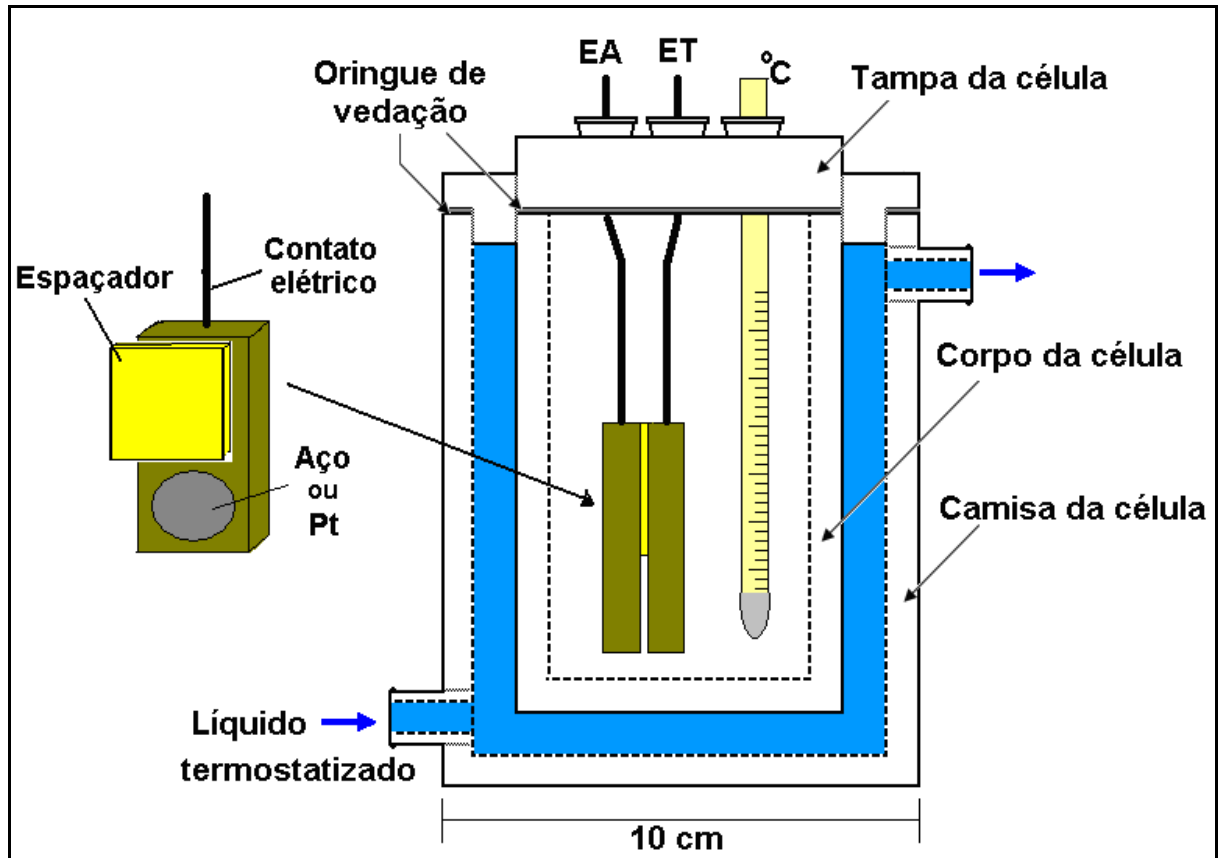


FIGURA 2.2: Célula eletroquímica de Teflon[®] usada nas medidas de EIE.

Como ET utilizou-se o aço AISI 1020 após tratamento térmico embutidos em resina poliéster, conforme mostrado na figura 2.2, mantendo-se apenas a superfície do aço exposta com área de 1 cm^2 na maioria dos casos. Após a cura da resina por 24 horas, as amostras foram lixadas em politriz com as lixas 120, 240, 400, 600 e 1200 sob fluxo de água. Como EA foi utilizado um eletrodo de platina desenvolvido por Freitas e col. [118], em forma de placa de $1,0 \text{ cm}^2$ embutido em resina de poliéster do mesmo modo como foi feito com o ET. Uma vez que o fluxo de corrente elétrica que passa através do EA é muito baixo, devido a alta resistividade do petróleo, utilizou-se este eletrodo também como eletrodo de pseudo-referência (ER) [119]. A distância entre o ET e o EA foi controlada através de um espaçador de teflon disposto conforme a figura 2.2, sendo que o conjunto ET/espaçador/EA foi mantido unido por fita de teflon.

Célula 2: As medidas de ruído eletroquímico foram feitas em células eletroquímicas adaptadas a partir de frascos, conforme a Figura 2.3. Este tipo de célula é composta de ET e ER. Foi necessário manter dois eletrodos idênticos (ET_1 e ET_2) de aço AISI 1020 embutidos lado a lado na resina.

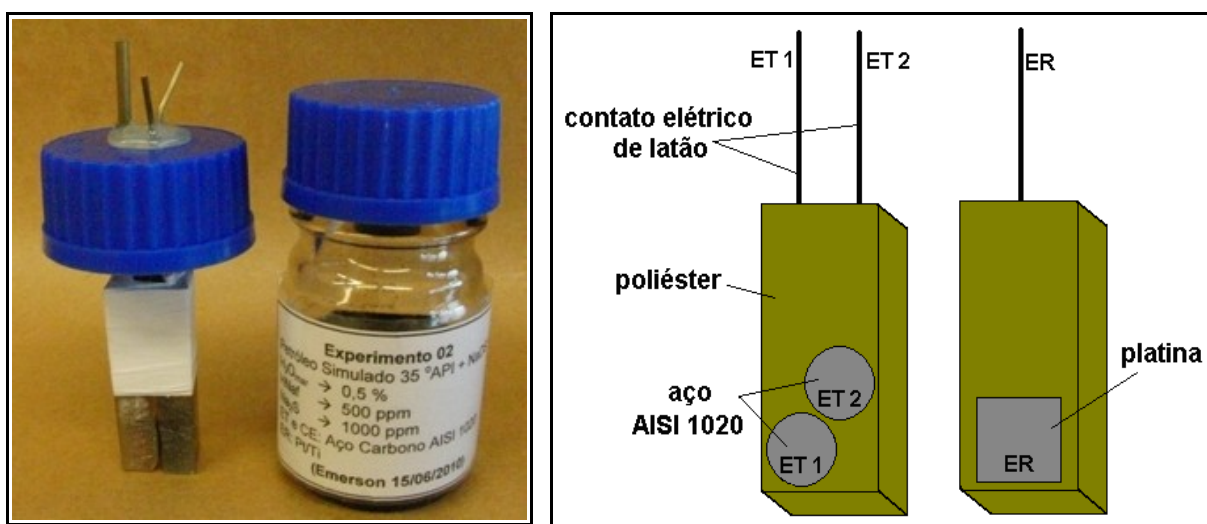


FIGURA 2.3: Frascos utilizados como células eletroquímicas, eletrodos de trabalho (ET) e referência (ER) usados nas medidas de ruído eletroquímico.

Célula 3: A célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada na medida de corrosão acelerada (curvas de polarização) foi adaptada ao microscópio óptico conforme o esquema da Figura 2.4. O ET foi o aço embutido em um tubo de vidro conforme mostra o detalhe na figura. Foi efetuado um polimento extra dos eletrodos com pasta de diamante 0,25 μm de granulometria. Como ER foi utilizado um fio de Pt enrolado em espiral e como EA utilizou-se Ag/AgCl.

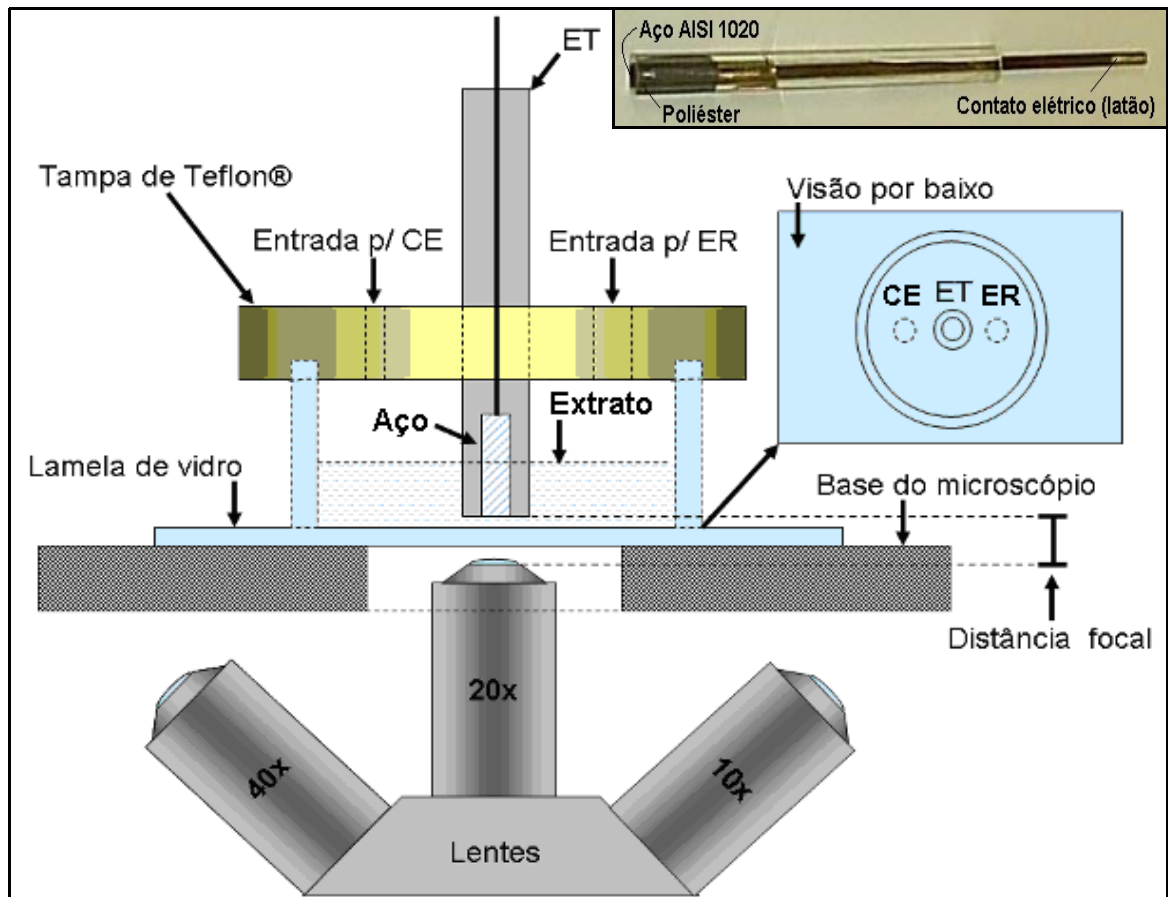


FIGURA 2.4: Esquema de disposição da célula eletroquímica no microscópio óptico metalográfico para medidas eletroquímicas *in-situ* [53].

2.4 - Metodologias

2.4.1- Metalografia do aço AISI 1020 utilizado

Para a realização deste tipo de análise, utilizou-se o microscópio mostrado na figura 2.1. O plano de interesse da amostra foi cortado, lixado, polido e atacado com um reagente químico específico, revelando as interfaces entre os microconstituintes da amostra [120]. Após cortadas, as amostras de aço

foram embutidas em resina de poliéster como apresentado na Figura 2.5.



FIGURA 2.5: Corpo de prova de aço AISI 1020 embutido em resina.

Para o lixamento utilizou-se lixas d'água (lixas 120, 240, 400, 600, 1200). Para o polimento utilizou-se panos do tipo flanela, colados aos discos rotativos, sobre as quais foram depositadas pequenas quantidades de abrasivos a base de pasta de diamante com granulometrias de 1 e 0,25 μm . Durante o polimento utilizou-se óleo mineral para refrigeração. Após o polimento os corpos de prova foram limpos em ultra-som durante 3 minutos imersos em solução de etanol e água destilada, 1:1.

O ataque químico para análise metalográfica foi feito por imersão do corpo de prova durante um período de 20 segundos em solução Nital, e após limpo em de água + etanol (1:1) este foi analisado no microscópio óptico. O procedimento de análise metalográfica foi realizado para o aço conforme recebido e após o tratamento térmico.

2.4.2- Preparação de petróleo simulado

Com o intuito de estabelecer as melhores condições experimentais para os estudos eletroquímicos, tal como disposição dos eletrodos, tipo do eletrodo de referência, solubilidade de espécies corrosivas (ácidos orgânicos, sais e gás sulfídrico) entre outras, foram preparadas amostras de petróleo simulado. A escolha do °API foi feita através da avaliação da composição média de 19 tipos de petróleos brasileiros apresentados pela Agência Nacional de Petróleo no ano de 2002. Para o petróleo 25 °API, a fração de destilados foi de: 27 % de destilado leve, 22 % de destilado médio e 52 % de destilado pesado.

Levando em consideração estes valores, foram preparados os

petróleos simulados utilizando-se alguns de seus derivados que se encontram dentro de cada faixa de destilação (leve, médio e pesado). Estes foram misturados em um béquer, sob agitação e em temperatura ambiente, na seguinte sequência: 1º) óleo diesel, 2º) querosene, 3º) gasolina, 4º) éter de petróleo, 5º) asfalto sólido triturado em pequenos fragmentos. Após a adição de todos os componentes, manteve-se o béquer tampado e sob agitação por 24 horas. Estes foram armazenados em recipientes de vidro fechados e sob refrigeração (≈ 10 °C) até a realização dos ensaios.

2.4.3- Preparação do extrato aquoso do petróleo

A partir de 250 mL de amostra de petróleo sob agitação constante em um béquer, e aquecido a 80 °C, considerada temperatura ótima para a decantação [23], observou-se a separação da fase aquosa para o fundo do béquer. Após 10 minutos nesta temperatura, coletou-se a fase aquosa com o auxílio de uma pipeta de pasteur, e a fase de petróleo foi submetida a um processo de centrifugação, a fim de separar completamente o restante de água. O extrato aquoso obtido nessas duas etapas foi então filtrado com um microfiltro de poros com diâmetros de $\sim 0,22$ μm , afim de remover pequenos particulados, e então foi utilizado para as medidas ópticas *in-situ* durante o processo de corrosão acelerado por curvas de polarização. O extrato obtido apresentou pH = 5,7.

2.4.4- Monitoramento de corrosão por perda de massa e imagens

Pequenos “botões” do aço AISI 1020 de 0,5 cm de altura e área de seção transversal de ~ 1 cm^2 foram lixados e polidos com pasta de diamante 0,25 μm , marcados no centro com um estilete para possibilitar captura de micrografias sempre na mesma região, limpas em ultrassom com solução de de etanol e água destilada (1:1), secas em papel toalha, pesadas com precisão de 0,1 mg e então obteve-se micrografias das regiões demarcadas.

Foram preparados cinco meios de estudo em petróleo simulado 25 °API: o petróleo simulado puro e com adição de ácido acético nas concentrações

de 100, 1000, 5000 e 15000 ppm. As amostras de aço foram então mergulhadas cada uma em um meio diferente, contidos em frascos tampados e com volume de 25 mL. Esses frascos foram guardados em armário, ou seja, considera-se que a temperatura média do estudo seja próxima de 25 °C.

As amostras de aço ficaram imersas nos meios de petróleo durante um período de 6 meses, sendo que periodicamente elas eram retiradas, limpas no ultra-som em uma mistura de tolueno e gasolina (1:1) por 10 minutos, a seguir foram limpas de acordo com a norma ASTM G1-90 [121] e então pesadas e micrografadas sempre na mesma região marcada inicialmente.

2.4.5- Medidas de impedância eletroquímica

Para as medidas de impedância eletroquímica utilizou-se a célula eletroquímica apresentada na figura 2.2. O equipamento utilizado para as medidas de impedância foi um potenciostato/galvanostato Autolab-PGSTAT 20 controlado pelo programa FRA (*Frequency Response Analyzer System*) que permite aquisição e tratamento dos dados. As conexões elétricas foram feitas conforme o esquema da Figura 2.6. O intervalo de frequência foi de 50 kHz a 1 mHz distribuído logaritmicamente em 10 pontos por década, com amplitude de 350 mV a partir do potencial de circuito aberto da célula. Além do FRA também foi utilizado o programa ZView 3.1 para o tratamento dos dados de impedância.

Devido a necessidade de investigar determinados processos eletroquímicos, conforme será discutido em seção posterior, foi preciso realizar algumas variações experimentais durante as medidas de impedância. Em uma delas foram feitos testes com diferentes distâncias entre o ET e EA, sendo que para isso foram utilizados vários espaçadores de teflon (0,4; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 cm). Em outro tipo de medida utilizou-se ET de diferentes áreas (1,0; 2,4 e 4,18 cm²), sendo que todos foram do mesmo tipo de aço e passaram pelo mesmo tipo de preparação. Também foram feitas medidas variando-se a temperatura do sistema (20, 30, 40, 50 e 60 °C), utilizando-se um termostato.

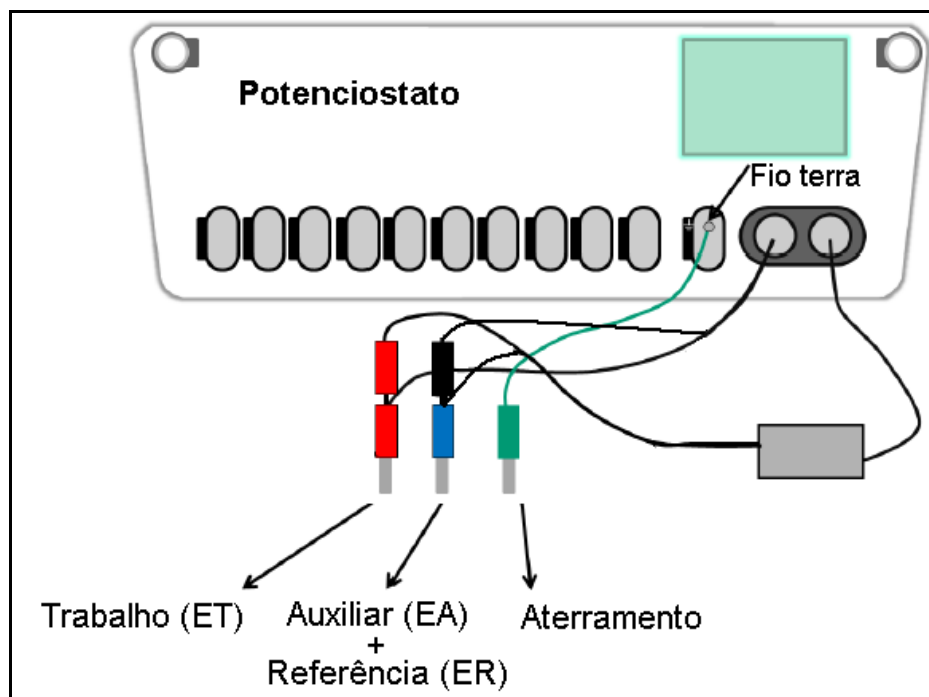


FIGURA 2.6: Conexões elétricas utilizadas nas medidas de impedância.

Após os ensaios de impedância eletroquímica nos diferentes meios de emulsões de petróleo e água, os eletrodos foram polarizados em 0,5 V acima do potencial de circuito aberto durante 1 hora e então foram limpos com gasolina pura e tolueno (1:1) para a seguir serem feitas as análises microestruturais.

2.4.6- Curvas de polarização

Foram realizadas medidas de curvas de polarização *in situ* do aço AISI 1020 no extrato aquoso de petróleo em temperatura ambiente (25 °C). Utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab–PGSTA 30 controlado pelo programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*), que permitiu a aquisição e tratamento dos dados. A varredura de potencial se deu a partir de -0,82 V para a direção anódica, até -0,42 V (vs. Ag/AgCl). A velocidade de varredura foi de 1 mV.s⁻¹.

Com o sistema mostrado na figura 2.4 foi possível a captura de imagens da superfície do ET com aumento de 200 X em intervalos de 5 segundos durante a curva de polarização.

2.4.7- Medidas de ruído eletroquímico

Utilizou-se um potenciostato potenciostato/galvanostato Autolab-PGSTAT 20 equipado com o módulo *Electrochemical Noise* (ECN) controlado pelo programa NOVA 1.6 para aquisição dos sinais. As conexões elétricas para este tipo de medida diferem um pouco daquelas comumente utilizadas em eletroquímica, sendo que foi necessária a utilização de um cabo auxiliar, conforme o esquema da Figura 2.7, onde o ruído de corrente é monitorado entre o ET₁ e ET₂ e o ruído de potencial entre o ET₁ e ER. Os sinais de ruído de corrente e potencial foram obtidos em torno do potencial de circuito aberto da célula, E_{oc} , a uma taxa de 6 Hz.

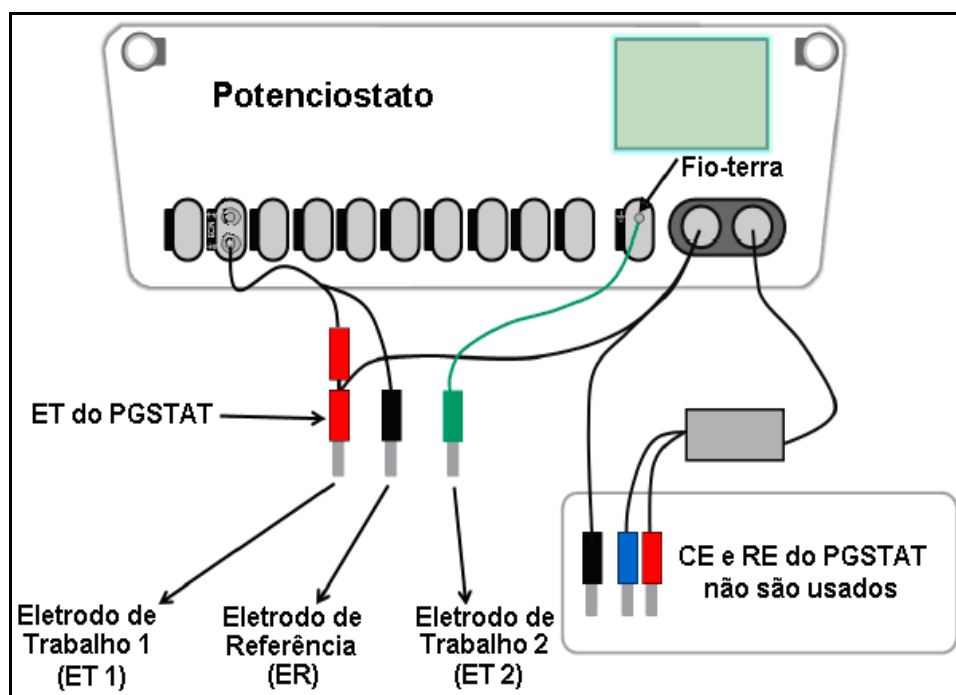


FIGURA 2.7: Conexões elétricas utilizadas nas medidas de ruído eletroquímico.

A análise dos sinais de ruído de corrente obtidos foi feita através do programa Matlab® Wavelet Toolbox 4.4, utilizando-se a ondaleta do tipo Daubechies de ordem 4 em 8 níveis de decomposição.

As amostras de petróleo utilizadas foram preparadas com diferentes composições a partir da adição de água do mar simulada, sulfeto de sódio, e ácido naftênico ao petróleo, seguindo o planejamento fatorial descrito na Tabela

2.4. As concentrações limites foram estabelecidas a partir de dados da literatura e também a partir de testes previamente realizados no laboratório.

TABELA 2.4: Matriz e variáveis do planejamento fatorial 2^3 .

Experimento	[H ₂ O _{mar}]	[Ácido Naftênico]	[Na ₂ S]	Variáveis	Níveis	
					(-)	(+)
01	-	-	-	H ₂ O _(mar)	0,5 %	4,0 %
02	-	-	+			
03	-	+	-	HNaf	500 ppm	3000 ppm
04	-	+	+			
05	+	-	-	Na ₂ S	50 ppm	1000 ppm
06	+	-	+			
07	+	+	-			
08	+	+	+			

A figura 2.8 mostra como foram mantidas as amostras durante todo o tempo que foram realizadas as medidas de ruído eletroquímico. Utilizou-se um banho de areia com temperatura controlada a 40 °C e gaiola de Faraday para evitar interferências durante as medidas.



FIGURA 2.8: Banho de areia utilizado para controle de temperatura a 40 °C durante as medidas de ruído eletroquímico

CAPÍTULO 3

Este capítulo apresenta os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são mostrados os resultados dos ensaios preliminares obtidos através de ensaios de perda de massa e análise morfológica do aço atacado por petróleo simulado. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados para o estudo da influência que a quantidade de água emulsionada em petróleo tem na corrosão, obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica e da polarização dos eletrodos. Os resultados obtidos através das medidas de ruído eletroquímico do sistema aço/petróleo, para diferentes composições de petróleo, são apresentados e discutidos com o auxílio da técnica de transformada de ondaletas, através da qual foi possível identificar e quantificar os tipos de corrosão gerados. Um breve estudo da corrosão pela fase aquosa do petróleo foi feito e discutido com o auxílio da técnica de curva de polarização e de microscopia óptica in situ.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Metalografia das Amostras de Aço Carbono

A metalografia consiste no estudo da microestrutura de metais. Através das análises microscópicas é possível a determinação de diversas características do material, tal como fraturas, trincas, soldas, tipos e nível de inclusões, estrutura e tamanho de grão [122]. Essas características estão diretamente relacionadas à tendência do metal sofrer ou não corrosão. Para averiguar a textura dos corpos de prova do aço AISI 1020 após o processo de polimento e lavagem em ultrassom, conforme descrito na seção experimental, foram obtidas imagens microscópicas de suas superfícies, a qual pode ser observada na Figura 3.1. Foi observado um bom polimento e pequenas inclusões podem ser vistas na imagem.

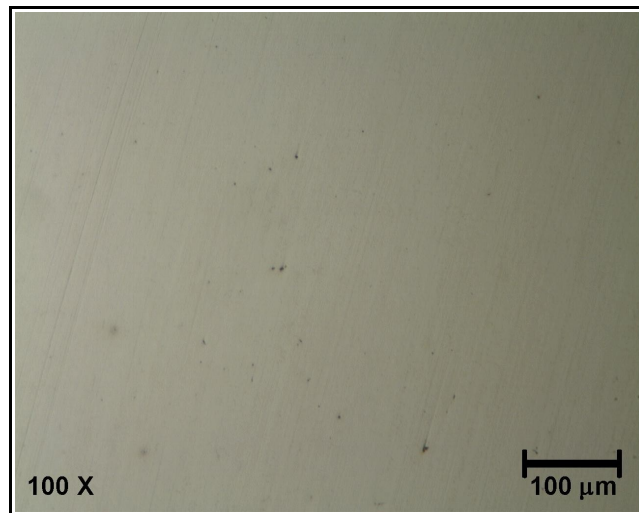


FIGURA 3.1: Micrografia do aço AISI 1020 após polimento final com pasta de diamante 0,25 μm .

Através da metalografia qualitativa, a qual consiste em observar a morfologia, as fases presentes e o tamanho de grãos, foi possível determinar alguns microconstituintes das amostras, os quais podem variar de acordo com o tipo de liga analisada e também são dependentes dos tratamentos térmicos, tratamentos mecânicos, processos de fabricação e outros processos que o material tenha sido submetido. Para determinar o tamanho médio dos grãos utilizou-se da metalografia quantitativa. A porcentagem de cada fase constituinte do material, a forma e tipo de inclusões não metálicas, a forma e o tipo da grafite no caso de ferros fundidos e outros dados específicos também são possíveis de se obter e identificar para alguns tipos de materiais. Através desses dados é possível identificar uma liga e prever o comportamento mecânico e a tendência a alguns tipos de corrosão.

De acordo com a Figura 3.2a, referente a amostra de aço AISI 1020 conforme recebida e após ataque químico com Nital 2 % foi possível observar dois constituintes principais: ferrita (composta por ferro e baixo teor de carbono), caracterizada pelos grãos cinzas; e perlita (composta por ferro e cerca de 0,8% de carbono), caracterizada pelas fases escuras na micrografia. Após o tratamento térmico da amostra a 900 °C e resfriamento ao ar foi observada uma mudança significativa na microestrutura do aço, Figura 3.2b.

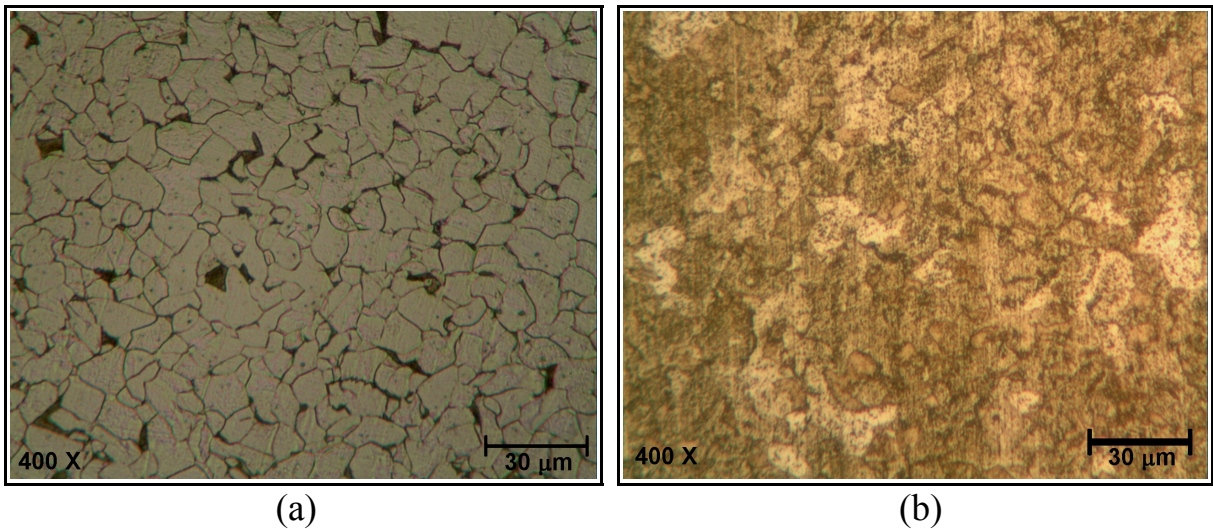


FIGURA 3.2: Micrografias do aço AISI 1020 após ataque em Nital 2% por 20 s: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico.

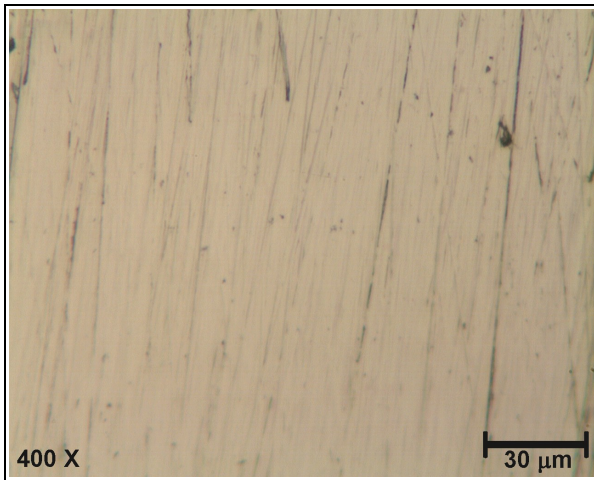
A análise foi feita através da observação direta das amostras, utilizando o microscópio, e das imagens obtidas, com o auxílio de programa computacional Image-J. Através do tratamento da imagem da figura 3.2a constatou-se que aproximadamente 24 % da amostra é constituída pela fase perlita e 76 % de ferrita. Após o tratamento térmico foi observado ainda que a fase perlítica quase dobrou de quantidade, sendo então de 42 %. Após o tratamento térmico, através da análise constatou-se um valor de 8,6 μm para o diâmetro médio dos grãos de perlita.

O tipo de tratamento térmico realizado neste trabalho é semelhante ao tratamento realizado durante a fabricação de dutos, cujo processo se propõe a eliminar todas as tensões residuais provenientes do processo de laminação e fabricação dos tubos [123]. Outra característica importante no tratamento térmico com atmosfera controlada é evitar processos oxidativos do material pelo oxigênio do ar durante o processo.

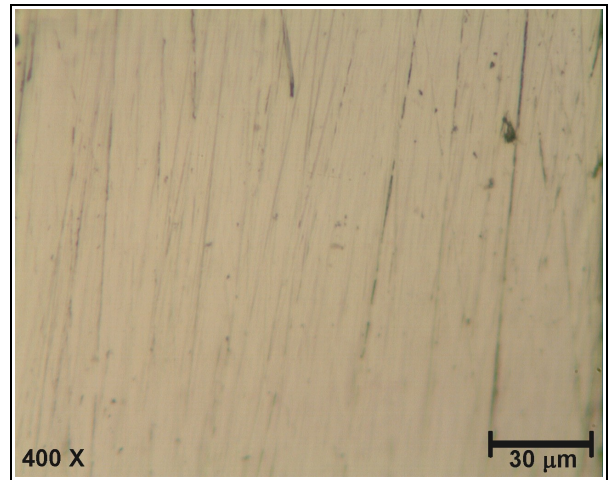
3.2 - Monitoramento da corrosão do aço AISI 1020 em petróleo

Nesta etapa, foram realizados ensaios de corrosão para analisar a intensidade do ataque ao aço AISI 1020 pelos ácidos orgânicos contidos no petróleo em diferentes concentrações, através de ensaios de perda e massa e pela variação na morfologia que ocorre na amostra devido a corrosão, conforme descrito na parte experimental.

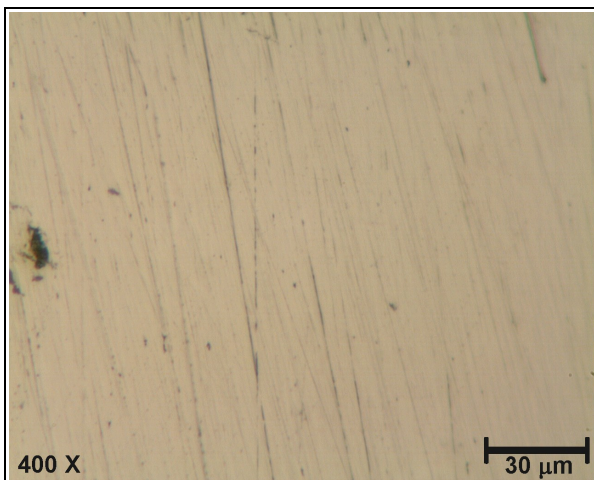
A Figura 3.3 apresenta as micrografias após o ataque nos corpos de prova de aço AISI 1020 após 7 e 180 dias de imersão pelos diferentes meios de petróleo: puro e contendo diferentes concentrações de ácido acético (CH_3COOH). Observa-se que para o aço imerso em petróleo 25 °API puro não houve alteração significativa de sua morfologia durante todo o período de análise. Para a amostra imersa em petróleo contendo 100 ppm de CH_3COOH não ocorreu alteração significativa durante as primeiras semanas, mas após 180 dias foi possível observar claramente a formação de pequenas crateras, com diâmetros menores que 30 μm , por toda superfície da amostra. Para todos meios com concentração de CH_3COOH acima de 1000 ppm foi possível observar o processo de corrosão acontecendo já nos primeiros dias, sendo bem intenso o ataque sobre a superfície a partir da primeira semana de imersão.



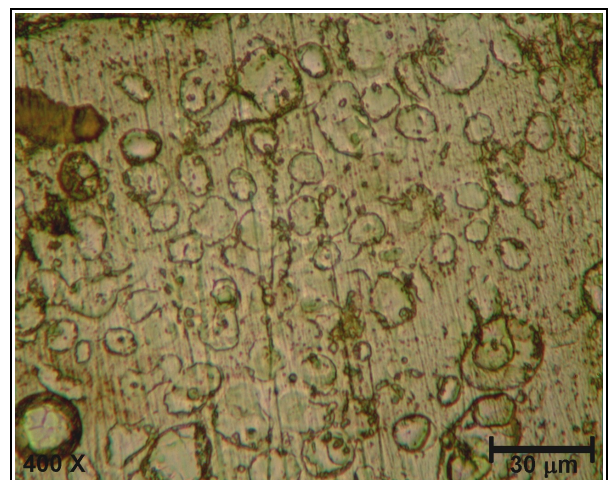
Pet. Puro (dia 7)



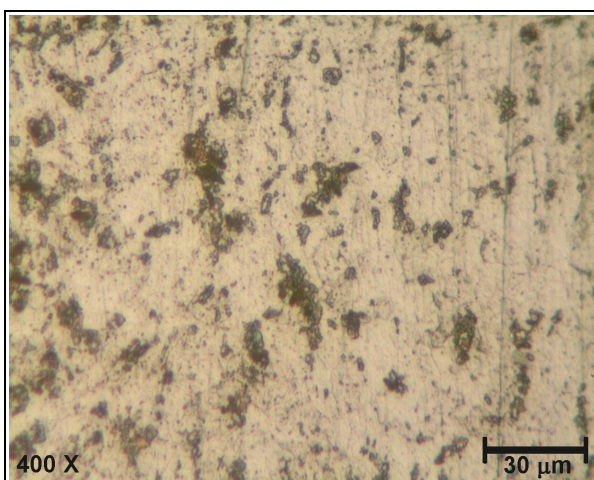
Pet. Puro (dia 180)



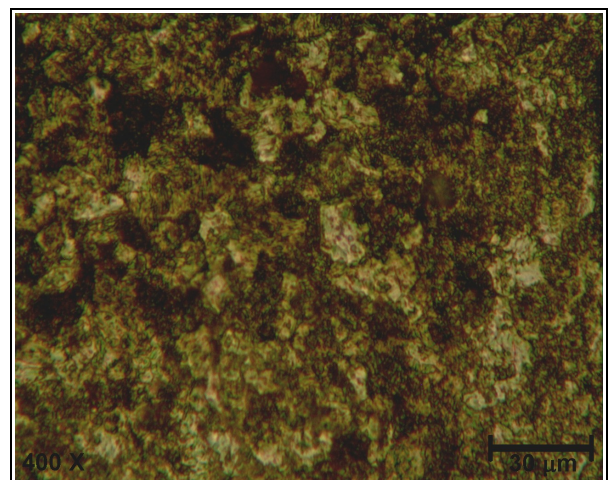
Pet. + 100 ppm (dia 7)



Pet. + 100 ppm (dia 180)

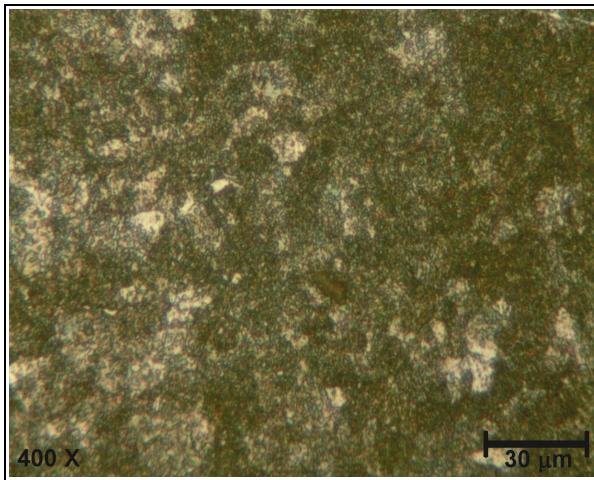


Pet. + 1.000 ppm (dia 7)

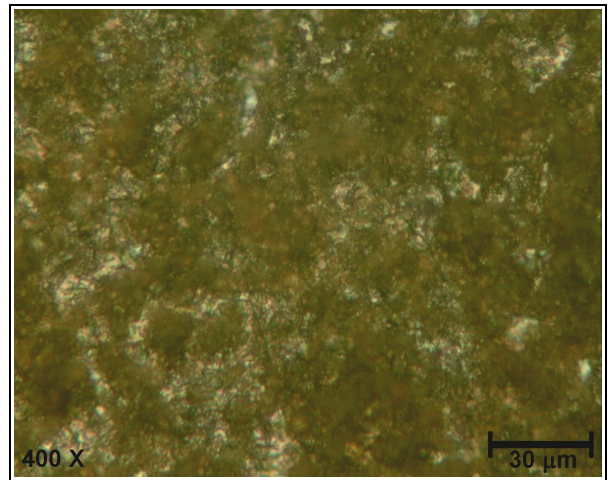


Pet. + 1.000 ppm (dia 180)

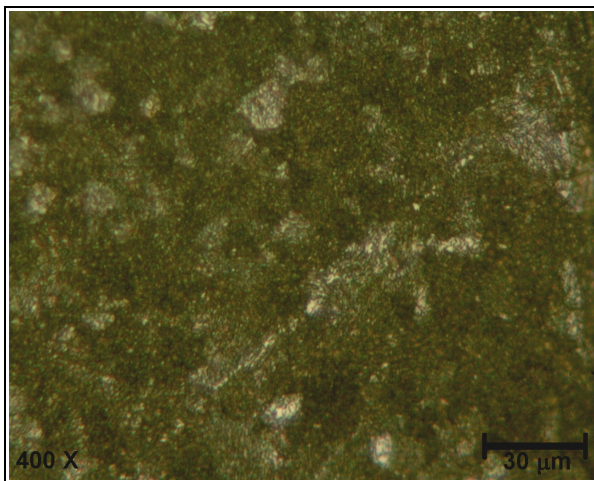
FIGURA 3.3: Micrografias de aço AISI 1020 após 7 e 180 dias de imersão em petróleo 25 °API puro e com ácido acético em diferentes concentrações (ppm).



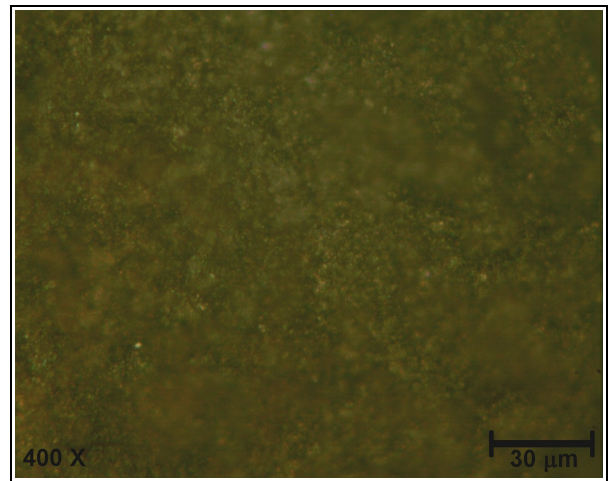
Pet. + 5.000 ppm (dia 7)



Pet. + 5.000 ppm (dia 180)



Pet. + 15.000 ppm (dia 7)



Pet. + 15.000 ppm (dia 180)

FIGURA 3.3: Micrografias de aço AISI 1020 após 7 e 180 dias de imersão em petróleo 25 °API puro e com ácido acético em diferentes concentrações (ppm).

Inicialmente foi verificado uma presença significativa de produtos de corrosão sobre a superfície dos corpos de prova, sendo que estes se encontravam principalmente nas regiões de contornos de grãos e na fase perlítica, indicando portanto um ataque preferencial destas regiões. Machado e col. [124] avaliou o efeito da temperatura e do aquecimento sobre o comportamento da corrosão em petróleo do aço AISI 304, e também verificou que para corpos de prova aquecidos desde a temperatura ambiente até 200°C havia uma tendência de formação de corrosão preferencialmente nos contornos de grão. Portanto, este tipo de morfologia de corrosão parece ser comum de

ocorrer em meio de petróleo durante o início do processo, sendo que com o tempo de imersão a corrosão passa a ser generalizada, como pode ser observado pelas micrografias aqui apresentadas.

Após as observações das morfologias de ataque, as amostras foram devidamente limpas conforme o procedimento descrito na seção experimental, e então foram pesadas. A Figura 3.4 apresenta os dados obtidos para a perda de massa, relativa à massa original, dos botões de aço AISI 1020 durante aproximadamente sete meses de imersão nos diferentes meios de petróleo. Observou-se que para a concentração mais alta de ácido acético (15000 ppm) a intensidade da corrosão é muito intensa, e pequenas plaquetas de óxido descamavam-se facilmente da amostra imersa nesse meio após 1 semana.

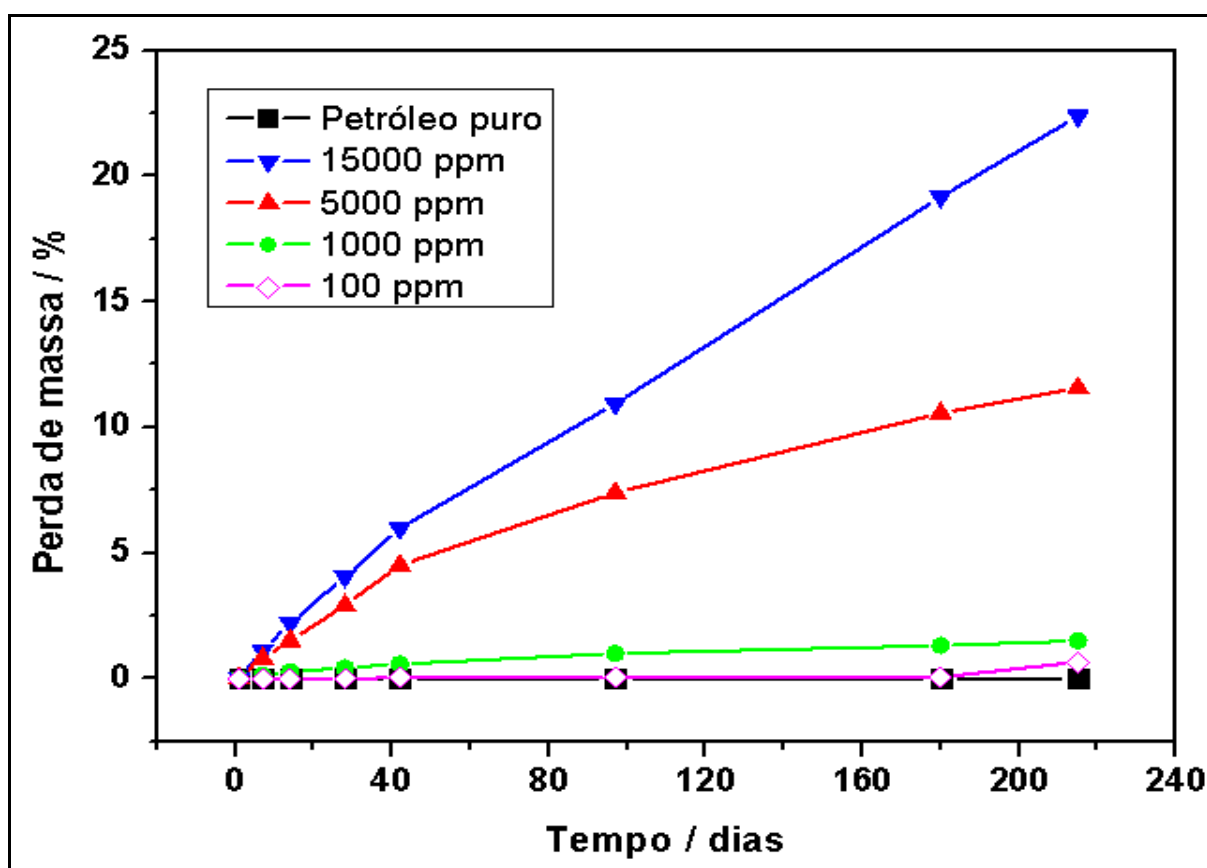


FIGURA 3.4: Perda de massa de amostras de aço AISI 1020 em petróleo 25°API puro e misturado com diferentes concentrações de CH_3COOH (ppm).

Uma vez que esse tipo de corrosão pode ser considerada como uniforme ao longo do tempo, conforme observado pela morfologia do ataque na micrografias, é possível estimar a taxa de corrosão neste caso. A partir dos dados de perda de massa foi possível estimar essa taxa para a corrosão do aço em petróleo simulado contendo diferentes quantidades de ácido acético, conforme apresentado na Tabela 3.1, calculadas de acordo com a equação 23:

$$\text{Taxa de corrosão} = K \times \Delta M / S \times t \times \rho \quad \text{Equação 23}$$

onde: K é uma constante ($8,76 \times 10^4$ mm/ano), ΔM é a diferença de massa (g) antes e após a exposição ao meio corrosivo, S é a área exposta da amostra (cm^2), t é o tempo de exposição (horas), ρ é a massa específica do aço ($7,87 \text{ g/cm}^3$).

TABELA 3.1: Taxas de corrosão para o aço AISI 1020 em petróleo simulado puro e contendo diferentes concentrações de CH_3COOH (ppm); ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

	Pet. puro	Pet. + 100 ppm	Pet. + 1000 ppm	Pet. + 5000 ppm	Pet. + 15000 ppm
Taxa corrosão (mm/ano)	< 0,001	0,02	0,39	3,11	6,09

Considerando os valores das taxas de corrosão aqui estimados com os níveis dados pela classificação da norma da NACE RP 0775 (Tabela 1.5), pode-se dizer que o petróleo contendo até 100 ppm de ácido acético é de baixa agressividade, enquanto que para as concentrações acima de 1000 ppm ele já é considerado causar corrosão muito severa.

Os resultados obtidos nesta etapa experimental, juntamente com aqueles encontrados na literatura para condições semelhantes, foram levados em consideração para prosseguir os estudos deste trabalho em relação à delimitação de concentração de ácidos orgânicos contidos no petróleo.

3.3 - Influência da quantidade de água no petróleo

Para realização das medidas de impedância eletroquímica é necessário que o sistema a ser estudado esteja em equilíbrio ou no caso de estudos de corrosão que esteja em estado estacionário. Essa estabilidade do sistema pode ser verificada pela baixa variação no valor de potencial de circuito aberto, E_{oc} , o qual apresenta um valor próximo ao do potencial de corrosão do sistema, E_{cor} , durante o tempo necessário para efetuar a medida de impedância que pode levar mais 1 hora para ser realizada. A Figura 3.5 mostra as curvas de E_{oc} durante 12 horas após o momento de imersão do eletrodo de aço AISI 1020 nas emulsões de petróleo com água do mar.

É possível verificar uma tendência a valores de E_{oc} mais negativos quando a porcentagem de água na emulsão é superior a 0,5%, indicando uma maior predisposição à corrosão do sistema o que já é esperado devido ao aumento na quantidade de íons encontrados no meio (como aqueles provenientes dos sais mostrados na tabela 1.3). Isto pode estar relacionado a uma maior quantidade de água livre e/ou emulsionada no petróleo, as quais são responsáveis pelo aumento da corrosão. Para os maiores teores de água estudados, a partir de 2,5 %, a quantidade de água livre tende a aumentar, o que ocasiona provavelmente uma maior molhabilidade do aço e portanto a uma maior tendência à corrosão. Também, acima dessa quantidade de água as curvas de E_{oc} apresentam ruído mais intensos, indicando uma maior atividade corrosiva na superfície do eletrodo. Segundo alguns autores [83][84] estes ruídos ocorrem devido a processos corrosivos que apresentam natureza randômica e que se manifestam como flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário.

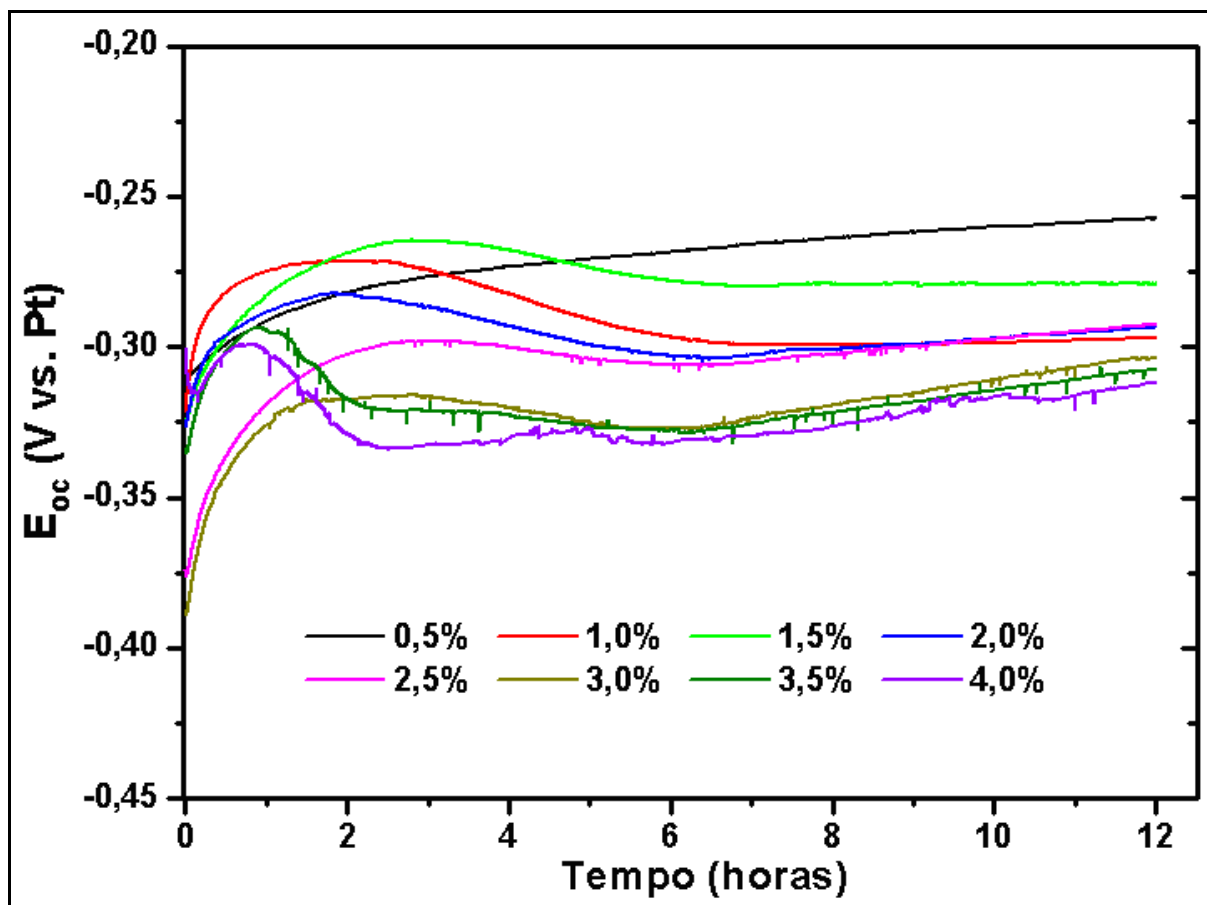


FIGURA 3.5: Curvas de potencial de circuito aberto do sistema aço/petróleo com diferentes porcentagens de água do mar (v/v); $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após 12 horas de imersão dos eletrodos em petróleo foram medidos os espectros de impedância eletroquímica. A Figura 3.6 apresenta um espectro típico do sistema aço AISI 1020 em petróleo, sendo possível verificar a presença de 3 semi-círculos. Antes de iniciar a análise do espectro, a qualidade dos dados de impedância foram checados através do teste de Kramers-Kronig, o qual apresentou boa correlação entre os dados de Z' e Z'' com dispersão inferior a 5%, conforme pode ser visto na Figura 3.7. Tal dispersão está dentro daquela tolerável para uma análise com boa precisão do espectro através de circuitos equivalentes [125]. Foi observado que o perfil do espectro é bastante sensível a pequenas variações experimentais, o que torna necessário um controle preciso para obter reprodução das medidas. Utilizando-se dessa sensibilidade do perfil do espectro à variações experimentais é possível correlacionar o efeito que

determinadas alterações nas propriedades físicas do sistema podem causar no espectro.

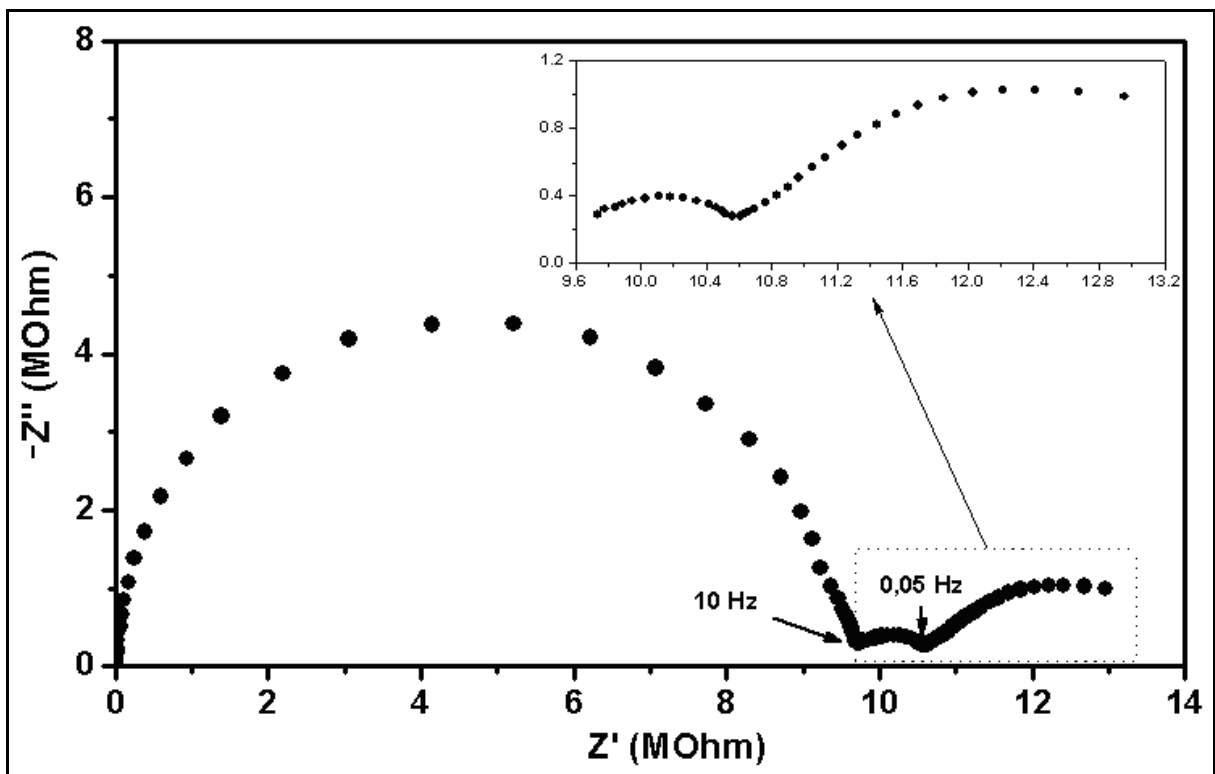


FIGURA 3.6: Espectro de impedância eletroquímica do aço AISI 1020 em petróleo. ER: Pt, (40°C).

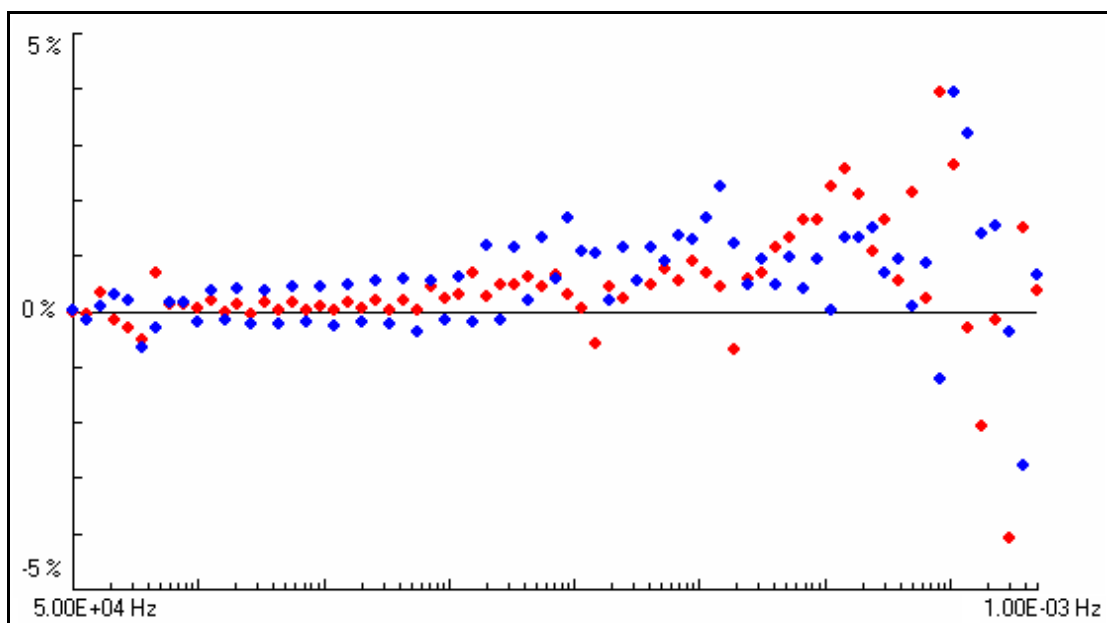


FIGURA 3.7: Teste de Kramers-Kronig para os dados de impedância eletroquímica do aço em petróleo, referente ao espectro da figura 3.6.

Uma primeira dúvida que surge sobre o espectro de impedância apresentado na figura 3.6 é se existe alguma contribuição da solução sobre este resultado, uma vez que o petróleo é constituído de inúmeras espécies químicas com as mais diversas propriedades físico-químicas e, caracteristicamente com baixa condutividade. Para meios aquosos com eletrólito de suporte, seria de se esperar unicamente um processo dissipativo, que pode ser representado por uma resistência em série a interface eletrodo/solução. No presente caso, devido à alta impedância do solvente, não se pode partir de tal pressuposto. Por esta razão, na Figura 3.8, são apresentados os dados de impedância para diferentes distâncias entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar para esclarecer este ponto.

Através da variação da distância do eletrodo de trabalho ao eletrodo auxiliar foi possível verificar alterações apenas no comportamento do semi-círculo observado em altas frequências (>10 Hz), como mostrado no diagrama de Bode da figura 3.8b. Esse semi-círculo apresenta um tempo de relaxação invariável com a distância da ordem de 1 ms, como pode ser visto pelo diagrama de Bode. Os valores de impedância real (Z'), nos pontos onde esses semi-círculos fecham, aumentam linearmente com o aumento da distância entre os eletrodos com um coeficiente de correlação linear 0,997, conforme mostrado na Figura 3.9. Através do coeficiente angular da curva de Z' x distância foi possível calcular o valor de $20,6 \text{ M}\Omega\cdot\text{mm}$, que é a resistividade do petróleo na célula eletroquímica aqui estudada além de existir também uma capacitância associada unicamente ao solvente. Fica claro a partir desse resultado que o primeiro semi-círculo no espectro de impedância desse tipo de sistema está relacionado aos efeitos resistivos e capacitivos do *bulk* do petróleo, e não da interface eletrodo/petróleo, como também já foi observado em outros trabalhos da literatura para estudos de impedância em meios coloidais semelhantes ao petróleo [73][69]. Como já descrito nestes trabalhos, pode-se representar esse efeito de relaxação do bulk como um circuito equivalente composto de um circuito R|C em paralelo, sendo que as capacitâncias são da ordem de 10 pF e

resistências que podem variar de kOhm a Mohm, relacionadas a pequenas moléculas com dipolos e grandes micelas respectivamente, encontradas no petróleo. No presente caso, a capacitância média do petróleo foi de 5×10^{-11} F.

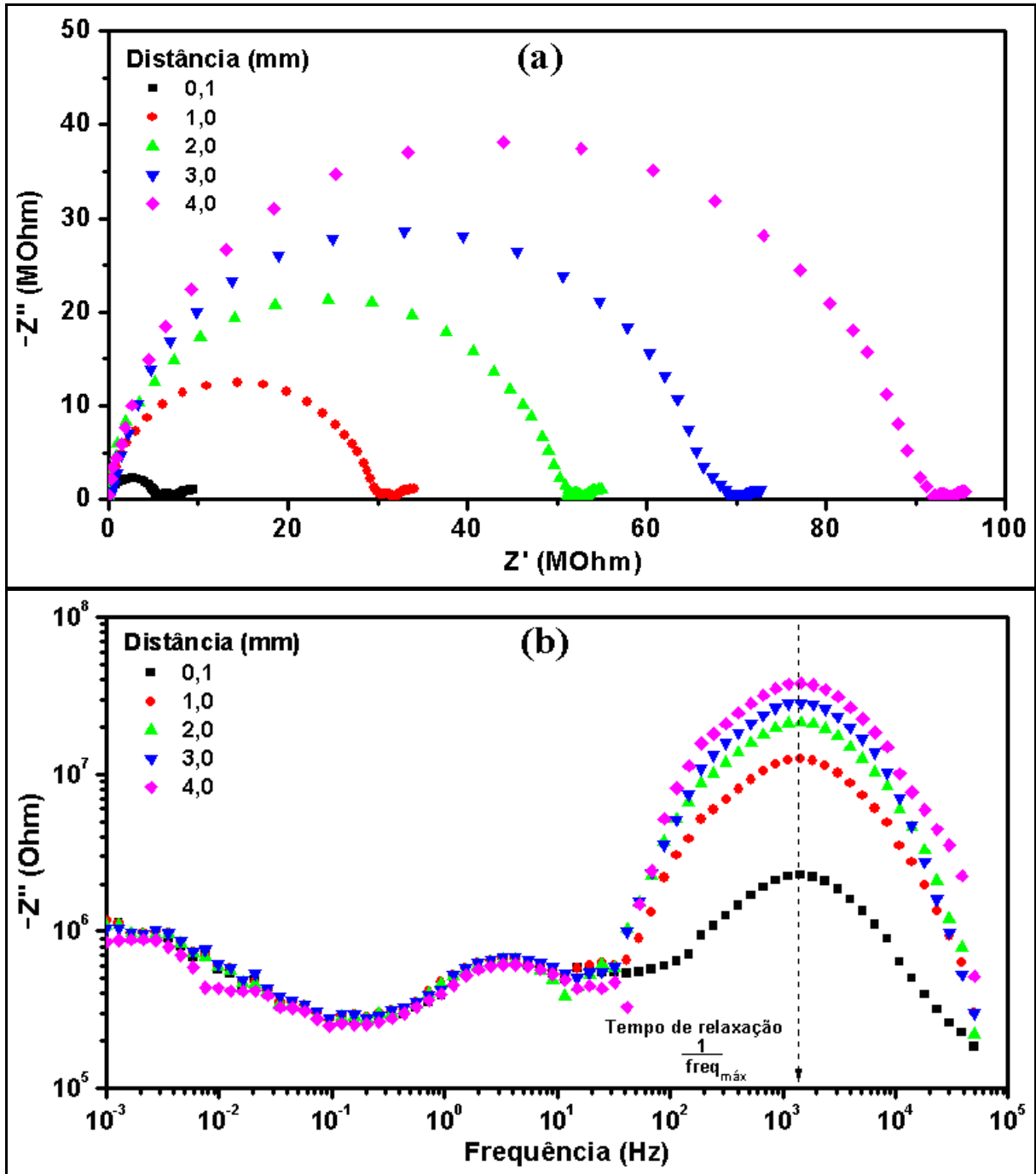


FIGURA 3.8: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes distâncias entre EA e ER, (40°C); b) Diagrama de Bode evidenciando Z'' em alta frequência.

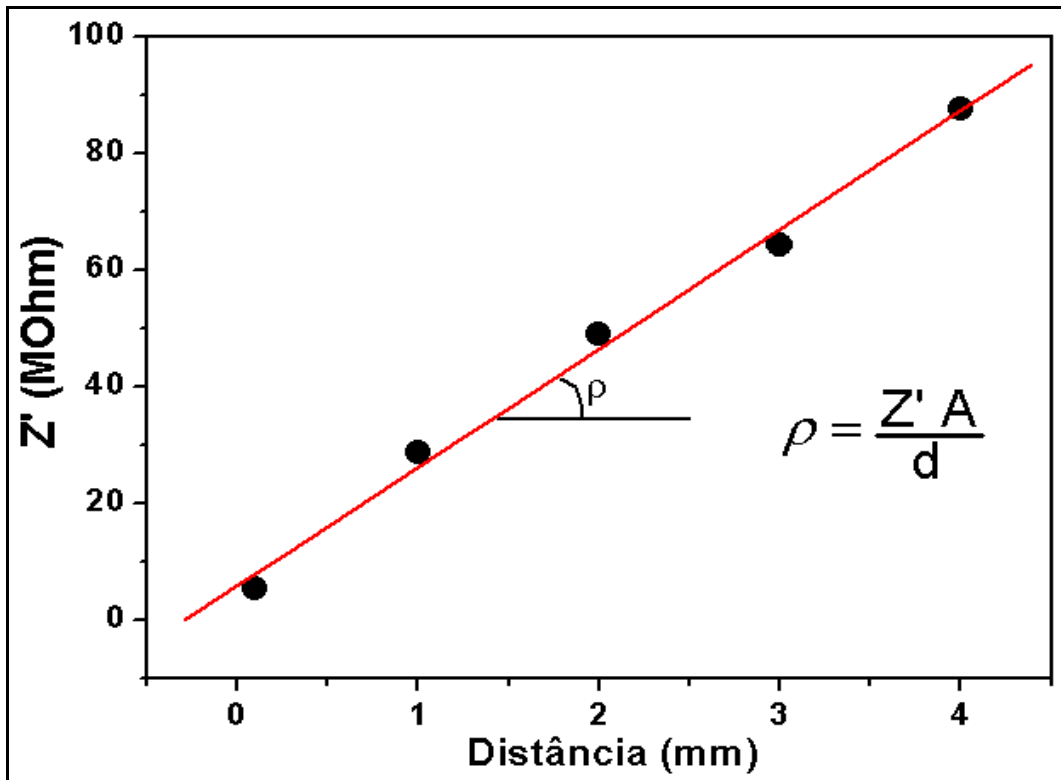


FIGURA 3.9: Correlação entre Z' e distâncias entre ET e ER.

Neste ponto, é importante frisar que, a partir do máximo do semi-círculo é possível determinar a constante de relaxação do processo, utilizando a relação:

$$\frac{1}{\omega_{\text{máx}}} = RC \quad \text{Equação 24}$$

Este semi-círculo observado em altas frequências ($\omega > 10$ Hz) apresenta um tempo de relaxação invariante, como seria de se esperar se esta dependesse unicamente das características físico-químicas do solvente e não daquelas relacionadas a superfície do eletrodo. Como já descrita acima, este fato é mais facilmente observado no diagrama de Bode, figura 3.8b, onde se percebe que a frequência é constante para o máximo valor de Z'' em diferentes distanciamentos.

Após todos os ensaios de impedância eletroquímica realizados com o aço AISI 1020 em emulsões de petróleo e água do mar, os quais serão

apresentados e discutidos na sequência, os eletrodos foram polarizados em 0,5 V acima do potencial de circuito aberto durante 1 hora e então foram limpos com gasolina pura e tolueno para a seguir serem feitas as medidas de microscopia óptica. Neste ponto é importante frisar que, devido à elevada queda ôhmica da emulsão, o valor de 0,5 V é significativamente menor do que se a mesma polarização anódica tivesse sido aplicada para o metal em meio aquoso. Ainda assim o objetivo destas medidas foi permitir uma proposta física para descrever o sistema sob estudo, isto é, para fornecer subsídios qualitativos e não quantitativos (pelo menos neste caso).

Através de observação a olho nu foi possível verificar sinais de corrosão localizada na forma de pequenos alvéolos de diâmetro próximo a 1 mm como mostra a Figura 3.10a, referente ao eletrodo utilizado na emulsão de petróleo/água do mar 0,5%. A Figura 3.10b apresenta uma micrografia da região alveolar, aspecto que também foi observado pelo eletrodo utilizado em emulsão com 1,0% de água. Quando exposto ao ensaio na emulsão com concentração 2,0% de água, os alvéolos não ficaram bem definidos e apresentaram um ataque não tão profundo, no entanto, ocorreu uma maior quantidade destes ataques na superfície do eletrodo. Na Figura 3.10c é observada a micrografia de um desses alvéolos, onde pode-se verificar a presença de pequenos pites. A morfologia dos eletrodos utilizados em emulsão de 4,0% é característica de ataque por pites, como pode ser verificado na Figura 3.10d.

Através dessa análise óptica fica evidente uma alteração no tipo de corrosão, mudando de formas alveolares para pites quando a quantidade de água no petróleo aumenta. Uma explicação plausível para isto é a alteração na molhabilidade do aço quando a composição da emulsão se torna rica em água do mar. A molhabilidade é a capacidade de adesão de gotículas de água na superfície do aço e está relacionada à composição do petróleo, ao tipo de aço, energia livre superficial do aço, rugosidade entre outras propriedades físicas. Em estudo recente a molhabilidade de oleodutos foi estudada levando em conta o

ângulo de contato entre a gota e a superfície metálica, e observou-se que a presença de ácidos no petróleo associada com a baixa energia livre superficial do aço do duto são fatores que aumentam fortemente a molhabilidade [126].

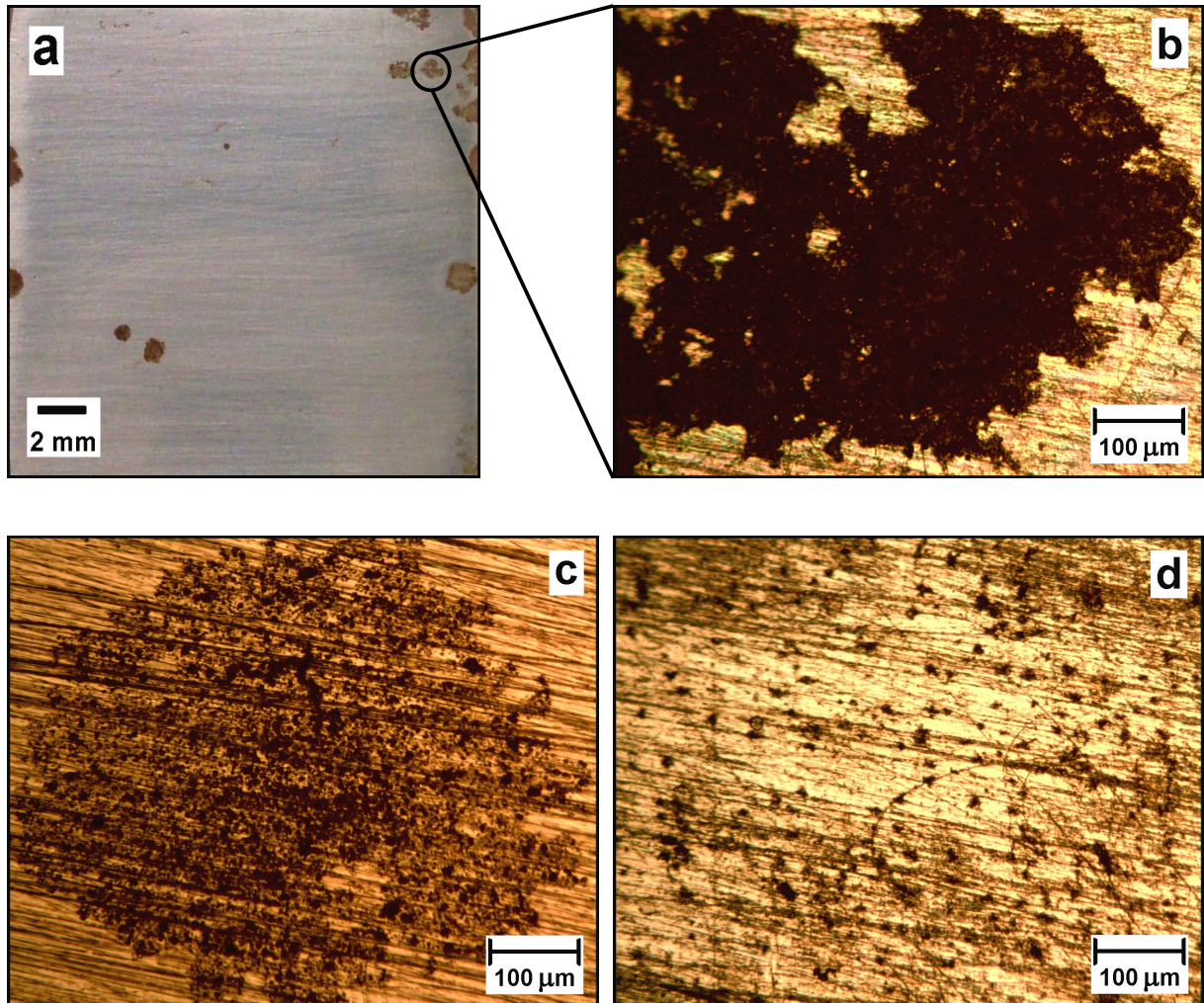


FIGURA 3.10: Fotografia e micrografias da superfície dos eletrodos de aço AISI 1020 após medidas de polarização em 0,5 V (vs. Pt) durante 1 hora em emulsões de petróleo: a) e b) 0,5 % de água; c) 2,0% de água e d) 4,0% de água.

Desta forma, a partir dos dados da Figura 3.10, é possível propor um modelo para descrever os dados de impedância deve incluir regiões passivas e ativas à corrosão. Uma variação do modelo proposto por Lvovich e Smiechowski [73], apresentado na Figura 3.11, pode ser usado para descrever o sistema sob estudo.

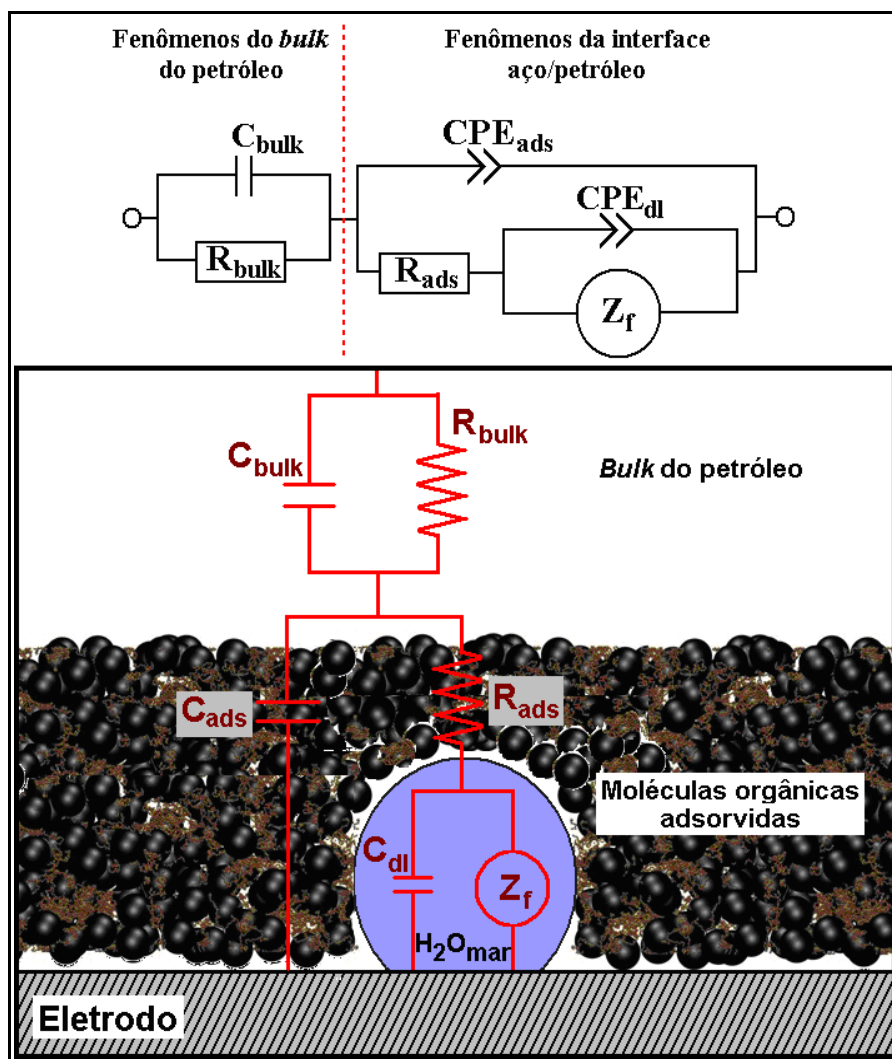


FIGURA 3.11: Circuito equivalente proposto para o comportamento eletroquímico do sistema aço/petróleo.

A dispersão dos dados de impedância, quando o modelo acima se aplica, traduz-se na existência de dois semi-círculos para os processos de interface. O primeiro está associado às espécies orgânicas adsorvidas na superfície do metal, C_{ads} em paralelo com a resistência de adsorção R_{ads} . Como o comportamento da capacitância não é ideal a mesma será substituída por um Elemento de Fase Constante, CPE. A impedância do CPE é dada pela seguinte equação:

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{C(i.\omega)^n} \quad \text{Equação 25}$$

Existe uma grande discussão na literatura sobre o real significado deste comportamento não ideal da capacitância quando esta tem que ser representada por um CPE. Para eletrodos metálicos, diversos autores propuseram uma relação entre a rugosidade superficial e o valor de n [127]. No entanto, Pajkossy [128] realizando experimentos em um eletrodo monocristalino e perfeitamente polido, ainda assim, observou o desvio da idealidade. Considerando esta controvérsia, neste trabalho não discutiremos o significado físico de n , mas sim o utilizaremos como um parâmetro de ajuste como tem sido feito por muitos grupos de pesquisa na literatura.

Como já observado no espectro da figura 3.6, a região de média frequência (10 Hz – 0,05 Hz) é representada por um semi-círculo capacitivo com pequeno ângulo de depressão, constante de relaxação da ordem de 1 s, e que pode ser ajustado por um circuito equivalente constituído de um elemento de fase constante em paralelo com um resistor (R|CPE), como àquele da camada de adsorção descrito anteriormente no modelo de circuito equivalente proposto. Semicírculos capacitivos correspondentes a processos de adsorção são muitas vezes abaulados [129], como no presente caso, e podem ser representados por um CPE, devido à heterogeneidade do eletrodo e rugosidade da superfície; variabilidade na espessura dos filmes ou revestimentos adsorvidos; processos de adsorção lentos ou irregulares e distribuição de potencial e corrente não uniformes.

Para comprovar a hipótese de que este semi-círculo esteja relacionado à camada de adsorção do petróleo na superfície do aço foram realizadas medidas experimentais variando-se a área do eletrodo de trabalho. A partir do ajuste por regressão não linear do semi-círculo de média frequência pôde-se observar que a sua capacitância varia proporcionalmente a área, na razão de $0,288 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, como pode ser verificado pelos dados experimentais e calculados mostrados na Tabela 3.2. Essa característica induz a associação desse semi-círculo com efeitos de adsorção de espécies químicas do petróleo na

superfície do eletrodo. Uma derivação para a cinética de transferência de elétrons em monocamadas eletroativas com uma quantidade de espécies adsorvidas Γ [119] pode ser representada em expressões para a capacitância de adsorção (C_{ads}) e resistência de adsorção (R_{ads}) como:

$$C_{ads} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT} \quad \text{Equação 26}$$

$$R_{ads} = \frac{2RT}{F^2 A \Gamma k_f} \quad \text{Equação 27}$$

onde: F é a constante de Faraday; A a área do eletrodo; Γ a quantidade de espécies adsorvidas; R a constante dos gases e T a temperatura. Nossos dados demonstram que R_{ads} diminui e C_{ads} aumenta com o aumento na superfície do eletrodo, o que está de acordo com as equações 26 e 27. A partir dos dados experimentais, essa capacitância pode ser calculada conforme a equação 28 [130], a qual é utilizada em sistemas que apresentam reação faradaica:

$$C_{ads}^n = C_{CPE} \left[\frac{1}{R_{bulk}} - \frac{1}{R_{ads}} \right]^{n-1} \quad \text{Equação 28}$$

TABELA 3.2: Valores obtidos experimentalmente e calculados dos elementos do circuito $R_{bulk}(R_{ads}|CPE_{ads})$ referentes ao semi-círculo de média frequência para diferentes áreas do eletrodo de trabalho, A_{ET} .

A_{ET} (cm ²)	R_{bulk} (Ohm)	CPE-C (F s ⁿ⁻¹)	CPE-n	R_{ads} (Ohm)	C^* (F)
1	7,77x10 ⁷	1,85x10 ⁻⁷	0,65	1,32 x10 ⁷	2,75x10 ⁻⁷
2,44	4,01x10 ⁷	4,39x10 ⁻⁷	0,57	4,33 x10 ⁶	6,60x10 ⁻⁷
4,18	1,26x10 ⁷	8,92x10 ⁻⁷	0,71	2,78 x10 ⁶	1,19x10 ⁻⁶

*Capacitância real de adsorção calculada a partir da equação 28.

O fenômeno de adsorção neste tipo de meio é relativamente rápido quando comparado com os processos de transportes de massa e de carga, os quais normalmente determinam a cinética da reação [129]. É possível em alguns casos que R_{ads} e C_{ads} tornem-se negativos e apresentem um comportamento

indutivo durante adsorção de espécies orgânicas [131]. No presente caso, este fenômeno pode estar baseado na taxa relativa de adsorção e dessorção de grandes espécies orgânicas contidas no petróleo, sendo que o arco possui características capacitivas e resistivas.

Uma vez bem caracterizado a associação dos diferentes elementos de circuito a processos físicos, em seguida estudou-se o efeito da temperatura sobre o processo de corrosão do petróleo.

O efeito da temperatura no espectro do sistema aço/petróleo foi estudado e verificaram-se alterações significativas não só na resistividade do bulk que tende a diminuir com o aumento da temperatura, mas também nas regiões de média e baixa frequência, como se pode observar nos diagramas de Nyquist (a) e Bode (b), Figura 3.12. Uma vez que a região de médias frequências foi associada com os efeitos de adsorção, é de se esperar que a região de baixa frequência esteja realmente relacionada com os efeitos de dupla camada e processos faradaicos, os quais são responsáveis pela corrosão.

A elevação na temperatura aumenta, portanto, a condutividade da solução como já era de se esperar. Pode-se considerar que a dependência da condutividade do petróleo com a temperatura segue a equação de Arrhenius:

$$\text{Log } \sigma = \text{log } A + (-E_a / 2,303 R T) \quad \text{Equação 29}$$

onde σ é a condutividade, A é uma constante independente da temperatura, E_a é a energia de ativação e R a constante dos gases. Ou pode-se considerar também que a dependência seja de acordo com a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) para sistemas poliméricos com condutividade iônica:

$$\kappa = \frac{B}{\sqrt{T}} e^{\left(\frac{-E_a}{k(T-T_0)}\right)} \quad \text{Equação 30}$$

onde B é a constante proporcional ao número de íons transportadores, k é a constante de Boltzmann, E_A a energia de ativação e T_0 é a temperatura de equilíbrio de transição vítrea (abaixo da qual não é detectável condução iônica).

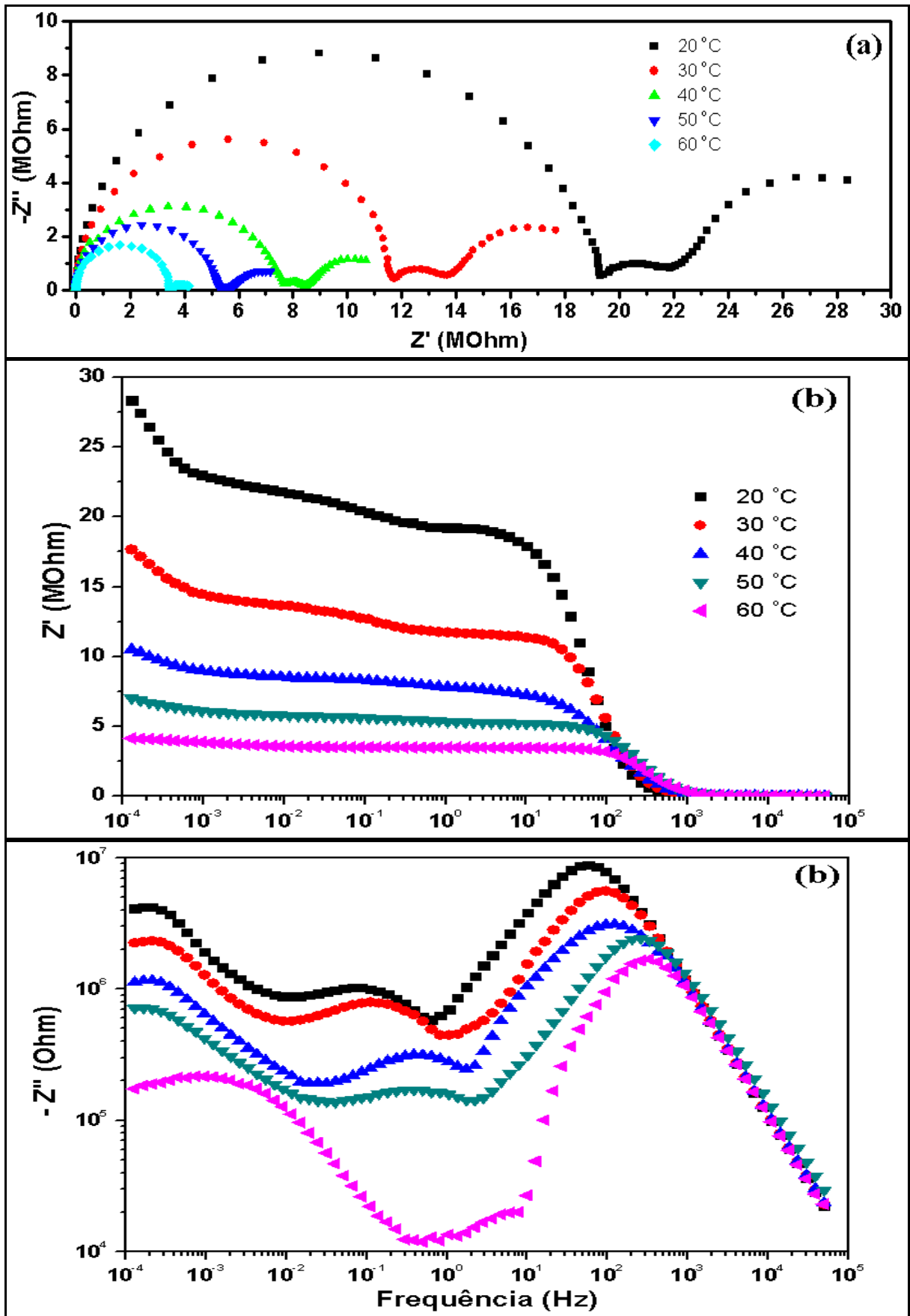


FIGURA 3.12: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função de diferentes temperaturas. b) diagramas de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.

No presente caso, o intervalo de temperaturas utilizadas nas medidas é pequeno para verificar se o comportamento do petróleo segue o modelo VTF, no entanto observando o gráfico da Figura 3.13 é possível perceber um aumento linear de condutividade em função do aumento da temperatura, o que nos leva a considerar que a condutividade do petróleo segue o modelo de Arrhenius. A maior mobilidade dos íons e de pequenas moléculas com dipolos, os quais fazem parte da constituição do petróleo, pode ser o fator responsável pelo aumento na condutividade e redução da impedância do *bulk* do petróleo.

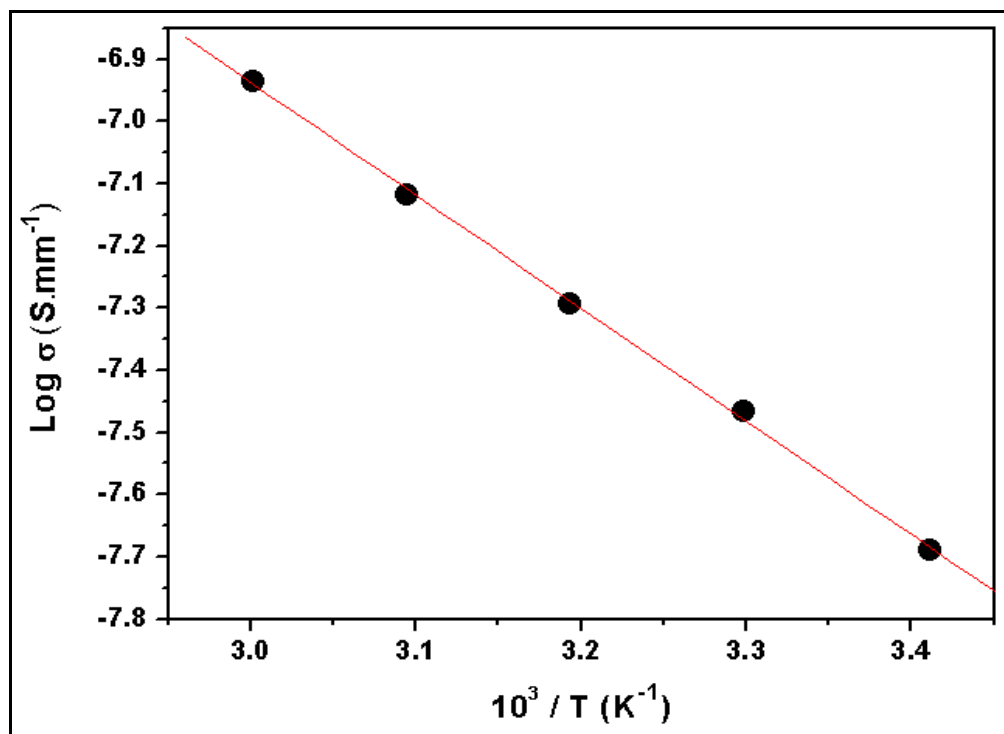


FIGURA 3.13: Log da condutividade do petróleo vs. inverso da temperatura.

Para obter os parâmetros dos semi-círculos de média e baixa frequência foi feito um ajuste do espectro nessas regiões utilizando-se o circuito $R_{\text{bulk}}(R_{\text{ads}}|CPE_{\text{ads}})$ mostrado anteriormente com o acréscimo de uma impedância faradaica, Z_f , representando o processo faradaico na interface do metal/solução, em paralelo a capacitância da dupla camada, CPE_{dl} , ambas em

série à R_{ads} (figura 3.11). A impedância faradaica representa um efeito do processo heterogêneo de transferência de elétrons, sendo que muitas vezes Z_f é dividido em dois componentes: Resistência de transferência de carga, R_{ct} , a qual manifesta a cinética de transferência de carga heterogênea; e os componentes da impedância de Warburg, R_w e C_w , as quais manifestam a transferência difusional de massa [119].

De acordo com Orazem e Tribollet [132] o circuito elétrico correspondente a um eletrodo em processo de corrosão pode ser representado em duas etapas. Primeiramente considera-se que a resistência do eletrólito está em série com uma impedância interfacial, a qual pode ser desenvolvida considerando o diagrama mostrado na Figura 3.14. Neste caso, a corrente total consiste na soma da corrente de carregamento capacitivo e corrente dos processos faradaicos. No potencial de corrosão, a soma das correntes faradaicas anódica e catódica é igual a zero, isto é, $i_a + i_c = 0$. Portanto, a impedância faradaica deve ser uma combinação em paralelo de Z_a e Z_c e a contribuição da capacitância de dupla camada, C_{dl} , é adicionada em paralelo.

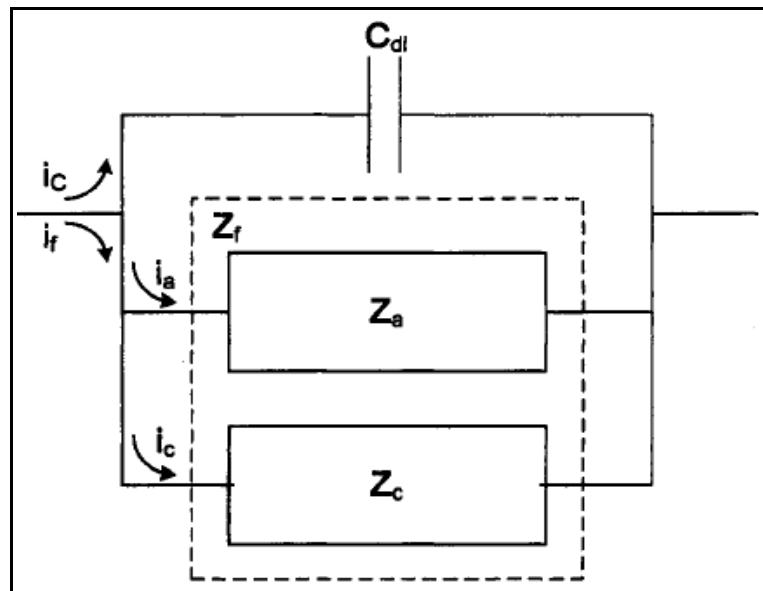


FIGURA 3.14: Circuito elétrico equivalente da impedância interfacial no potencial de corrosão, onde i_c representa a corrente de carga e i_c representa a corrente catódica [132].

No presente caso, devido à complexidade do sistema é difícil separar as contribuições da resistência difusional e resistência de transferência de carga. Portanto, levando também em consideração os aspectos descritos anteriormente, foi considerado que o parâmetro Z_f-R obtido a partir do ajuste do espectro em baixa frequência seja a somatória de $R_w + R_{ct}$ representa a impedância faradaica e que Z_f-C seja equivalente a C_w . Estes efeitos se manifestam em baixas frequências onde as espécies químicas tal como as micelas de asfaltenos contendo água do mar e moléculas de ácidos naftênicos, contidas no bulk do petróleo, tem tempo para se rearranjar e se mover através das camadas adsorvidas na superfície do eletrodo onde ocorrerá o processo de corrosão.

A Tabela 3.3 apresenta os dados experimentais referentes ao ajuste dos espectros mostrados na figura 3.12, utilizando-se a parte do circuito equivalente referente aos fenômenos de interface mostrado na figura 3.11. Pela correlação de alguns desses parâmetros, apresentados no gráfico da Figura 3.15, é possível observar um decaimento exponencial da impedância faradaica, Z_f-R , e de adsorção, R_{ads} , com o aumento da temperatura.

Sabe-se que em sistemas do tipo emulsão existe uma troca contínua entre a água livre e a água contida nas micelas inversas, sendo que este equilíbrio pode ser afetado por fatores externos, como por exemplo a variação na temperatura do sistema [76]. No entanto, devido a esses processos serem de extrema complexidade e muito difíceis de serem quantificados, no presente caso serão feitas apenas suposições qualitativas. Considerando que com o aumento da temperatura exista um aumento na quantidade de água livre, conseqüentemente haverá também uma maior quantidade de água adsorvida na superfície do eletrodo. Uma vez que existam mais gotículas na superfície do eletrodo é de se esperar que ambas resistividades, R_{ads} e Z_f-R , diminuam com o aumento da temperatura conforme observado.

TABELA 3.3: Valores obtidos experimentalmente dos elementos do circuito da figura 3.11 referentes ao ajuste dos semi-círculos de média e baixa frequência para diferentes temperaturas.

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
CPE_{ads-T} (F.cm ⁻²)	7.710×10^{-7}	4.923×10^{-7}	4.322×10^{-7}	7.460×10^{-7}	6.273×10^{-7}
CPE_{ads-n}	0.723	0.755	0.747	0.570	0.538
R_{ads} (Ohm.cm)	3.023×10^6	2.284×10^6	0.934×10^6	0.706×10^6	0.102×10^6
CPE_{dl-C} (F.cm ⁻²)	0.301×10^{-5}	0.827×10^{-5}	1.904×10^{-5}	5.067×10^{-5}	6.810×10^{-5}
CPE_{dl-n}	0.584	0.676	0.821	0.943	0.953
Z_f-R (Ohm.cm)	11.24×10^6	5.648×10^6	3.186×10^6	2.084×10^6	0.951×10^6
Z_f-C (F.cm ⁻²)	1208	1034	1585	2233	2898
Z_f-n	0.593	0.521	0.441	0.402	0.229
Chi-Sq.	0.708×10^{-4}	2.807×10^{-4}	3.024×10^{-4}	1.140×10^{-4}	2.821×10^{-4}

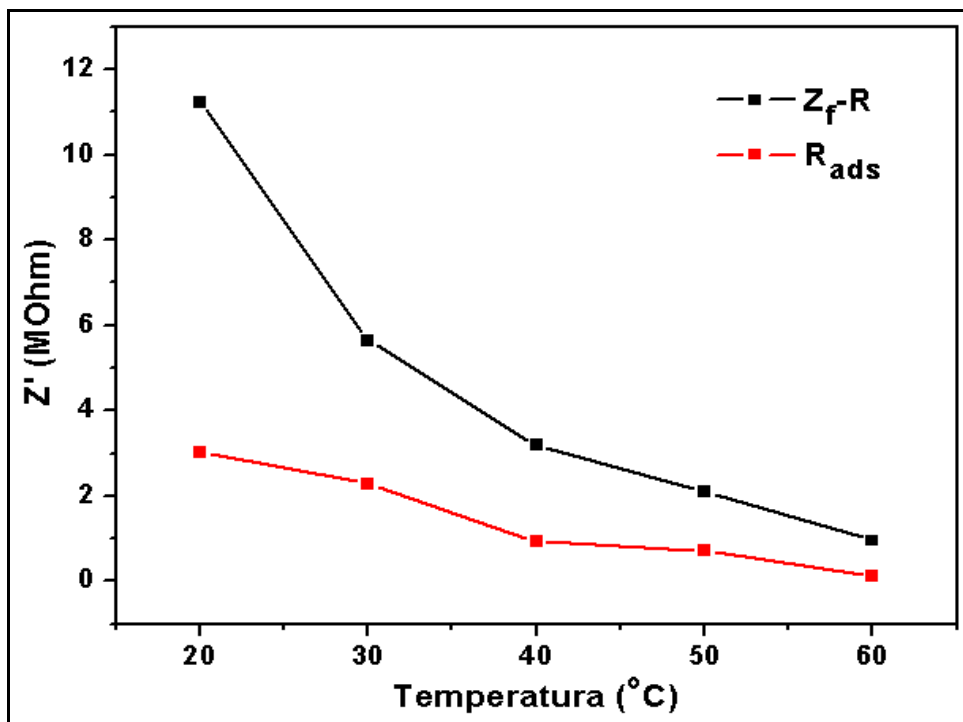


FIGURA 3.15: Resistências faradaica e de adsorção em função da temperatura.

É possível observar também uma tendência ao aumento nas capacitâncias de dupla camada, CPE_{dl-C} , e difusional, Z_f-C , com o aumento da temperatura conforme mostra o gráfico da Figura 3.16. Na superfície do

eletrodo, a dupla camada existente age como um capacitor. O valor da capacitância desta dupla camada em sistemas não aquosos depende de várias propriedades: da constante dielétrica do líquido, da constante de dipolo das moléculas deste líquido, do tamanho e forma dessas moléculas, da adsorção de ânions, dentre outras. Normalmente, valores de C_{dl} para líquidos não-polares são próximos aos da água, $\sim 10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [133]. Poderíamos considerar que um aumento de água na interface causaria essa variação nas capacitâncias, no entanto, como será observado a seguir no estudo com emulsões, o efeito da quantidade de água na C_{dl} é negativo. Deste modo, uma explicação plausível para a esta mudança aqui observada seria uma variação das espécies orgânicas adsorvidas no aço com o aumento da temperatura.

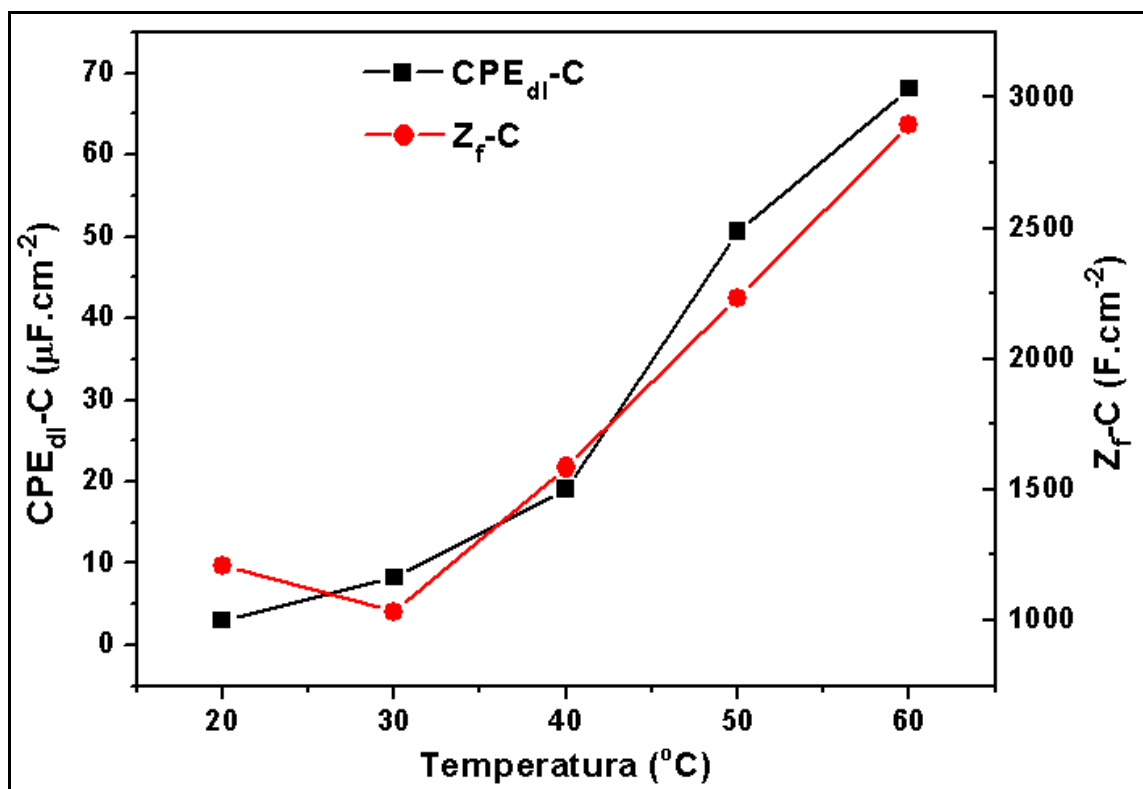


FIGURA 3.16: Correlações entre capacidade da dupla camada e capacidade difusional ($CPE_{dl}-C$, e Z_f-C) em função da temperatura.

Todos esses fatores discutidos acima podem ser utilizados para comparar tendências de corrosão em um sistema. Portanto, considerando que o semi-círculo de menor frequência esteja relacionado aos processos faradaicos,

por regressão não linear e extrapolação deste semi-círculo foi possível obter o valor da resistência de transferência de carga, R_{ct} , [132] (mostrado na tabela 3.3 como Z_f-R) e então pode-se fazer uma estimativa das taxas de corrosão do aço em petróleo para diferentes temperaturas, conforme apresentadas na Tabela .

TABELA 3.4: Estimativas das taxas de corrosão para o sistema aço/petróleo em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	20	30	40	50	60
Taxa de corrosão (mm/ano)	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	$4,94 \times 10^{-2}$	$7,80 \times 10^{-2}$	$17,6 \times 10^{-2}$

De acordo com as estimativas de corrosão, pode-se observar que durante a variação de 50 para 60 °C a taxa de corrosão teve um aumento significativo, sendo mais que o dobro.

Para estimar as taxas de corrosão de emulsões água/petróleo, foi necessário efetuar um estudo variando a concentração de componentes corrosivos, tal como a variação na concentração de água do mar, e em temperaturas onde foi possível verificar que os processos difusionais e de transferência de carga ocorrem relativamente rápidos, no caso utilizouse 40 °C.

Como já discutido, o terceiro semi-círculo do espectro de impedância eletroquímica do sistema aço/petróleo, em menores frequências, também é formado devido aos fenômenos de interface, e está relacionado à capacitância da dupla camada, C_{dl} , em paralelo a uma impedância faradaica, Z_f . No caso do modelo de circuito equivalente proposto na figura 3.11, que supõe a existência de pequenas gotículas de água aderidas ao eletrodo, a Z_f pode ser representada por uma impedância difusional em série a resistência de transferência de carga, R_{ct} , [119] e está distorcido na sua parte de maiores frequências aproximando-se de uma linha reta. Na literatura, para um sistema aquoso, este tipo de comportamento caracteriza a existência de um processo difusional em solução. No presente caso, pode-se interpretar que estas espécies

se difundem nas gotículas da fase aquosa formadas sobre a superfície do eletrodo. Desta forma, o comprimento da camada de difusão é limitado pelo tamanho da gotícula e a impedância pode ser descrita pela seguinte equação:

$$Z_{\text{Diff}} = \frac{RT}{n^2 F^2 DC} \frac{\tanh \sqrt{(j\omega L^2/D)}}{\sqrt{(j\omega/D)}} \quad \text{Equação 31}$$

e a frequência crítica (ω_c) é determinada por:

$$\omega_c = \frac{D}{L^2} \quad \text{Equação 32}$$

onde: D é o coeficiente de difusão e L a espessura da dupla camada. Em sistemas compostos de moléculas grandes onde a camada difusiva está adsorvida, como é o caso do petróleo, o coeficiente de difusão das espécies químicas está na ordem de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e a dupla camada é da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} cm , o que leva a uma frequência crítica entre 0,1 e 1 mHz [73]. Desta maneira foi necessário estender a faixa de frequência utilizada nas medidas de 1 mHz, utilizada na maioria dos casos anteriores, para 0,1 mHz, a fim de possibilitar a análise dos dados obtidos nesta região de frequências por regressão não linear, como apresentado nas Figuras 3.17 e 3.18.

Pode-se observar o forte efeito que o aumento na quantidade de água produz no perfil do espectro de impedância em médias e baixas frequências, Figura 3.17a, e isso se deve provavelmente a uma complexa mudança na composição da camada de adsorção na superfície do eletrodo que se enriquece de água, assim como ocorreu quando a temperatura do sistema aumentou. A resistividade do petróleo diminui e a constante de tempo de relaxação reduz de uma ordem de grandeza, Figura 3.17b. Provavelmente, isso ocorre devido ao aumento da força iônica proveniente do aumento da quantidade

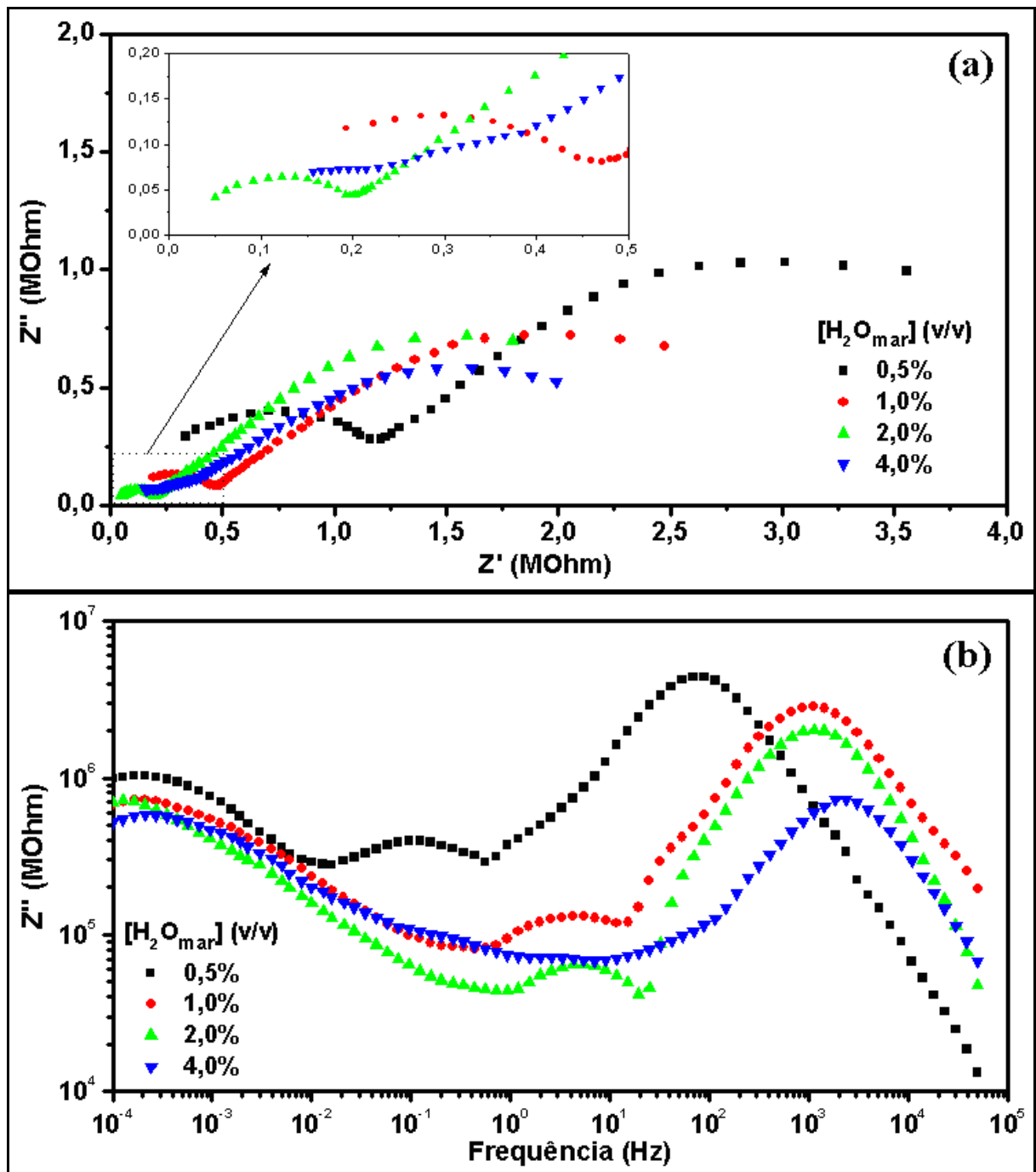


FIGURA 3.17: a) Espectros de impedância do aço AISI 1020/petróleo em função da quantidade de água presente na emulsão (v/v), sem a contribuição do *bulk*; (40°C). b) Diagrama de Bode evidenciando variação nas constantes de tempo.

de água livre e dentro das micelas de asfaltenos. Fica evidente uma alteração no tipo de corrosão a qual, de acordo com as micrografias apresentadas na figura 3.10, mudou de alveolar para pites quando a quantidade de água no petróleo é

maior do que 2,0 %. Os parâmetros calculados utilizando-se a regressão não linear dos mínimos quadrados, Figura 3.18, são apresentados na Tabela 3.5.

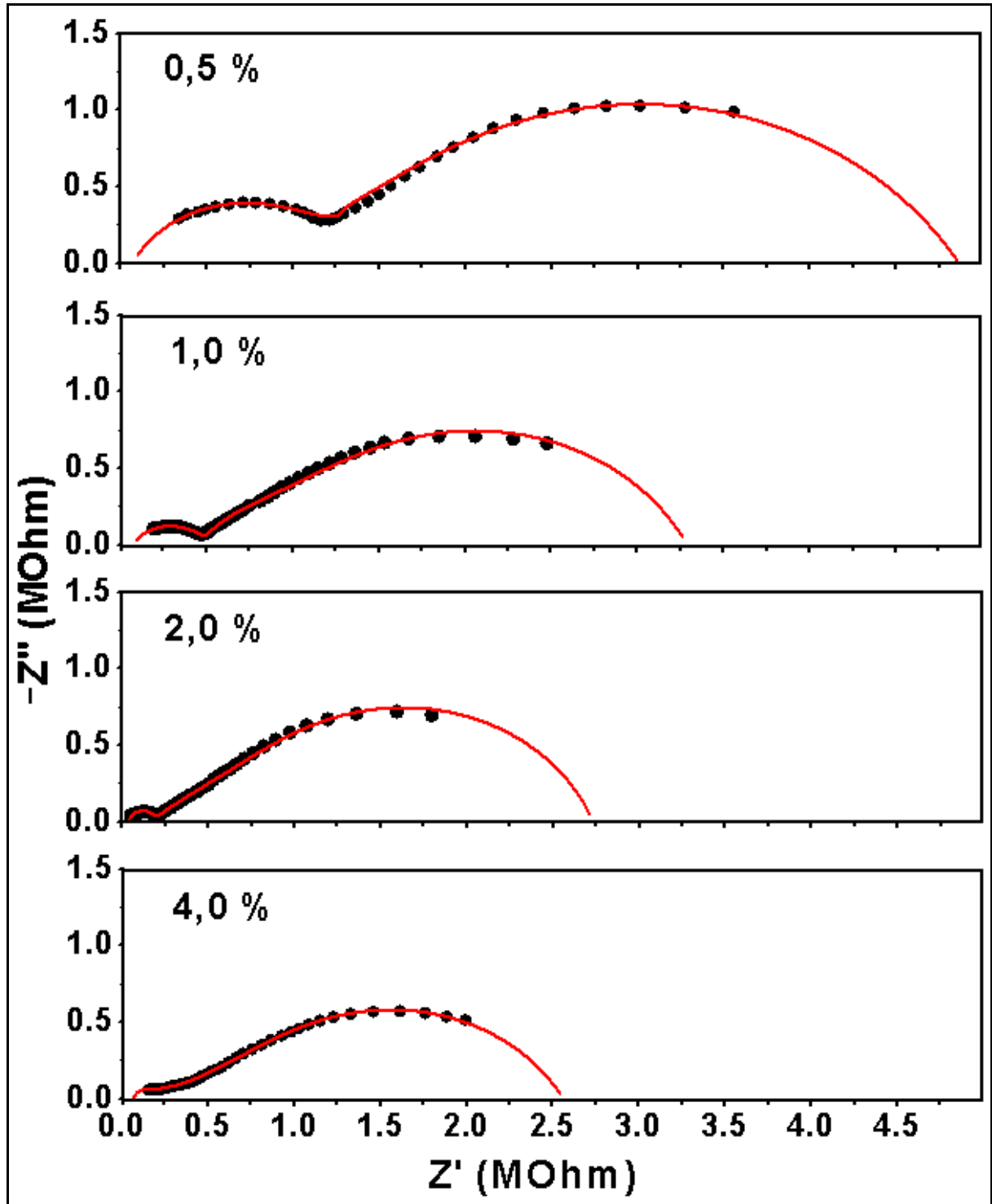


FIGURA 3.18: Dados experimentais (●) do espectro de impedância do sistema aço AISI 1020/emulsões, sobrepostos pelo ajuste teórico do circuito equivalente da figura 3.11 (—).

TABELA 3.5: Valores obtidos experimentalmente através do ajuste dos espectros e circuito equivalente apresentados na Figura 3.18.

[H ₂ O] (%)	CPE _{ads} ^{-C} (F s ⁿ⁻¹)	CPE _{ads} ⁻ⁿ	R _{ads} (Ohm)	CPE _{dl} ^{-C} (F s ⁿ⁻¹)	CPE _{dl} ⁻ⁿ	Z _f -R (Ohm)	Z _f -C (F s ⁿ⁻¹)	Z _f ⁿ
0,5	8,83 x 10 ⁻⁷	0,70	1,25 x 10 ⁶	2,48 x 10 ⁻⁵	0,66	3,55 x 10 ⁶	73	0,82
1,0	2,27 x 10 ⁻⁷	0,67	4,56 x 10 ⁵	1,82 x 10 ⁻⁵	0,98	2,78 x 10 ⁶	3869	0,35
2,0	2,22 x 10 ⁻⁷	0,93	1,56 x 10 ⁵	8,56 x 10 ⁻⁶	0,84	2,54 x 10 ⁶	4905	0,38
4,0	4,29 x 10 ⁻⁷	0,53	2,63 x 10 ⁵	6,66 x 10 ⁻⁷	0,94	2,30 x 10 ⁶	2556	0,35

Como descrito anteriormente, pela extrapolação do semi-círculo de menor frequência foi possível obter o valor da R_{ct} e então pode-se estimar as taxas de corrosão do aço AISI 1020 em emulsões de petróleo/água do mar, conforme apresentadas na Tabela 3.4.

TABELA 3.6: Estimativas das taxas de corrosão para emulsões de petróleo/água com diferentes concentrações de água do mar. (T = 40 °C).

[H ₂ O _{mar}] (%)	0,5	1,0	2,0	4,0
Taxa de corrosão (mm/ano)	1,81 x 10 ⁻²	2,25 x 10 ⁻²	2,53 x 10 ⁻²	3,02 x 10 ⁻²

Como pode ser observado na Tabela 3.4, a taxa de corrosão aumenta significativamente passando de baixa corrosão (< 0,025 mm/ano) [62] nos casos de emulsões com teor de água menor que 2,0 % para corrosão moderada (0,025 ~ 0,126 mm/ano) [62] nos teores acima desse valor, o que também foi corroborado pela análise qualitativa das micrografias apresentadas na Figura 3.10.

3.4 - Estudos com o extrato aquoso do petróleo

Esta etapa experimental foi realizada a fim de averiguar a intensidade de corrosão causada no aço AISI 1020 pela fase aquosa do petróleo, aqui denominada por extrato aquoso. Uma vez que foi utilizado apenas um tipo

de petróleo natural para extração da água, será apresentada a medida de curva de polarização apenas para 1 amostra de extrato aquoso.

O ensaio de curva de polarização feito com o aço em extrato aquoso foi realizado após 6000 segundos de estabilização em potencial de circuito aberto, E_{oc} , conforme apresentado na Figura 3.19. O E_{oc} é um potencial misto que pode ser utilizado como indicativo do potencial de corrosão, E_{cor} , de um sistema em análise. Como pode ser observado nesta figura, em torno de 1300 segundos observa-se um rápido decaimento de potencial, fator que pode estar associado à despassivação da superfície do eletrodo tornando-o susceptível ao processo de oxidação. A partir de então esse potencial torna-se mais estável, em um valor próximo a $-0,62$ V (vs. Ag/AgCl).

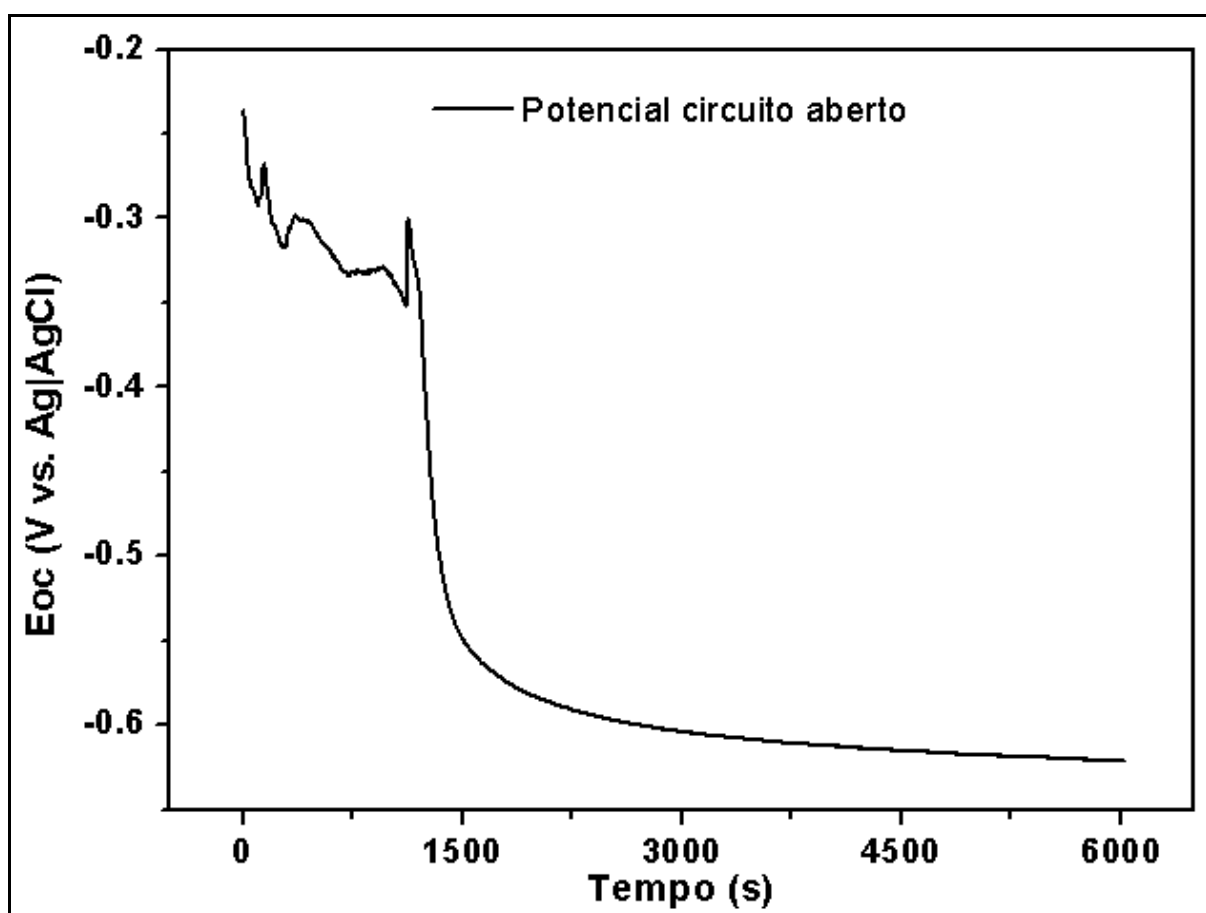


FIGURA 3.19: Curva de potencial de circuito aberto, E_{oc} , do sistema aço AISI 1020/extrato aquoso; $v = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 25$ °C.

Após a estabilização do E_{oc} foi obtida a curva de polarização a uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ e com um intervalo de potenciais de 200 mV no lado catódico e anódico. A varredura de potencial se deu, portanto, a partir de $-0,82 \text{ V}$ indo para o sentido anódico até $-0,42 \text{ V}$, como mostra a Figura 3.20.

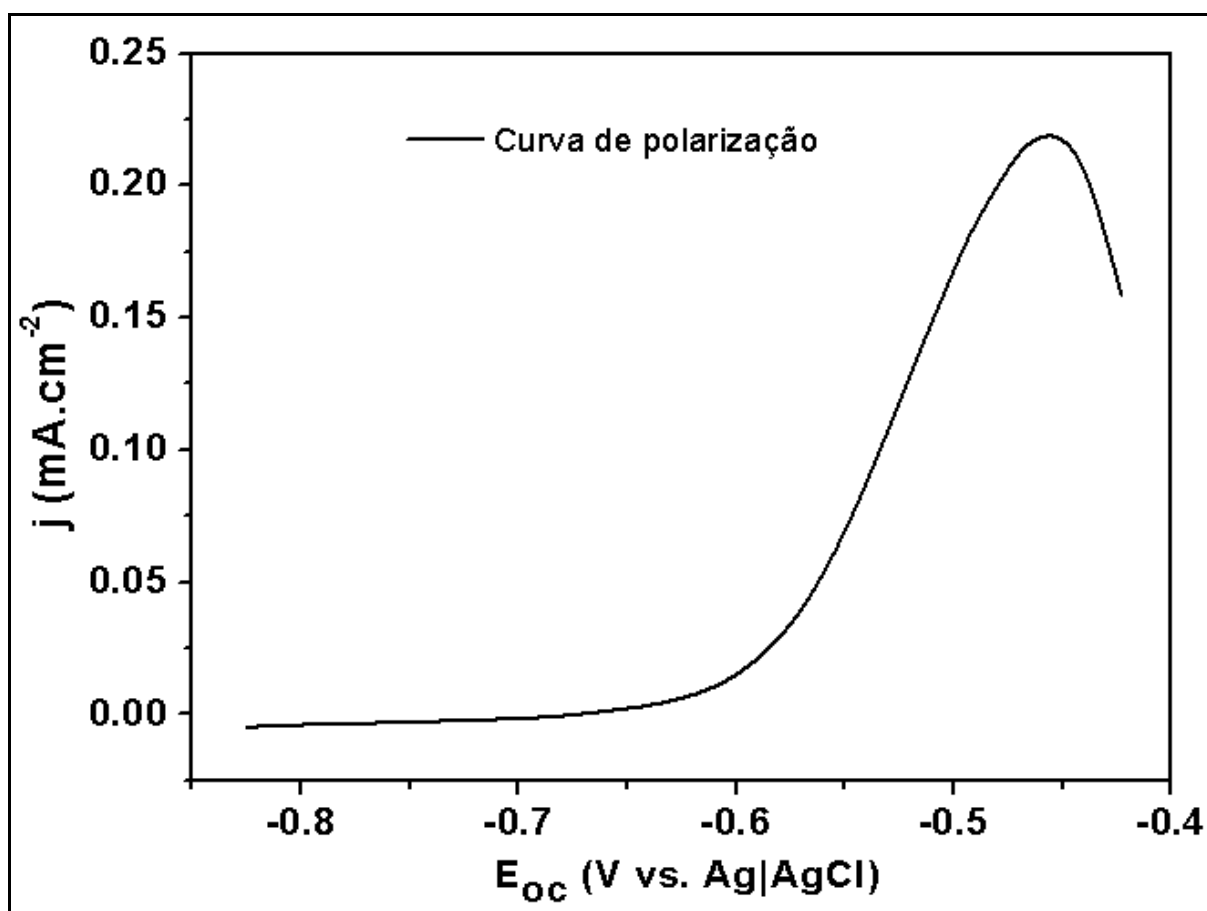


FIGURA 3.20: Curva de polarização do sistema aço AISI 1020/extrato aquoso; $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pode ser verificado pelas imagens ópticas obtidas *in-situ* durante a curva de polarização, Figura 3.21, que até o potencial de $-0,72 \text{ V}$ não é evidenciada nenhuma alteração na morfologia do eletrodo, figura 3.21a. No entanto, quando o potencial atinge valores próximos a $-0,62 \text{ V}$ pequenos pites começam a ser perceptíveis, figura 3.21b, que é a região da curva de polarização onde a densidade de corrente começa a aumentar significativamente. Na região acima de $-0,52 \text{ V}$, figuras 3.21c e 3.21d, o ataque já é intenso e pode-

se observar a corrosão agindo os contornos de grão e início da formação de pequenos pites nos próprios grãos do aço.

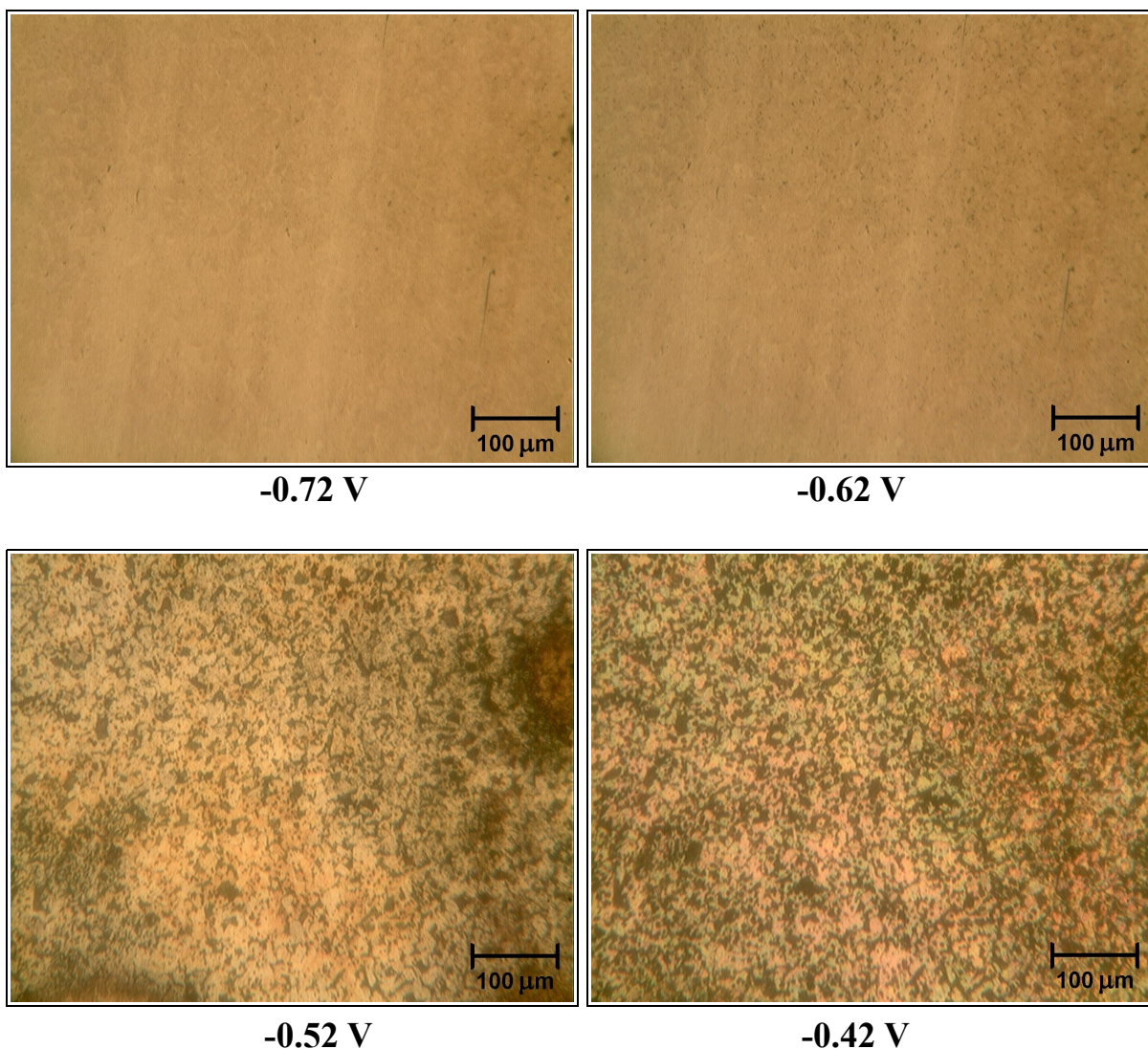


FIGURA 3.21: Micrografias ópticas obtidas *in-situ* durante monitoramento da curva de polarização da figura 3.20, do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo em diferentes potenciais.

A partir da curva de polarização da figura 3.20 foi possível obter o diagrama de Tafel, conforme apresentado na Figura 3.22. Através da extrapolação das retas de Tafel foi calculada a taxa de corrosão para o sistema aço/extrato aquoso de petróleo, obtendo-se um valor de $27,5 \mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$. Comparada com as taxas de corrosão obtidas para as emulsões, a corrosão do aço AISI 1020 pelo extrato aquoso apresenta a mesma ordem de grandeza.

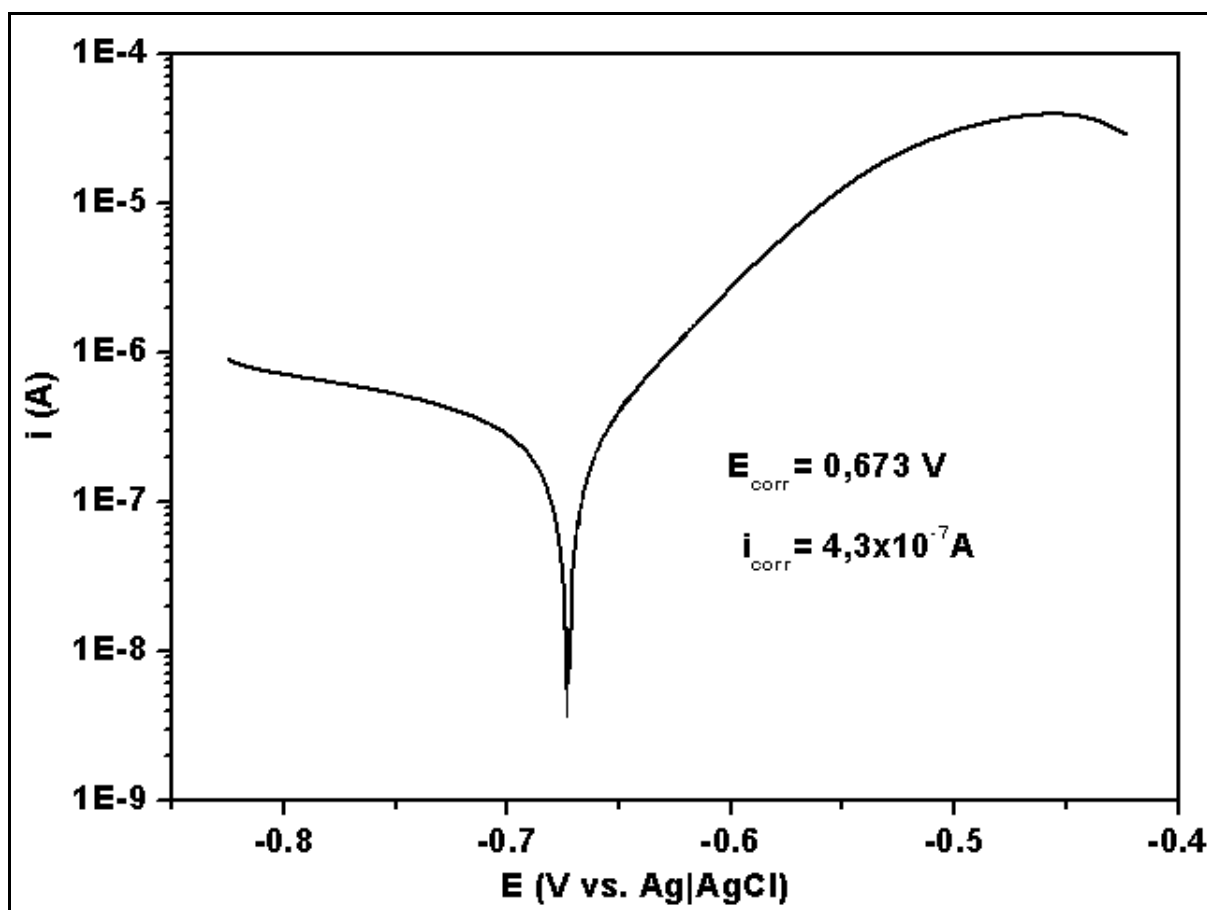


FIGURA 3.22: Diagrama de Tafel referente a curva de polarização do aço AISI 1020 em extrato aquoso de petróleo.

3.5 - Medidas de Ruído Eletroquímico

Nesta etapa do trabalho são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos através da técnica de ruído eletroquímico para monitorar os prováveis tipos de corrosão que ocorrem no aço AISI 1020 em contato com petróleo. Embora a técnica de impedância eletroquímica tenha fornecido uma grande quantidade de informações a cerca das características físico-químicas e de taxas de corrosão para o sistema aço/petróleo, devido à complexidade de tal sistema torna-se difícil identificar o tipo de corrosão apenas com os parâmetros obtidos a partir dos espectros de impedância. Portanto, a fim de complementar as informações sobre os processos corrosivos deste sistema, com o auxílio da transformada de ondaletas foi possível analisar os sinais de ruído de corrente gerados durante a corrosão do aço em petróleo e quantificar os dois tipos de

corrosão existentes: uniforme e localizada. Também, utilizando planejamento fatorial, foi possível criar correlações entre as principais espécies corrosivas contidas no petróleo e os dois tipos de corrosão.

Durante as análises de ruído eletroquímico foram obtidos os sinais de ruído de potencial, R_V , e ruído de corrente, R_I , simultaneamente para cada um dos experimentos do planejamento fatorial mostrados na tabela 2.4 para o sistema aço/petróleo após diferentes tempos de imersão dos eletrodos. A Figura 3.23 mostra um exemplo desses sinais, para o experimento 06 após 2 dias de imersão onde observa-se ruídos de potencial na ordem de 10^{-5} V e ruídos de corrente na ordem de 10^{-9} A.

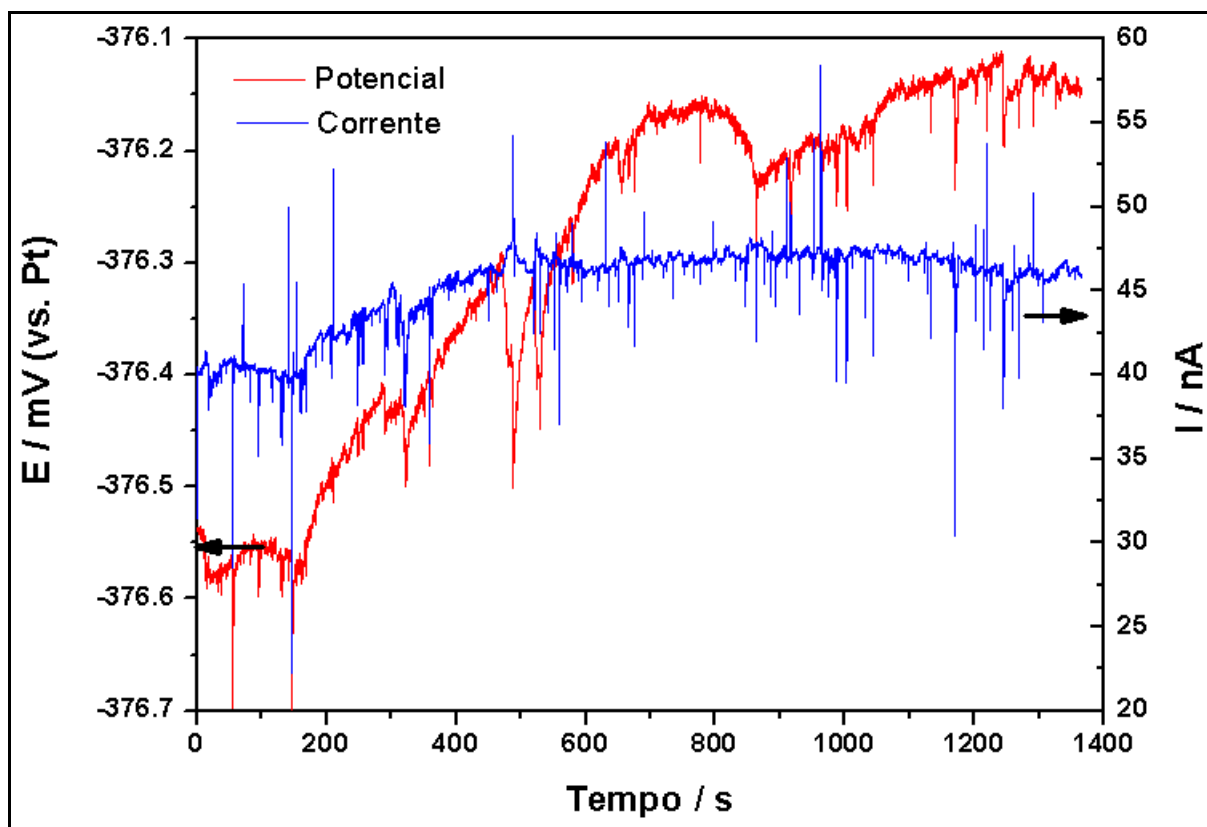


FIGURA 3.23: Sinais originais do ruído de potencial e corrente após 2 dias para o sistema aço AISI 1020/petróleo (experimento 06, tabela 2.4); $T = 40$ °C.

Como já descrito na seção introdutória, esses ruídos gerados são na verdade flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário durante o processo de corrosão. Nessa situação de estado

estacionário, a carga produzida pelas reações anódicas no metal podem ser consumidas pelas reações de redução faradaica de espécies químicas encontradas na interface metal/petróleo, tais como: oxigênio, ácidos orgânicos, H_2S , CO_2 , dentre outras dependendo a composição do meio. Essa carga pode ser também consumida pelo recarregamento da capacitância interfacial do filme passivo formado. Na maioria dos casos o processo de redução não é suficientemente rápido para consumir toda a carga proveniente da oxidação do metal, logo a maior parte dessa carga gerada será utilizada para o recarregamento capacitivo do filme [134,135]. Dessa forma a lenta recuperação dos transientes de potencial é causada por esse processo de descarga capacitiva e se torna mais conveniente utilizar o sinal de ruído de corrente para análise do processo de corrosão. Um transiente de potencial e corrente dos sinais da figura 3.23 é mostrado em detalhe na Figura 3.24, onde é possível observar essa diferença no tempo de reestabilização comentada anteriormente entre o potencial, que neste caso leva cerca de 15 segundos, e a corrente que leva cerca de 5 segundos.

De acordo com vários estudos [90,134,136–141], tem sido atribuído que grandes transientes nos sinais de potencial e corrente indicam a formação de pites. O aumento brusco da corrente e da queda do potencial são causados causados pelo colapso local do filme passivo. Depois de um pequeno período de tempo de crescimento do pite a repassivação da área afetada por esse ataque se inicia e o valor de corrente tende a voltar ao original. Portanto, os transientes de corrente refletem diretamente os processos de iniciação, crescimento e repassivação de pites, enquanto as flutuações de potencial resultam principalmente do efeito dominante da capacitância do eletrodo gerada na interface metal/eletrólito.

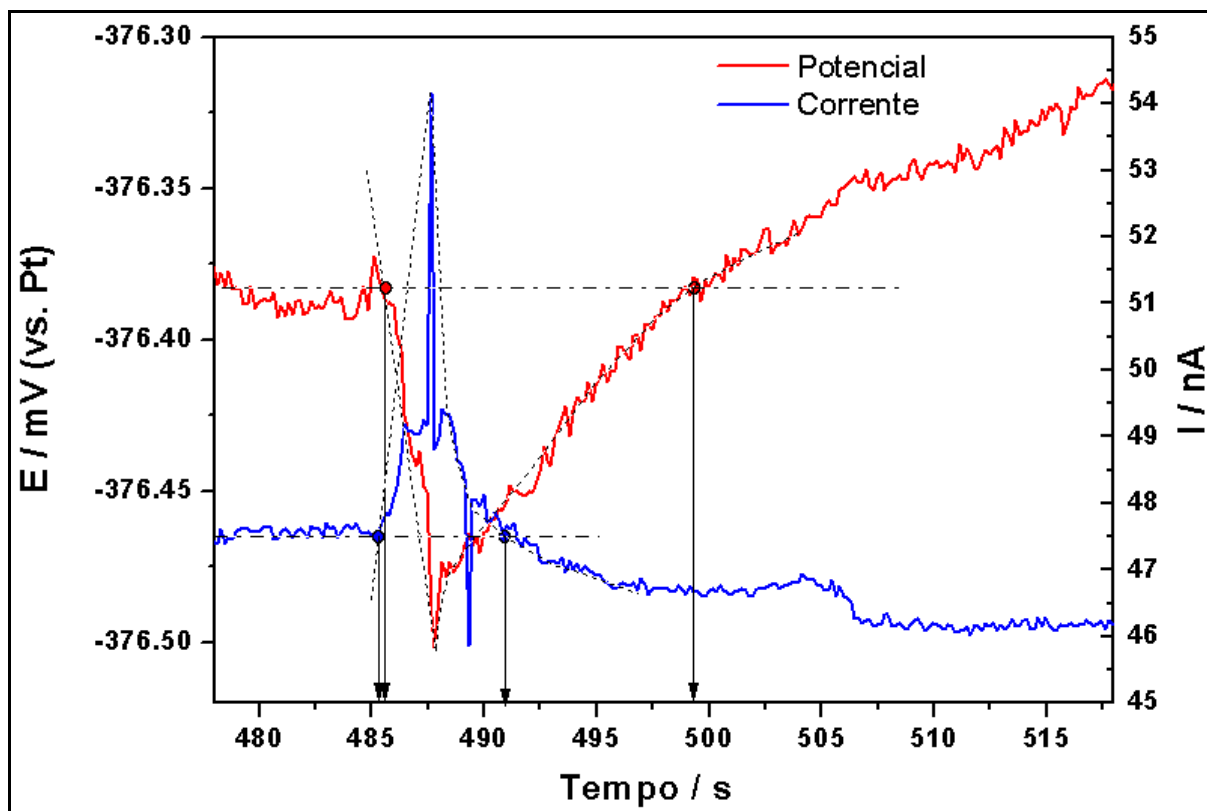


FIGURA 3.24: Transientes de potencial e corrente, obtidos dos sinais da figura 3.23, evidenciando seus diferentes tempos para reestabilização.

Como mencionado na seção introdutória desse trabalho, o uso da transformada de ondaletas pode ser utilizado para detectar e classificar transientes em sinais de ruído eletroquímico em função do tempo, uma vez que estimar a posição e o tempo médio de duração de cada transiente visualmente através do sinal original seria praticamente impossível. Além disso, presume-se que os transientes podem se sobrepor uns aos outros durante a formação simultânea de dois ou mais pites, com vários picos que devem ser considerados como transientes diversos. Desse modo, utilizando a transformada de ondaletas foi possível fazer a análise do sinal de ruído de corrente em relação ao tempo de duração média de cada transiente e a energia acumulada nos mesmos.

O diagrama esquemático para a transformada de ondaletas da Figura 3.25 mostra a relação entre a frequência de cada nível de decomposição (d1-d8) e o número de dados, os quais são reduzidos em duas vezes a cada estágio de decomposição. Desse modo, uma vez que a família de ondaletas

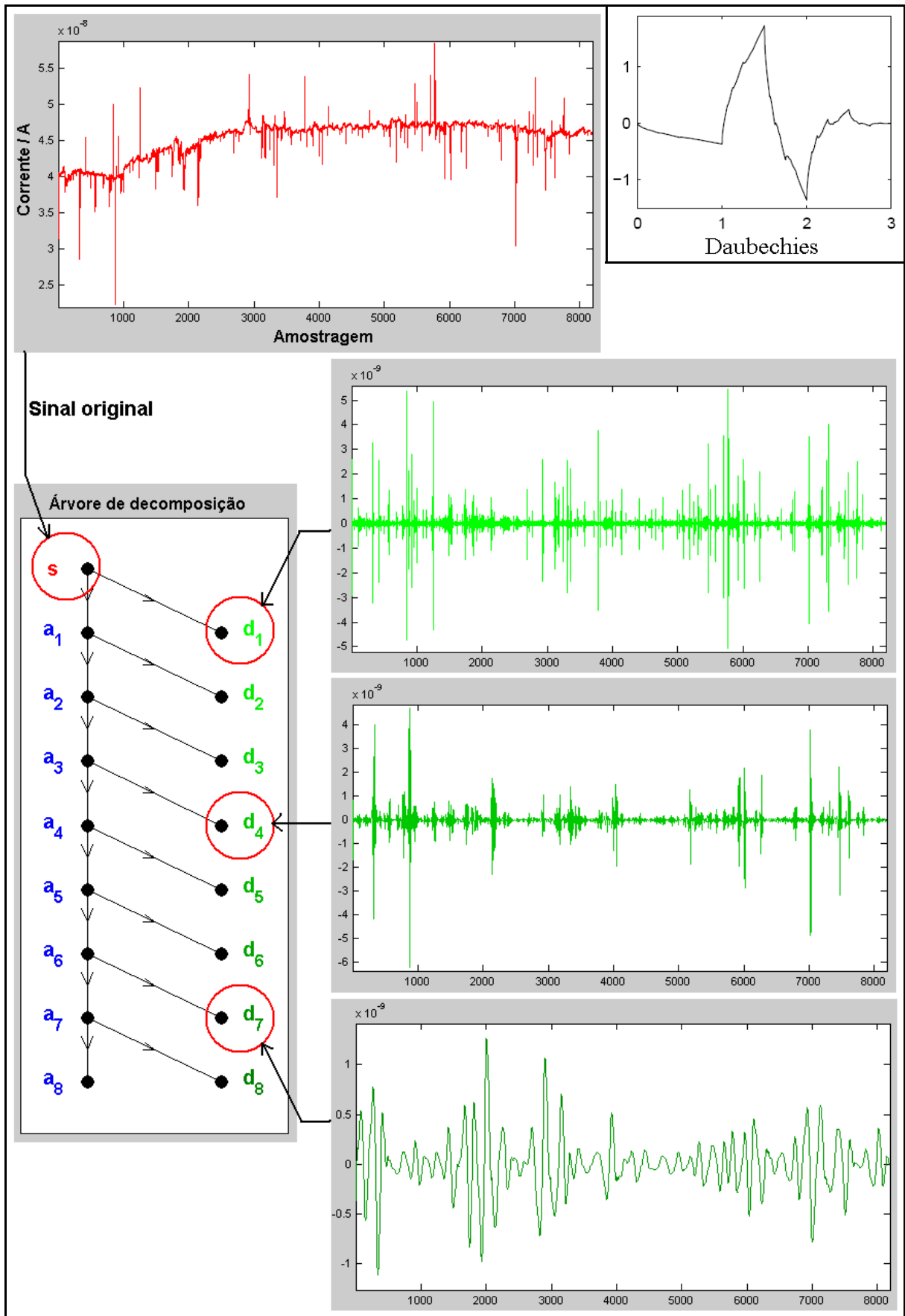


FIGURA 3.25: Diagrama esquemático para a decomposição de energia do sinal de corrente da figura 3.26 através da transformada de ondaletas.

Daubechies (detalhe na figura 3.25) utilizada no algoritmo apresenta formato próximo aos sinais de ruído e a frequência do ruído está relacionada ao tipo de corrosão, é possível associar e quantificar a energia acumulada em cada nível de decomposição ao tipo de corrosão referente ao sinal de corrente original através de diagramas de distribuição de energia [77,96,107,110,141].

Ainda em relação ao processo de decomposição, é importante lembrar, conforme comentado no capítulo introdutório, que além dos níveis de detalhes, d_1 - d_8 , também é gerado o sinal de aproximação a_8 que contém a tendência do sinal original. Conforme será explicado na sequência, a partir da decomposição são extraídas as energias relativas a cada nível, incluindo a energia do sinal a_8 . Sabe-se que a distribuição de energia em relação aos coeficientes dos níveis d_1 - d_8 refletem principalmente as informações sobre os processos de iniciação ou desenvolvimento de corrosão e que o sinal a_8 está relacionado com a oscilação de frequência muito baixa (<10 mHz) ou tendência da corrente contínua, dc, gerada entre os eletrodos ET_1 e ET_2 durante todo processo corrosivo [107]. Conseqüentemente, como esta corrente gerada não tem relação direta aos processos corrosivos a energia do sinal a_8 será desconsiderada da análise.

A Tabela 3.7 mostra a frequência média do sinal contido em cada nível de decomposição e o período médio, ou seja, o tempo médio de duração do transiente contido no sinal para os processos de decomposição efetuados neste trabalho. Como já foi comentado anteriormente, pode-se observar nessa tabela que a frequência contida em cada nível é a metade da frequência do nível anterior.

TABELA 3.7: Frequência e período médios para cada nível de decomposição por transformada de ondaletas dos sinais de ruído eletroquímico.

	sinal	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8
Freq. (Hz)	6,024	3,012	1,506	0,753	0,377	0,188	0,094	0,047	0,024
Período (s)	0,17	0,33	0,66	1,33	2,66	5,31	10,62	21,25	42,50

Uma vez que o sistema aço/petróleo demora para se aproximar do estado estacionário, conforme já foi observado nos casos das emulsões (figura 3.5), foram aguardadas 48 horas para coletar os primeiros sinais de ruído eletroquímico para cada um dos experimentos do planejamento fatorial. Na Figura 3.26 são apresentados os sinais de ruído de corrente para esses experimentos.

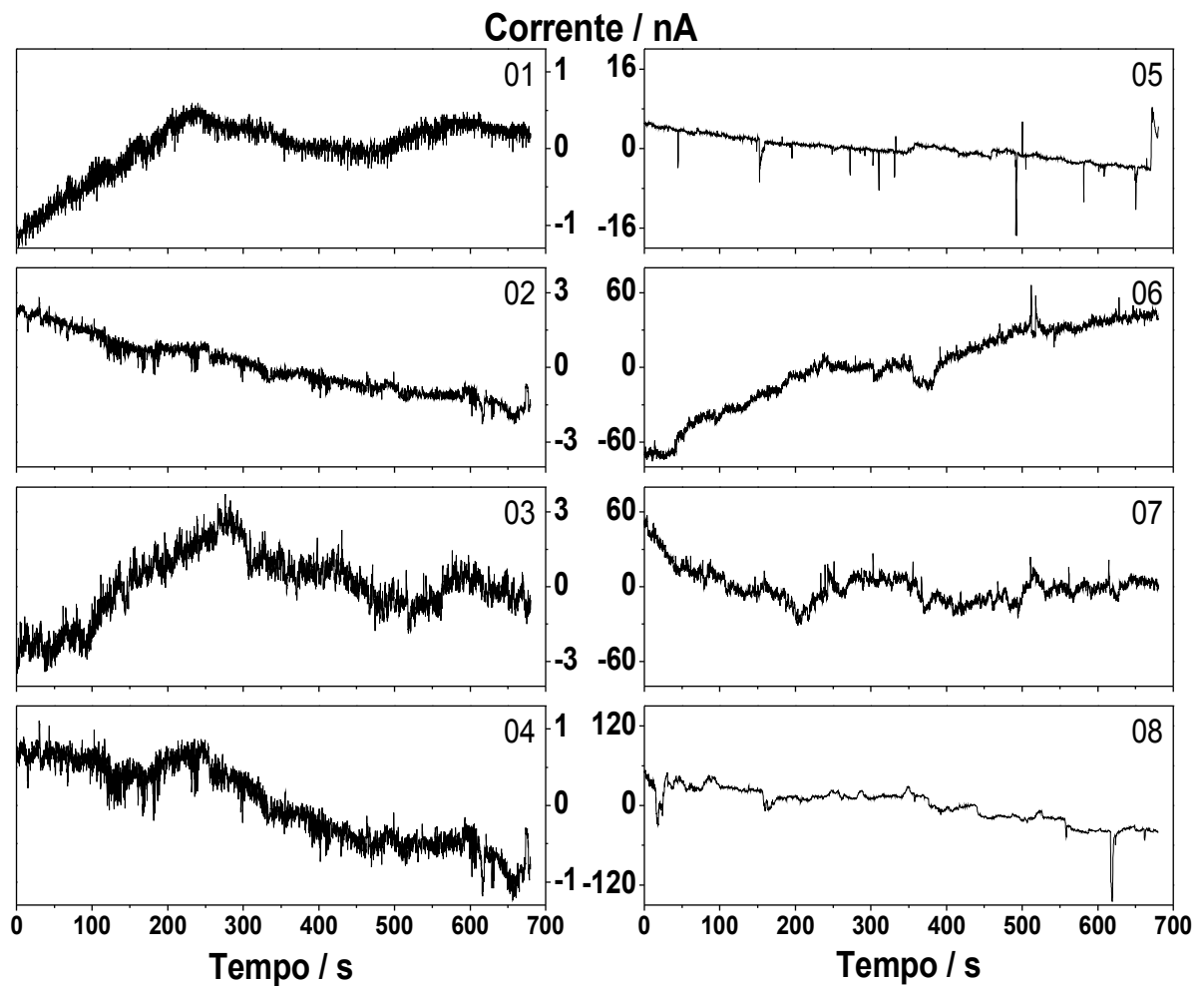


FIGURA 3.26: Ruído de corrente do aço AISI 1020 em amostras de petróleo com diferentes composições, após 48 horas de imersão. ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A partir de uma análise visual é possível apenas constatar que para as amostras de petróleo contendo menor teor de água do mar (experimentos 01 a 04) a intensidade dos ruídos de corrente de corrosão é menor do que para as amostras com maior teor de água (experimentos 05 a 08). Portanto, para podermos realizar uma análise mais aprofundada destes sinais foi realizado o

processo de transformada de ondaletas, conforme o esquema da figura 3.25, para cada um dos 8 sinais de ruído de corrente.

Os dados incluídos na Figura 3.27 mostram que o sinal de ruído de corrente, no topo da figura, analisado para o experimento 01 é composto de tipos distintos de eventos, que podem ser classificados de acordo com suas escalas de frequência, ou seja, constantes de seu tempo. Nesta decomposição, eventos com constantes de tempo caracteristicamente pequenos são representados pelos coeficientes contidos nos níveis de escala fina, d_1 - d_4 , enquanto que os eventos com maiores constantes de tempo são representados pelos coeficientes contidos nos níveis de escala larga, d_5 - d_8 .

Uma vez que o processo de decomposição dos sinais de ruído é apenas uma etapa matemática para possibilitar a classificação e quantificação dos processos corrosivos que ocorrem no sistema, não serão apresentados neste trabalho os diagramas de decomposição para todos os experimentos. A forma mais comum de representar e interpretar os resultados obtidos da transformada de ondaletas neste tipo de aplicação, é através da estimativa da contribuição energética de cada nível de decomposição em relação ao sinal original. Neste contexto, a energia do sinal é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$E = \sum_{n=1}^N x_n^2 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad \text{Equação 33}$$

A fração de energia associada a nível de decomposição pode ser calculado da seguinte forma:

$$E_j^d = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^j} d_{j,n}^2 \quad j = 1, 2, \dots, J \quad \text{Equação 34}$$

$$E_j^s = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^j} s_{j,n}^2 \quad \text{Equação 35}$$

Uma vez que as o tipo de ondaleta escolhida para está análise

possui propriedade de ortogonalidade, a seguinte equação é satisfeita:

$$E = E_J^s + \sum_{j=1}^J E_j^d \quad \text{Equação 36}$$

As parcelas da energia relativa acumulada em cada nível contra o nome de cristal são referidos como o enredo de distribuição de energia (EDP) a seguir.

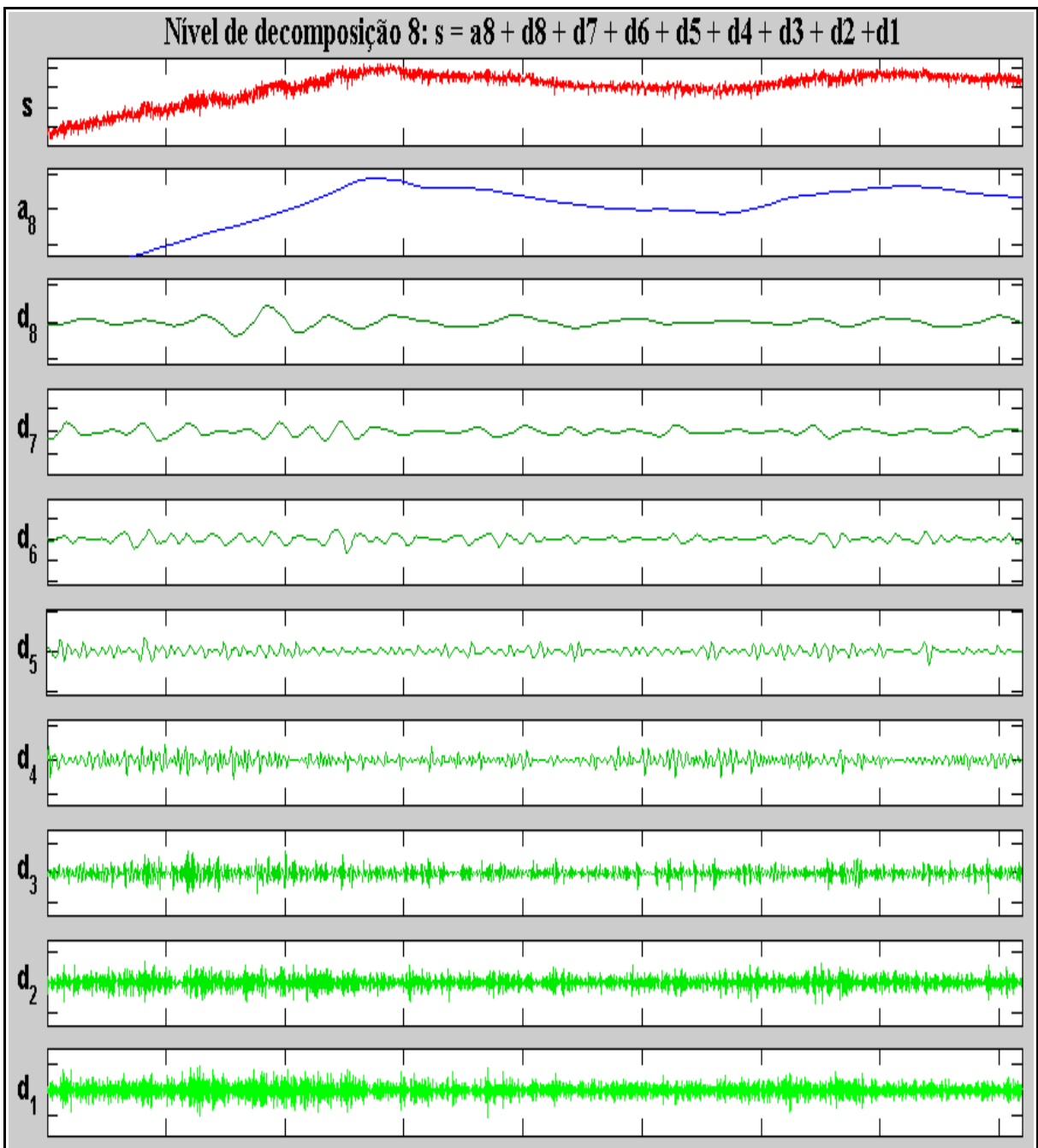


FIGURA 3.27: Níveis de decomposição resultantes da análise da transformada de ondaletas do sinal de ruído de corrente para o experimento 01 após 48 horas.

Deste modo, para qualificar e quantificar o tipo de corrosão em cada sistema, é feita uma análise das parcelas da energia relativa acumulada em cada nível de decomposição dispostas graficamente como diagramas de distribuição de energia do sinal, conforme apresentado na Figura 3.28. Neste diagrama as energias dos níveis d_1 a d_4 estão relacionados a eventos de corrosão com constantes de tempo pequenas ($\tau < 2,6$ s), ou seja, processos de corrosão generalizada, enquanto as energias dos níveis d_5 a d_8 aos eventos de corrosão localizada ($\tau > 2,6$ s) [96].

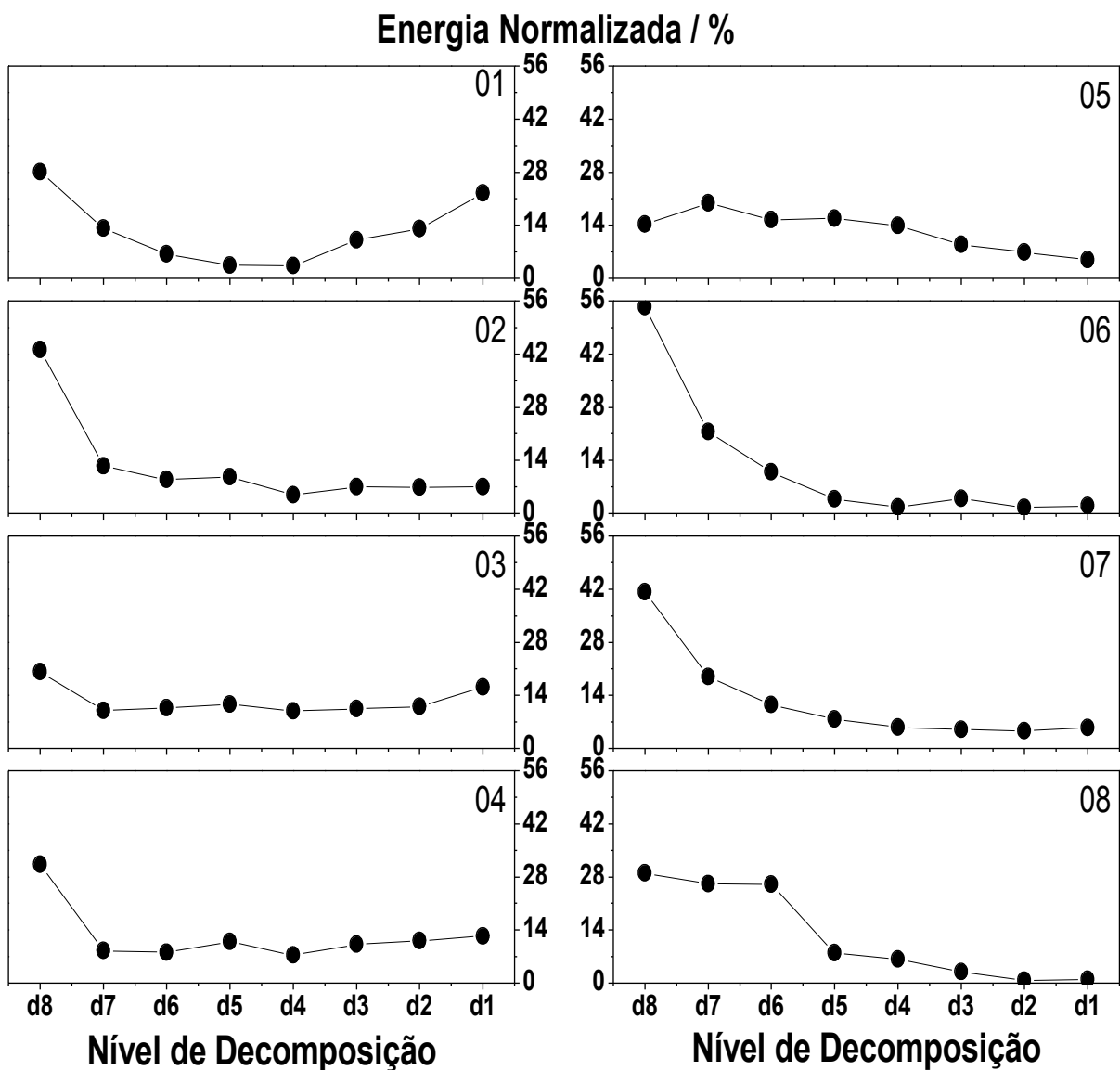


FIGURA 3.28: Diagramas de distribuição de energia obtidos a partir da análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/petróleo após 48 horas.

Conforme comentado anteriormente, apenas será discutida a parcela de energia relativa aos coeficientes dos níveis d_1 a d_8 , os quais tiveram suas energias normalizadas.

Analisando estes diagramas fica claro que para os experimentos 05 a 08 há maior tendência de corrosão localizada, como já foi comentado sobre a maior quantidade de ruído observado no sinais de corrente para estes experimentos. Uma possível justificativa para isto é seria a maior quantidade de íons Cl^- presentes no petróleo, devido à maior quantidade de água do mar, o que leva à formação de pites no aço. A presença desse tipo de íon pode acelerar a dissolução da liga metálica e também estabilizar a dissolução de regiões energeticamente favoráveis, como por exemplo as inclusões de MnS e os contornos de grãos, causando portanto a corrosão localizada [142].

Além desta análise após os 2 dias de imersão dos eletrodos, afim de verificar possíveis mudanças no tipo de corrosão desenvolvido, também foram analisados o processo de corrosão para o sistema aço AISI 1020 nos diferentes meios de petróleo após diferentes tempos de imersão: 15 dias, 31 dias e 55 dias. Os diagramas da Figura 3.29 apresentam todos estes resultados.

A partir destes dados é possível perceber que, na maioria dos casos, existe uma tendência em aumentar os processos de corrosão localizada e diminuir o processo de corrosão generalizada com o passar do tempo. Isto é mais evidente principalmente nos diagramas dos experimentos 01, 03 e 04, os quais apresentavam inicialmente uma forte tendência a desenvolver o tipo de corrosão generalizada. Uma possível explicação para essa variação, poderia ser, como também já foi descrito em alguns trabalhos na literatura [51,52,143], que durante os primeiros dias ocorre uma oscilação entre o crescimento e redissolução de um filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do eletrodo agindo como protetor, sendo que para a formação desse filme ocorre o processo de corrosão generalizada. Após alguns dias, o processo de redissolução tende a entrar em equilíbrio.

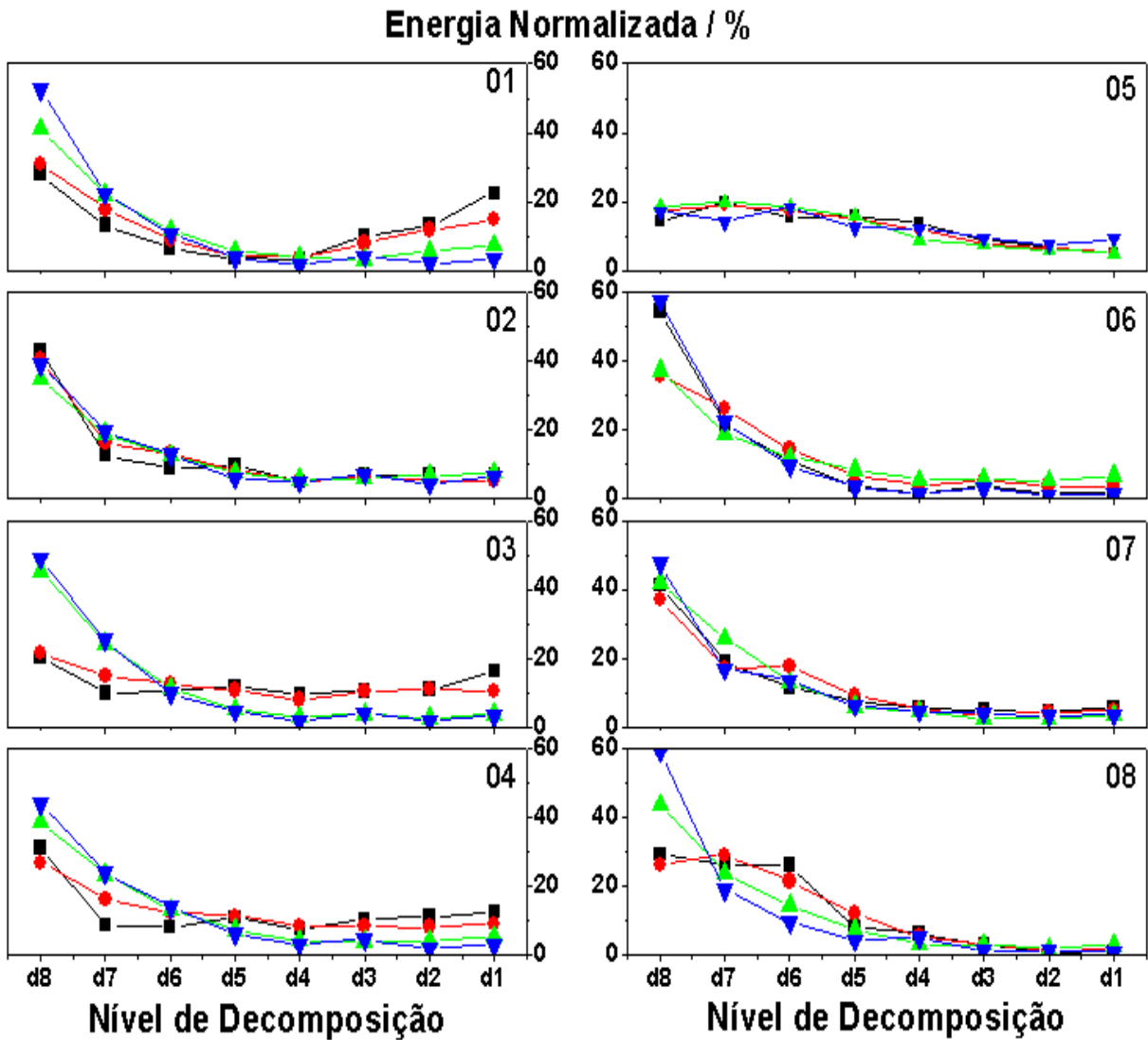


FIGURA 3.29: Diagramas de distribuição de energia para o sistema aço/petróleo após: (■) 2 dias, (●) 15 dias, (▲) 31 dias e (▼) 55 dias de imersão; (T = 40 °C).

De modo geral, para interpretar o efeito que as três variáveis corrosivas utilizadas no planejamento fatorial (H_2O_{mar} , HNaF e Na_2S) tem nesses processos de corrosão, são apresentados na Figura 3.30 o gráfico normal dos efeitos para os dias 2 e 55 referente aos processos de corrosão generalizada. Cabe ressaltar que para fazer o cálculo dos efeitos principais, uma das condições experimentais foi reproduzida em triplicada e então a partir do desvio padrão e erro para esta condição foram calculados os efeitos de todos experimentos. Neste gráfico os efeitos que mais se distanciam do valor zero são os que apresentam maior significância. Quando o valor se encontra na extremidade

negativa é porque as variáveis envolvidas contribuem pouco para desenvolver corrosão generalizada mas contribuem bastante para o processo de corrosão localizada, sendo que para os valores da extremidade positiva ocorre o inverso.

É possível observar através do gráfico dos efeitos que para o segundo dia de imersão a água do mar sozinha é que apresenta maior tendência a gerar corrosão por pite, como já esperado, e as espécies derivadas de sulfeto também tendem a gerar processos de corrosão localizada, provavelmente nas regiões de inclusões e contorno de grãos, as quais são mais susceptíveis ao ataque durante os primeiros dias de imersão do aço. O efeito cruzado das espécies naftênicas e de sulfetos contribuem para o processo de corrosão generalizada, e isso pode ser explicado pela capacidade que alguns ácidos orgânicos tem de redissolver o filme de FeS formado sobre os grãos ferríticos. Para o último dia de imersão, dia 55, já é possível observar que o efeito cruzado entre a água e o sulfeto é o mais importante na formação de corrosão localizada. Uma vez que o filme de sulfeto de ferro esteja formado sobre o eletrodo, a presença de íons Cl^- encontrados na fase aquosa que esteja aderida sobre sua superfície tende a destruir pequenas regiões formando falhas que expõe a superfície do aço novamente ao meio corrosivo, gerando desta forma um pequeno transiente de corrente característica de corrosão localizada.

Para uma melhor visualização dos efeitos calculados, são apresentados os cubos na Figura 3.31 onde os valores nos vértices representam a somatória da energia para os eventos de corrosão generalizada ($\text{Ed}_1 + \text{Ed}_2 + \text{Ed}_3 + \text{Ed}_4$) e localizada ($\text{Ed}_5 + \text{Ed}_6 + \text{Ed}_7 + \text{Ed}_8$). As flechas indicam o sentido que é mais provável de ocorrer o tipo de corrosão, generalizada ou localizada, para o dia 2 e 55 após imersão dos eletrodos. Dentre os fatores principais, observa-se que os processos de corrosão generalizada tendem a ocorrer quando os teores de água e sulfeto são menores, enquanto a corrosão localizada ocorre nos maiores teores de água e sulfeto. Já a interação HNaf e Na_2S tem um efeito cruzado nestes tipos de corrosão.

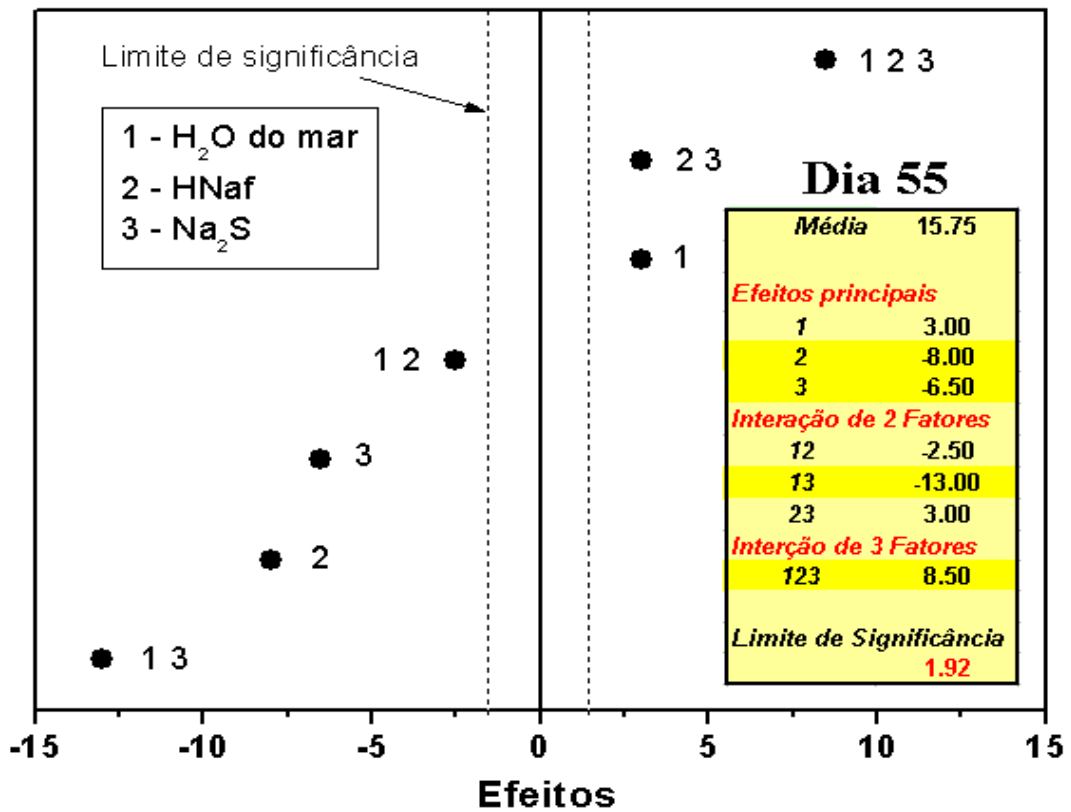
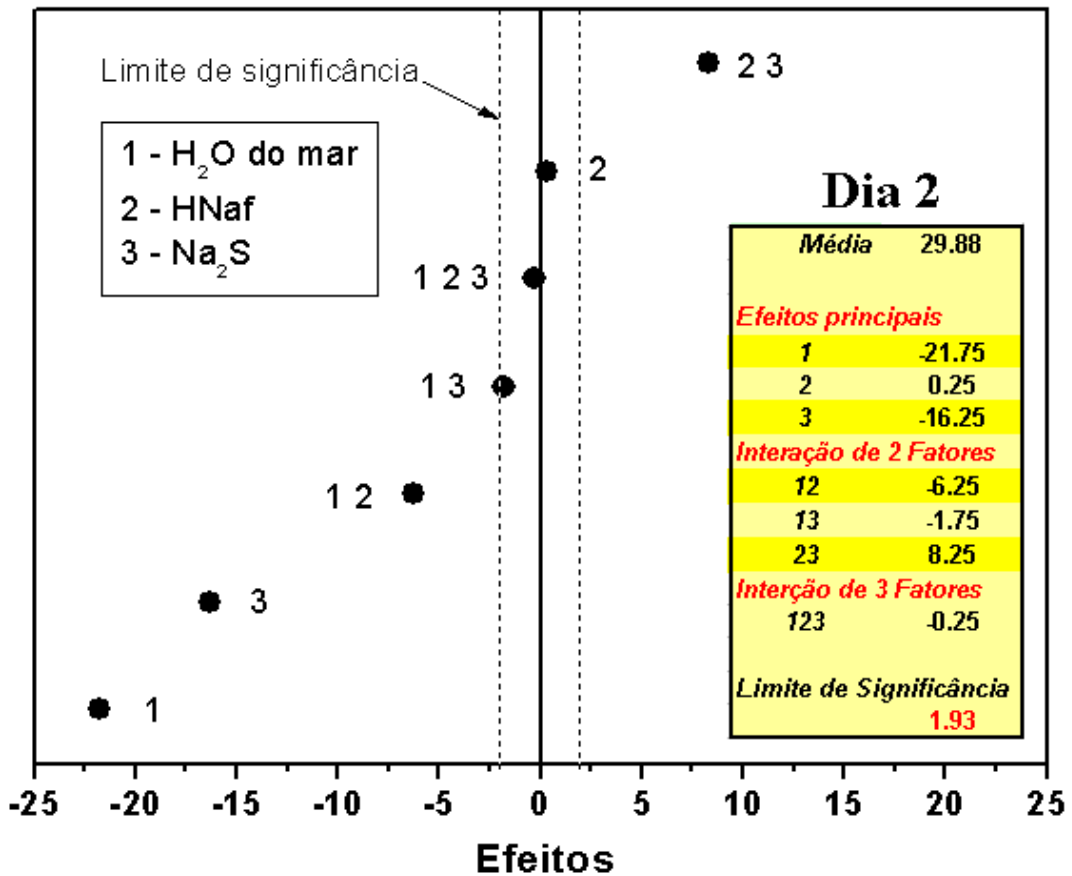


FIGURA 3.30: Gráficos normal dos valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³ a partir das contribuições energéticas do tipo de corrosão generalizada em dois períodos diferentes.

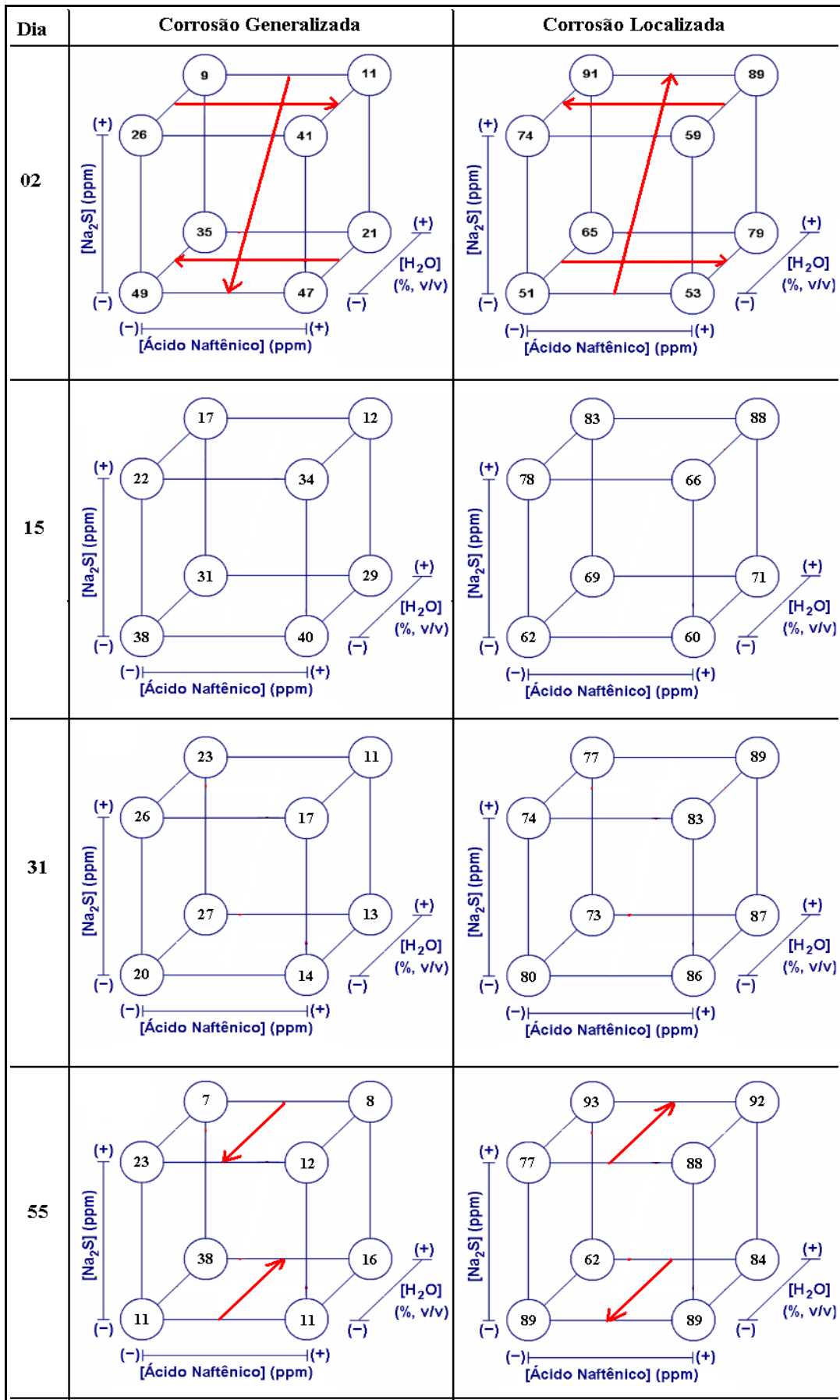
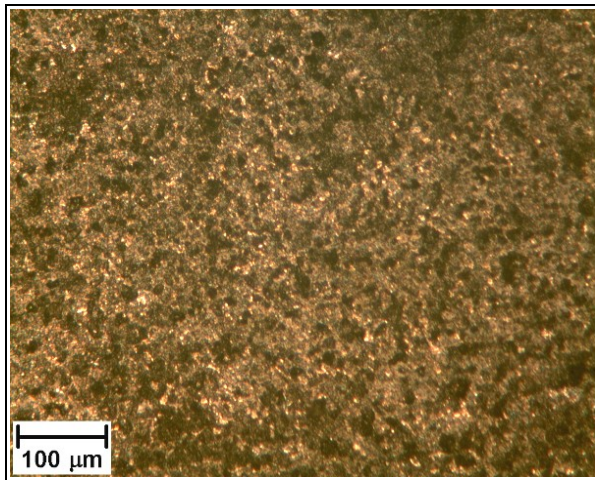


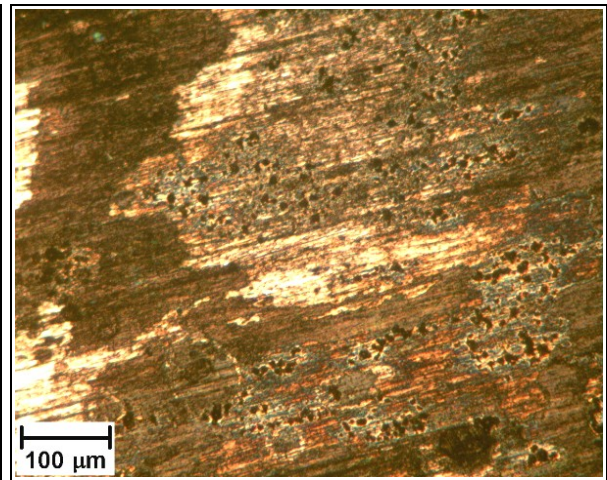
FIGURA 3.31: Interpretação do planejamento fatorial. Os valores nos vértices dos cubos são referentes às energias dos processos de corrosão.

Para corroborar os resultados obtidos pela análise de ruído eletroquímico, foram obtidas imagens de microscopia ópticas dos eletrodos de aço após 6 meses imersos nos meios estudados. As microscopias da Figura 3.32, mostram a formação dos dois tipos de corrosão em todos os casos estudados, sendo que as contribuições energéticas para os processos de corrosão do tipo generalizada e localizada são diferentes em cada caso, conforme mostrado anteriormente. Dentre essas micrografias, duas condições experimentais nas quais é fácil de se observar os dois tipos de corrosão são os experimentos 02 e 06, sendo que no primeiro caso pode-se observar claramente a existência dos dois tipos de corrosão durante todo tempo de estudo, com a contribuição de cerca de 26 e 74 % de corrosão generalizada e localizada, respectivamente. No segundo caso, experimento 06, fica mais evidente a formação do tipo de corrosão localizada, cerca de 90 %, sendo que a contribuição da corrosão generalizada é de apenas 10 %. No entanto, em todos os casos é possível verificar a presença de pequenos alvéolos ou pites, justificando portanto a maior contribuição energética dos processos de corrosão localizada.



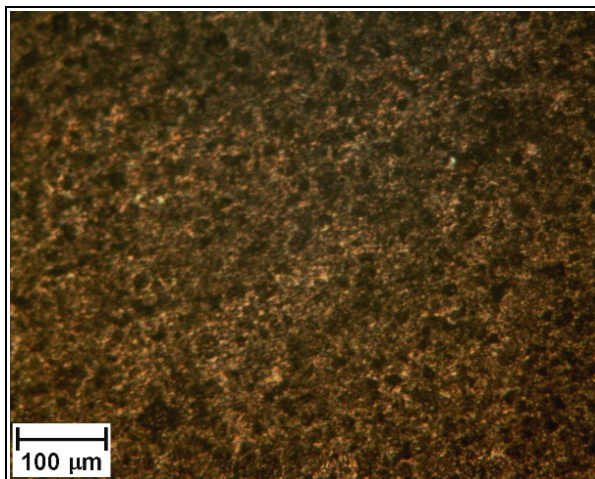
Exp. 01

(0,5% H₂O; 500ppm HNaf; 50ppm Na₂S)



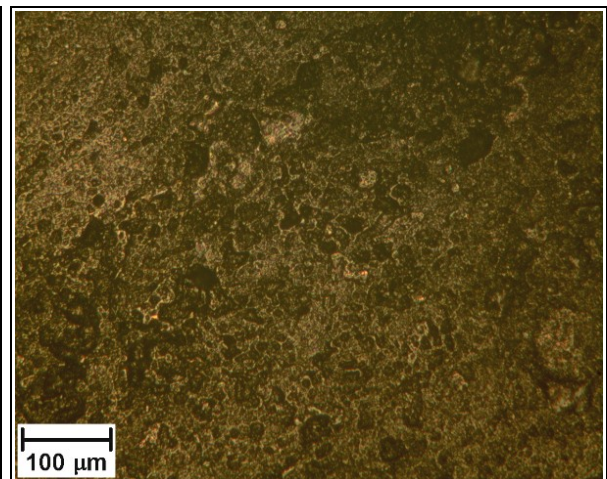
Exp. 02

(0,5% H₂O; 500ppm HNaf; 1000ppm Na₂S)



Exp. 03

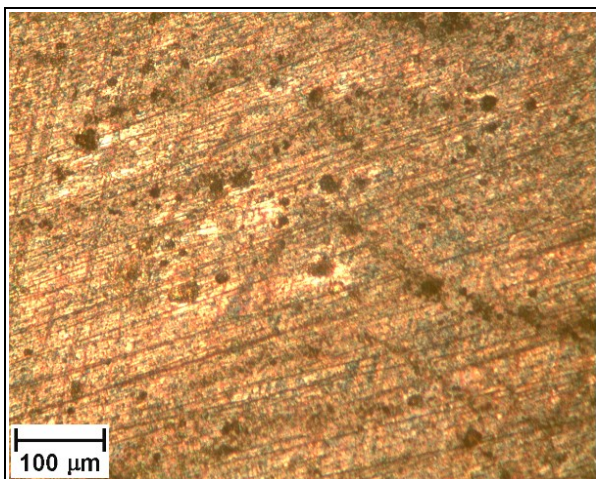
(0,5% H₂O; 3000ppm HNaf; 50ppm Na₂S)



Exp. 04

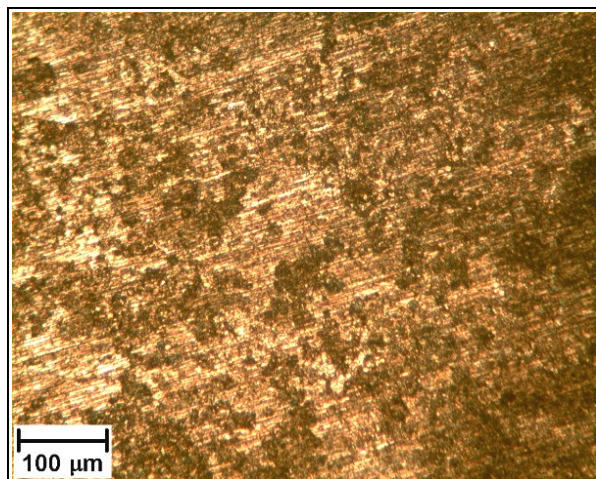
(0,5% H₂O; 3000ppm HNaf; 1000ppm Na₂S)

FIGURA 3.32: Micrografias ópticas do aço AISI 1020 após 6 meses de imersão em petróleo com diferentes composições a 40 °C.



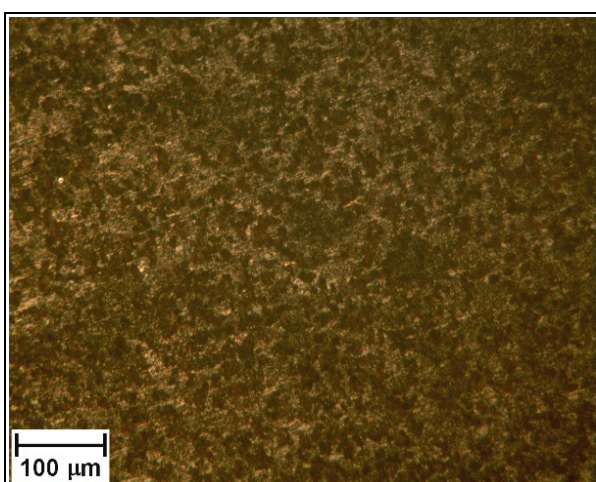
Exp. 05

(4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 50ppm Na₂S)



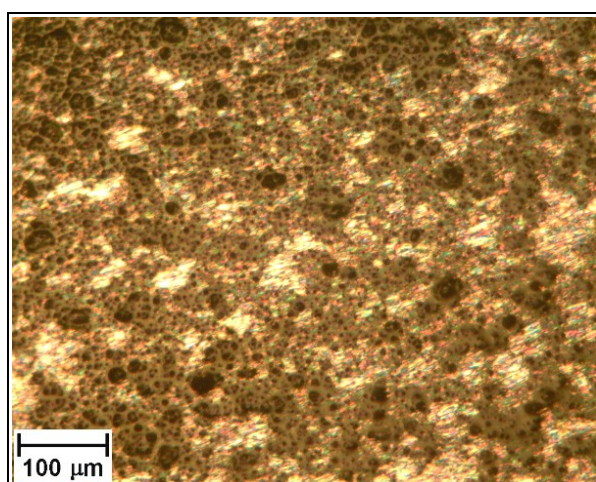
Exp. 06

(4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 1000ppm Na₂S)



Exp. 07

(4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 50ppm Na₂S)



Exp. 08

(4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 1000ppm Na₂S)

FIGURA 3.32: Micrografias ópticas do aço AISI 1020 após 6 meses de imersão em petróleo com diferentes composições a 40 °C.

Este tipo de análise demonstra a possibilidade de detectar os diferentes processos de corrosão codificados em um sinal complexo, tal como no presente caso. Além disso foi possível avaliar o peso relativo dos dois processos que ocorrem ao mesmo tempo. Conseqüentemente, o tratamento de sinais deste tipo de sistema pode ser de grande aplicação como monitoramento de corrosão na indústria de petróleo.

CAPÍTULO 4

4 - CONCLUSÕES

Através das imagens ópticas obtidas foi possível observar uma mudança no tipo de corrosão do aço AISI 1020 em emulsão de petróleo quando esta passa a ter uma composição mais rica em água do mar, sendo que para composições inferiores a 2,0% de água o tipo predominante de corrosão é o alveolar, e para composições superiores a essa quantidade o tipo de corrosão tende a ser por pite. Emulsões de petróleo com quantidade de água do mar superior a 2,0% tendem a apresentar menor valor de E_o após atingir estado de equilíbrio e pode ser verificado um aumento na quantidade de ruído, indicando maior atividade corrosiva e possível mudança do tipo de corrosão.

O espectro de impedância eletroquímica do aço carbono AISI 1020 em petróleo apresenta 3 semi-círculos, sendo que o semi-círculo de alta frequência, acima de 10 Hz é referente aos efeitos resistivos e capacitivos do *bulk* do petróleo, o qual apresenta uma constante de relaxamento na ordem de 1 ms, e uma resistividade de 20,6 M Ω .mm a 40 °C, mas que é sensível a variações de temperatura e composição. Em emulsões de petróleo / água do mar com pouca quantidade de água o espectro apresenta 3 semi-círculos, no entanto conforme a concentração de água aumenta os semi-círculos de média e baixa frequência tendem a diminuir, evidenciando a alteração da composição química da camada de adsorção rica em espécies orgânicas provenientes do petróleo para uma composição aquosa rica em sais, na interface do eletrodo. Este aumento de água na emulsão faz com que a resistência de transferência de carga diminua e conseqüentemente provoca um aumento na taxa de corrosão, que se encontra na ordem de 10⁻² mm.ano⁻¹.

As imagens obtidas durante a medida de corrosão acelerada feita

em extrato aquoso de petróleo revelam uma tendência a formação de corrosão intergranular e com pequenos pites formados nos grãos metálicos e com uma taxa de corrosão de $27,5 \mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$.

Através das medidas de ruído eletroquímico foi observado que as emulsões com maior concentração de água, 4,0 %, geraram sinais de corrente com maior intensidade de ruído indicando maior atividade corrosiva do aço. Pela análise dos diagramas de energia gerados a partir da análise do sinal de ruído de corrente com a transformada de ondaletas, foi observado que há um aumento na formação de corrosão localizada por pites quando os níveis de concentração de água e Na_2S são superiores que 4,0 % e 1000 ppm, respectivamente. A presença de ácido naftênico no petróleo contribui com um aumento nos processos de corrosão generalizada apresentando um efeito cruzado com o Na_2S . A metodologia aqui utilizada mostrou-se eficaz na identificação e quantificação dos diferentes tipos de corrosão gerados por petróleo em aço AISI 1020.

CAPÍTULO 5

5 - REFERÊNCIAS

- [1] V. Simanzhenkov, R. Idem, *Crude Oil Chemistry*, CRC Press, 2003.
- [2] <http://www.zonacosteira.bio.ufba.br/extracaomineral.html>.
- [3] F. Civan, *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2007.
- [4] I.M.G. Correa, *Petróleo e Derivados- Noções Básicas*, Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 1989.
- [5] J.G. Speight, *Handbook of Petroleum Analysis*, New York.
- [6] J. Hunt, *Petroelum and its Products*, in: *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed., W. H. Freeman and Company, 1999.
- [7] R. Piehl, *Naphthenic acid corrosion in crude distillation units*, *Materials Performance*. 27 (1987) 37-43.
- [8] J.S. Clemente, P.M. Fedorak, *A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.*, *Chemosphere*. 60 (2005) 585-600.
- [9] A. Turnbull, E. Slavcheva, B. Shone, *Factors controlling naphthenic acid corrosion*, *Corrosion*. 54 (1998) 922-930.
- [10] W. Baptista, L. Correa, L. Ferreira, *Wet H₂S and CN-corrosion control through on-site polysulfide generation*, *Anais Da NACE-Brazil Corrosion*. 99 (2002) 257–269.
- [11] A. Mohamed, *Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 40 (2003) 177-188.
- [12] S. MATAR, L.F. HATCH, *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd ed., Gulf Publishing Company, Texas, 1995.
- [13] <http://www.anp.gov.br>.
- [14] L. Horta Nogueira, *Produção e processamento de petróleo e gás natural no Brasil: perspectivas e sustentabilidade nos próximos 20 anos*, in: *Agência Nacional Do Petróleo (ANP)-preparado Para a Conferência Sobre Sustentabilidade Na Geração e Uso De Energia No Brasil: Os Próximos Vinte Anos*, Unicamp–Campinas, 2002: p. 1-17.
- [15] W. Baptista, L.A. Ccorrêa, *Monitoração on-line da corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido da REPAR*, 1997.

- [16] S. Marfisi, J. Salager, Deshidratación de crudos: Principios y Tecnología. Cuaderno Firp S853-PP, (2004).
- [17] D. Lopez, T. Perez, S. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Materials & Design*. 24 (2003) 561–575.
- [18] G. Gu, Z. Xu, K. Nandakumar, J.H. Masliyah, Influence of water-soluble and water-insoluble natural surface active components on the stability of waterin-toluene-diluted bitumen emulsion, *Fuel*. 81 (2002) 1859.
- [19] R. McCartney, Mass transfer of H₂O between petroleum and water: Implications for oilfield water sample quality, *Applied Geochemistry*. 20 (2005) 1518-1532.
- [20] S. Nestic, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review, *Corrosion Science*. 49 (2007) 4308–4338.
- [21] M. Fingas, B. Fieldhouse, Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 333 (2009) 67–81.
- [22] M. Morigaki, R. Chimin, C. Sad, P. Filgueiras, Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo, *Quim. Nova*. 33 (2010) 607-612.
- [23] <http://www.youtube.com/watch?v=0QNf7DKJms8>, Funcionamento da Plataforma de Petroleo Petrobras.
- [24] V. Gentil, *Corrosão*, 2nd ed., Editora Guanabara S.A., Rio de Janeiro, 1970.
- [25] P.R. Roberge, R.W. Revie, *Corrosion Inspection and Monitoring*, Wiley-Interscience, 2007.
- [26] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Springer Netherlands, 2004.
- [27] L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring*, CRC Press, Cambridge - England, 2008.
- [28] P. Schweitzer, *Encyclopedia of corrosion technology*, Consultant. (2004).
- [29] P.R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, 1st ed., Mc Graw-Hill, New York, 1989.
- [30] J. Davis, *Corrosion: understanding the basics*, *Corrosion*. (2000) 574.
- [31] P.A. Schweitzer, *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*, CRC, 2009.
- [32] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill Professional, 2000.
- [33] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering, Principles and Practice*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 2008.

- [34] A. Forsgren, Corrosion control through organic coatings, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [35] P.A. Schweitzer, A. Philip, Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals, Taylor & Francis, 2006.
- [36] E. Bardal, Corrosion and protection, Springer Verlag, 2004.
- [37] M. Ferrante, Seleção de Materiais, 1st ed., Editora da UFSCar, São Carlos - SP, 1996.
- [38] C.G. Mothé, C. da S.S. Junior, Petróleo pesado e ultrapesado: Reservas e produção mundial, TN Petróleo. 57 (2005) 76-81.
- [39] L.O. Dornellas, Cem por cento Marlim, Revista PETROBRAS. 95 (2003) 7.
- [40] L.A.C.J. Garcia, C.J.B.M. Joia, E.M. Cardoso, O.R. Mattos, Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results, Electrochimica Acta. 46 (2001) 3879- 3886.
- [41] C.E. Restrepo, J.S. Simonoff, R. Zimmerman, Causes , cost consequences , and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure, International Journal of Critical Infrastructure Protection. 2 (2009) 38-50.
- [42] <http://www.epa.gov>.
- [43] D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill, S. Mehta, T. Semerad, Corrosion in the oil industry, Oilfield Review. 6 (1994) 4–18.
- [44] Y. Garsany, D. Pletcher, B. Hedges, Speciation and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide, Journal of Electroanalytical Chemistry. 538 (2002) 285–297.
- [45] O. Yépez, Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid, Fuel. 84 (2005) 97-104.
- [46] P. Pio, V.D. Freitas, C. Lins, Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery, Engineering Failure Analysis. 15 (2008) 1035-1041.
- [47] B. Silva, A.C. Filho, R.L.F.V. Melo, Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 87 (2008) 1241-1248.
- [48] R.G. dos Santos, R.S. Mohamed, A.C. Bannwart, W. Loh, Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water, Journal of Petroleum Science and Engineering. 51 (2006) 9–16.
- [49] S. a. Nosier, The effects of petroleum refinery wastewater on the rate of corrosion of steel equipment, Anti-Corrosion Methods and Materials. 50 (2003) 217-222.

- [50] H. Vedage, T. Ramanarayanan, J. Mumford, S. Smith, Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S saturated chloride media, *Corrosion*. 49 (1993) 114-121.
- [51] M. Veloz, I. González, Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S, *Electrochimica Acta*. 48 (2002) 135–144.
- [52] H. Huang, J. Lee, Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions, *Materials Chemistry and Physics*. 58 (1999) 177-181.
- [53] A.M. Zimer, Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto, UFSCar - SP, 2009.
- [54] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, et al., The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, *Corrosion Science*. 42 (2000) 1669–1683.
- [55] C.C. Silva, J. Paulo, S.E. Machado, A.V.C. Sobral-santiago, H.B.D. Sant, J.P. Farias, High-temperature hydrogen sulfide corrosion on the heat-affected zone of the AISI 444 stainless steel caused by Venezuelan heavy petroleum, *Engineering*. 59 (2007) 219 - 225.
- [56] C. Ren, D. Liu, Z. Bai, T. Li, Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide, *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2005) 305–309.
- [57] A. Fragieli, S. Serna, R. Pérez, Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments, *International Journal of Hydrogen Energy*. 30 (2005) 1303–1309.
- [58] V. Lins, E. Guimaraes, Failure of a heat exchanger generated by an excess of SO₂ and H₂S in the Sulfur Recovery Unit of a petroleum refinery, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 20 (2007) 91–97.
- [59] W. Sun, S. Nesic, A mechanistic model of H₂S corrosion of mild steel, *CORROSION 2007*. (2007) 1-26.
- [60] D.W. Shoesmith, M.G. Bailey, B. Ikeda, Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions, *Electrochimica Acta*. 23 (1978) 1329-1339.
- [61] D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, M.G. Bailey, D.G. Owen, Electrochemical formation of sulfur at stainless-steel surfaces, *Journal of the Electrochemical Society*. 127 (1980) 27-30.
- [62] Standard - NACE RP 0775/87, (1987).
- [63] Y. Gunaltun, D. Larrey, Correlation of Cases of Top of Line Corrosion With Calculated Water Condensation Rates, *CORROSION 2000*. (2000).
- [64] E. Slavcheva, B. Shone, A. Turnbull, Review of naphthenic acid corrosion

- in oil refining, *British Corrosion Journal*. 34 (1999) 125-131.
- [65] J.L. Crolet, A.L. Dugstad, N.L. Thevenot, Role of free acetic acid on the CO₂ corrosion of steels, *CORROSION* 99. (1999).
- [66] S. SNesic, K. George, S. Wang, High Pressure CO₂ Corrosion Electrochemistry and the Effect of Acetic Acid, *CORROSION* 2004. (2004) 1-17.
- [67] M. Deyab, H. Dief, E. Eissa, A. Taman, Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 8105–8110.
- [68] D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain, *Electrochimica Acta*. 43 (1998) 87–107.
- [69] M.F. Smiechowski, V.F. Lvovich, Characterization of non-aqueous dispersions of carbon black nanoparticles by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 577 (2005) 67–78.
- [70] T. Pajkossy, Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions—Surface roughness, CPE and related issues, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1997–2003.
- [71] V.F. Lvovich, M.F. Smiechowski, Non-linear impedance analysis of industrial lubricants, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7375–7385.
- [72] Y. Tan, Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media, *Corrosion Science*. 53 (2011) 1145-1155.
- [73] V.F. Lvovich, M.F. Smiechowski, Impedance characterization of industrial lubricants, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1487–1496.
- [74] L. Goual, Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 2090–2094.
- [75] D.D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1376–1388.
- [76] M.F. Smiechowski, V.F. Lvovich, Electrochemical monitoring of water-surfactant interactions in industrial lubricants, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 534 (2002) 171–180.
- [77] G. Qiao, J. Ou, Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 8008–8019.
- [78] M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, A. Barba, Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings, *Corrosion Science*. 51 (2009) 499–510.
- [79] B. Zhao, J.H. Li, R.G. Hu, R.G. Du, C.J. Lin, Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise

- measurements, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3976–3984.
- [80] H. Bouazaze, F. Huet, R. Nogueira, A new approach for monitoring corrosion and flow characteristics in oil/brine mixtures, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2081–2090.
- [81] M.G. Mahjani, J. Neshati, H.P. Masiha, M. Jafarian, Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil, *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 54 (2007) 27–33.
- [82] H.P. Hack, P.J. Moran, J.R. Scully, *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*, ASTM STP 1056, 1990.
- [83] C. Gabrielli, M. Keddam, Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion, *Corrosion*. 48 (1992) 794–811.
- [84] R. Cottis, S. Turgoose, B.C. Syrett, *Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise*, NACE, Houston - TX, 2000.
- [85] Z. Shi, G. Song, C.-nan Cao, H. Lin, M. Lu, Electrochemical potential noise of 321 stainless steel stressed under constant strain rate testing conditions, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 2123–2133.
- [86] M. Gomez-Duran, D.D. Macdonald, Stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel in thiosulphate solution. II. Dynamics of fracture, *Corrosion Science*. 48 (2006) 1608–1622.
- [87] A. Benzaid, F. Huet, M. Jerome, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. I. Characterisation of hydrogen evolution on vertical unstressed electrodes, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 4315–4323.
- [88] Y. Cheng, J. Luo, Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2947–2957.
- [89] A. Contreras, A. Albiter, M. Salazar, R. Perez, Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels, *Materials Science and Engineering: A*. 407 (2005) 45–52.
- [90] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, *Corrosion Science*. 48 (2006) 2432–2441.
- [91] M. Kiwilszo, J. Smulko, Pitting corrosion characterization by electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 13 (2009) 1681–1686.
- [92] F. Mansfeld, The use of electrochemical techniques for the investigation and monitoring of microbiologically influenced corrosion and its inhibition—a review, *Materials and Corrosion*. 54 (2003) 489–502.
- [93] X. Zhou, Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical

- noise analysis, *Corrosion Science*. 44 (2002) 841–860.
- [94] A. Legat, V. Dolecek, Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise, *Corrosion*. 51 (1995) 295-300.
- [95] Y.J. Tan, Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarisation Resistance, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*. 1 (1999) 20-23.
- [96] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 4805–4816.
- [97] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, J. Sánchez-Amaya, Use of wavelets to study electrochemical noise transients, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 2353–2361.
- [98] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise, *Electrochemistry Communications*. 1 (1999) 266–270.
- [99] A. Boggess, F.J. Narcowich, *A first course in wavelets with Fourier analysis*, Texas, 2009.
- [100] G. Strang, T. Nguyen, *A wavelet and filter bank framework for phonetic classification*, Wellesey Cambridge Press, 1996.
- [101] V. Delouille, *An Introduction to Wavelet Analysis*, CONNEXIONS-Rice University, Houston, Texas, 1997.
- [102] F. Keinert, *Wavelets and multiwavelets*, Chapman & Hall/CRC, 2004.
- [103] B. Walczak, *Wavelets in chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 2000.
- [104] S.G. Mallat, *A wavelet tour of signal processing*, Academic Pr, 1999.
- [105] J.P. Li, V. Wickerh, Y.Y. Tang, J. Daugman, L. Peng, J. Zhao, *Wavelet Analysis and Its Applications (WAA)*, World Scientific, Chongqing, PR China, 2003.
- [106] D.L. Fugal, *Conceptual Wavelets in Digital Signal Processing*, Space Signals Technical, 2009.
- [107] F. Cao, Z. Zhang, J. Su, Y. Shi, J. Zhang, Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1359–1364.
- [108] J.J. Kim, Wavelet analysis of potentiostatic electrochemical noise, *Materials Letters*. 61 (2007) 4000 - 4002.
- [109] M. Cocchi, J. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, J. Palacios-Santander, R. Seeber, A. Ulrici, Multicomponent analysis of electrochemical signals in the wavelet domain, *Talanta*. 59 (2003) 735–749.

- [110] M. Attarchi, M.S. Roshan, S. Norouzi, S. Sadrnezhaad, A. Jafari, Electrochemical potential noise analysis of Cu-BTA system using wavelet transformation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 633 (2009) 240–245.
- [111] P. Planinsic, A. Petek, Characterization of corrosion processes by current noise wavelet-based fractal and correlation analysis, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5206–5214.
- [112] P. Peralta-Zamora, J.L.D. Morais, N. Nagata, Por que otimização multivariada?, 2005.
- [113] J.L. Brasil, J.C.P. Vagheti, B. Royer, A.A. Santos Jr, N.M. Simon, F.A. Pavan, et al., Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions of Cu (II) biosorption using pecan nutshells as biosorbent, *Química Nova*. 30 (2007) 548–553.
- [114] B. Barros Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, Planejamento e otimização de experimentos, 2nd ed., Editora da UNICAMP, Campinas-SP, 1996.
- [115] N.C. de Figueiredo Cordeiro, S.M.M. de Abreu Mendonça, J. Elizabete, Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases, *Química Nova*. 25 (2002) 327-329.
- [116] G. Luciano, P. Traverso, P. Letardi, Applications of chemometric tools in corrosion studies, *Corrosion Science*. 52 (2010) 2750-2757.
- [117] J. Lyman, R.H. Fleming, Composition of sea water, *Journal of Marine Research*. 3 (1940) 134.
- [118] R. Freitas, R. Oliveira, M. Santos, L. Bulhões, E. Pereira, Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method, *Materials Letters*. 60 (2006) 1906–1910.
- [119] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980.
- [120] E. Kauczor, *Processos de Trabalho na Metalografia*, 1st ed., Polígono, São Paulo-SP, 1972.
- [121] ASTM G1 – 90, Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens, (1992).
- [122] C.A.T.V. Fazano, *A Prática Metalográfica*, 3rd ed., Hemus, São Paulo-SP, 1980.
- [123] W. Ambrósio, Tratamento térmico em tubos de aço, *Siderurgia Brasil*. 26 (2005) 1-2.
- [124] J.P.S.E. Machado, C.C. Silva, A.V.C. Sobral-Santiago, H.B. Sant’Ana, J.P. Farias, Effect of temperature on the level of corrosion caused by heavy petroleum on AISI 304 and AISI 444 stainless steel, *Materials Research*. 9

- (2006) 137–142.
- [125] B.A. Boukamp, Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances, *Solid State Ionics*. 169 (2004) 65–73.
- [126] G. Aspenes, S. Hřiland, T. Barth, The influence of petroleum acids and solid surface energy on pipeline wettability in relation to hydrate deposition, *Journal of Colloid and Interface*. (2009).
- [127] E. Bidóia, L. Bulhões, Pt/HClO₄ interface CPE: influence of surface roughness and electrolyte concentration, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 763-769.
- [128] Z. Kerner, T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 448 (1998) 139-142.
- [129] J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, John Wiley, 1987.
- [130] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Apostila: Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, J1K 2R1.
- [131] V. Marnix, C. Tessont, Z.I. Kolar, H. van der Weijde, Anodic oxidation of formaldehyde on gold studied by electrochemical impedance spectroscopy: An equivalent circuit approach, *Journal of the Electrochemical Society*. 146 (1999) 2146.
- [132] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2008.
- [133] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer, 1999.
- [134] Y. Cheng, M. Wilmott, J. Luo, The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise, *Applied Surface Science*. 152 (1999) 161–168.
- [135] Y. Cheng, Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements, *Corrosion Science*. 41 (1999) 1245-1256.
- [136] S. Pride, J. Scully, J. Hudson, Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth, *Journal of the Electrochemical Society*. 141 (1994) 3028.
- [137] L. Organ, J.R. Scully, A.S. Mikhailov, J.L. Hudson, A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion, *Electrochimica Acta*. 51 (2005) 225–241.
- [138] C. Punckt, M. Bölscher, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, et al., Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, *Science*. 305 (2004) 1133.

- [139] H. Wang, J. Xie, K. Yan, M. Duan, Y. Zuo, The nucleation and growth of metastable pitting on pure iron, *Corrosion Science*. 51 (2009) 181–185.
- [140] J.R. Scully, N.D. Budiansky, Y. Tiwary, A.S. Mikhailov, J.L. Hudson, An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential, *Corrosion Science*. 50 (2008) 316–324.
- [141] J. Smulko, K. Darowicki, A. Zieliski, Detection of random transients caused by pitting corrosion, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 1297–1303.
- [142] J. Stewart, D.E. Williams, The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless-steel on the role and importance of sulfide inclusions, *Corrosion Science*. 37 (1992) 457.
- [143] S. Arzola, J. Genesca, The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 9 (2005) 197–200.