



AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS NITROGENADOS COMO POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO SAE 1045 SOB CO₂

Amanda M. Petersen¹; Elen Leal da Silva¹; Victor H. J. M. Santos¹; Felipe Dalla Vecchia¹.

¹Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

amanda.petersen@pucrs.br

Palavras-Chave: Polarização, *Sweet corrosion*, Captura e armazenamento de carbono.

Introdução

A crescente demanda global por tecnologias de mitigação das mudanças climáticas posiciona a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) como uma estratégia indispensável para a transição energética sustentável. Contudo, o transporte e o armazenamento geológico do dióxido de carbono (CO₂) apresentam severos desafios operacionais. A presença de umidade e impurezas nos fluxos de gás propicia a ocorrência da chamada *sweet corrosion*, um fenômeno de degradação agressiva que compromete a integridade estrutural de tubulações e equipamentos fabricados em aços de baixo e médio teor de carbono, como o aço SAE 1045 (Chauhan et al., 2022). A corrosão induzida por CO₂ em meios salinos ocorre majoritariamente por reações anódicas de dissolução do ferro e reações catódicas de redução do ácido carbônico, resultando em severa perda de massa e falhas catastróficas se não houver monitoramento e controle adequados (Chauhan et al., 2021; Oliveira, 2016; Ooi et al., 2020).

Dentre as técnicas disponíveis para conter esse processo, a aplicação de inibidores de corrosão destaca-se pela viabilidade econômica e operacional. Dentro desse contexto, a utilização de inibidores de corrosão representa uma das soluções mais econômicas para controlar os efeitos da corrosão por CO₂ (Obot et al., 2023a). Tradicionalmente, compostos orgânicos contendo heteroátomos em suas estruturas são avaliados devido à sua capacidade de interagir com a interface metal/solução, buscando a formação de uma barreira protetora (Nwokolo et al. 2023; Zhou et al. 2024; Kokalj et al. 2021). Esses inibidores se adsorvem na superfície do aço através de grupos funcionais polares, como nitrogênio, enxofre e oxigênio, enquanto suas extremidades alquílicas (ou fenílicas) não polares estendem-se para a interface da solução, criando uma barreira hidrofóbica (Obot et al., 2023a).

A realização de uma ampla triagem experimental de bancada para avaliar o comportamento termodinâmico e cinético de compostos comerciais e de referência em meios corrosivos representa a etapa inicial para futuras abordagens de planejamento computacional de alto rendimento e para o desenvolvimento racional de novas moléculas customizadas.

Diante do exposto, a relevância deste trabalho consiste em realizar uma avaliação experimental para identificar a afinidade superficial de diferentes estruturas químicas e selecionar as moléculas mais promissoras. O objetivo geral deste estudo é realizar uma avaliação eletroquímica comparativa do comportamento do aço SAE 1045 imerso em meio salino de NaCl 3,5% sob atmosfera contínua de CO₂ na ausência (branco) e na presença de diferentes compostos nitrogenados. Avalia-se, assim, a influência direta dessas estruturas no



potencial de circuito aberto (OCP) e no potencial de corrosão (E_{corr}), gerando a base de dados físicos necessária para balizar as futuras etapas de modelagem preditiva e síntese orgânica do projeto.

Material e Métodos

Os ensaios experimentais foram conduzidos utilizando corpos de prova de aço SAE 1045 como eletrodo de trabalho (área exposta de $0,78 \text{ cm}^2$). O pré-tratamento da superfície metálica consistiu em lixamento mecânico sequencial (lixa d'água de granulometria de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh), desengraxamento em acetona, e secagem sob ar quente. O meio corrosivo foi uma solução de NaCl 3,5% em massa, previamente saturada por borbulhamento contínuo de CO_2 de alta pureza por 1 hora antes dos ensaios, mantendo-se o fluxo gasoso constante para simular as condições de *sweet corrosion*.

Avaliaram-se os compostos nitrogenados imidazol, piperazina e etilenodiamina como potenciais inibidores de corrosão (200 ppm). As medições eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos (referência de Ag/AgCl, contraeletrodo de platina), mantida no interior de uma gaiola de Faraday e acoplada a um potenciostato Autolab PGSTAT302N com módulo pX1000 (Metrohm).

Após a saturação prévia do meio com CO_2 por 1 hora, o OCP foi monitorado até a estabilização do sistema (1 h) para avaliar o perfil de evolução temporal do potencial interfacial do aço no meio em branco e na presença dos compostos nitrogenados em avaliação. Sequencialmente, as curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas varrendo-se o potencial de -300 mV a +300 mV em relação ao OCP estabilizado, a uma taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} , protocolo analítico consolidado na literatura para garantir a resposta pseudostacionária da interface e a caracterização adequada dos ramos de Tafel (Haratian et al., 2023; Likhanova et al., 2010). A partir das curvas de polarização, os trechos lineares de Tafel foram traçados para a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente (j_{corr}) de cada sistema. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, controlada por banho termostático para fins de reprodutibilidade.

Como técnica complementar de caracterização de superfície após ensaios de imersão de 7 dias, a identificação das fases cristalinas formadas foi realizada por Difração de Raios X (DRX, Bruker D8 Advance, Cu-K α , 40 kV, 30 mA, 2θ de 3° a 90°), para os sistemas em branco e contendo 200 ppm de imidazole, com consulta ao banco *Crystallography Open Database* (COD).

Resultados e Discussão

A análise integrada dos perfis de pH e das curvas eletroquímicas revelou que as aminas alteram significativamente a físico-química do meio e a cinética interfacial. Na saturação do eletrólito com CO_2 (Figura 1), o sistema em branco apresentou declínio acentuado de pH, partindo de valores próximos a 6 e estabilizando em um patamar fortemente ácido em ~ 4 devido à rápida dissolução do gás e formação de H_2CO_3 , que atua como um reservatório contínuo de prótons (Chauhan et al., 2021). Em contrapartida, os sistemas contendo as aminas registraram picos de alcalinidade iniciais e mantiveram o pH significativamente superior ao branco ao longo do tempo. Esse fenômeno evidencia a propriedade tamponante das estruturas

nitrogenadas que sequestram prótons livres (H^+) via protonação de seus grupos amino (Chauhan et al., 2021).

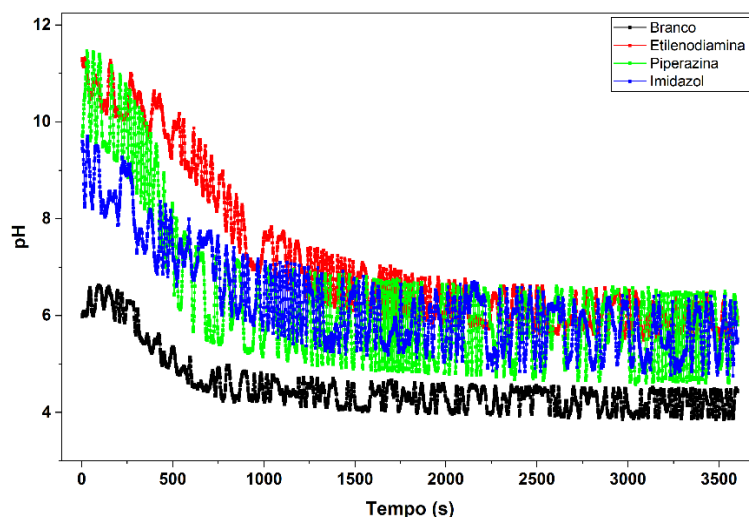


Figura 1 – Monitoramento temporal do pH da solução na ausência (branco) e presença das aminas durante a etapa de borbulhamento e saturação com CO_2 por 1 hora.

Essa modulação química do eletrólito refletiu-se no ensaio do OCP (Figura 2a). O branco exibiu um acentuado decréscimo brusco de potencial inicial (-702 mV), associado ao ataque ácido e dissolução da camada nativa de óxidos (Obot et al., 2023a). Já os aditivos suprimiram essa queda e deslocaram o OCP para patamares mais nobres desde os primeiros segundos de imersão (piperazina em -675 mV, imidazol em -682 mV e etilenodiamina em -684 mV), indicando rápida adsorção interfacial e formação de barreira protetora estável.

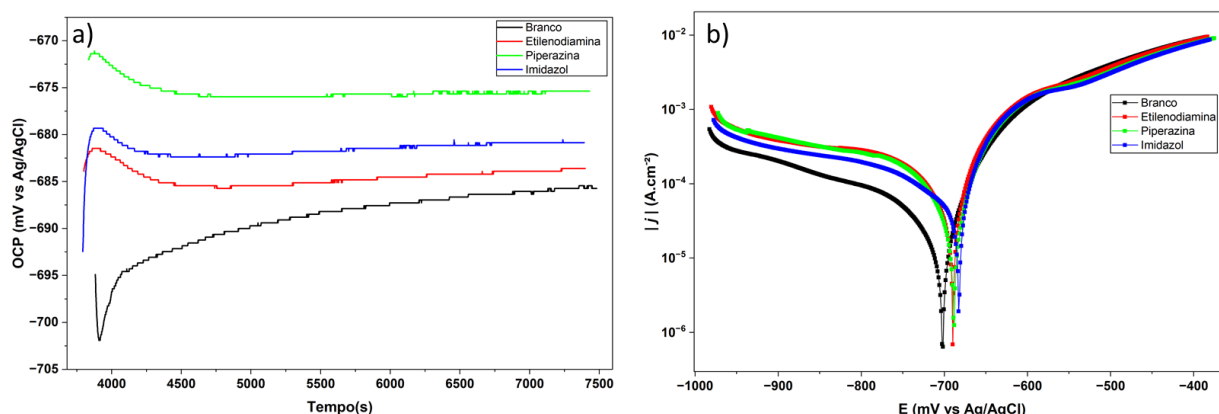


Figura 2 – Caracterização eletroquímica do aço SAE 1045 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO_2 (branco) e na presença de 200 ppm dos aditivos nitrogenados: **(a)** Evolução do OCP ao longo de 1 hora; **(b)** Curvas de polarização potenciodinâmica.



O monitoramento do pH durante o OCP confirmou a estabilidade química promovida pelos aditivos, apresentando perfil retilíneo e suave em ~ 5 , enquanto o meio em branco estagnou em $\text{pH} \sim 4$. A atenuação da acidez atua de forma determinante na cinética e na termodinâmica: reduz a reação catódica de redução de prótons ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) desacelera a dissolução anódica do ferro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) e reduz a solubilidade do carbonato de ferro, favorecendo a estabilização do filme protetor de Siderita (FeCO_3) (Obot et al., 2023b).

Após o OCP, realizou-se a varredura de polarização potenciodinâmica (Figura 2b). Na região catódica, as soluções com aminas apresentaram densidades de corrente superiores ao branco, pois as espécies protonadas (R-NH^+) atuam como doadores adicionais de H^+ sob polarização forçada (Chauhan et al., 2021). Na ramificação anódica, embora ocorra discreta ativação em baixos sobrepotenciais, em valores superiores a $-550 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ o Imidazol manteve densidades de corrente inferiores ao branco, consolidando a estabilidade da barreira adsorvida.

Os parâmetros quantitativos extraídos da extrapolação de Tafel (Tabela 1) indicam que piperazina e imidazol promoveram redução expressiva na densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), conferindo eficiências de inibição (EI%) de 66,52% e 63,18% e reduzindo a taxa de corrosão do aço de $4,06 \text{ mm.ano}^{-1}$ (branco) para 1,36 e $1,49 \text{ mm.ano}^{-1}$, respectivamente. A etilenodiamina exibiu efeito inibitório discreto ($\text{EI} = 3,51\%$) devido à sua estrutura alifática e alta suscetibilidade à protonação em meio ácido. Como os deslocamentos de E_{corr} ($+12$ a $+20 \text{ mV}$) não superaram o limiar de 85 mV estabelecido na literatura (Anadebe et al., 2024; Al-Sharif, 2024), os aditivos testados classificam-se como inibidores de ação mista, com predominância anódica evidenciada nos ensaios de polarização.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos de polarização potenciodinâmica para o aço SAE 1045 em solução de NaCl 3,5% sob CO_2 na ausência (branco) e presença dos aditivos nitrogenados (200 ppm).

Sistema	E_{corr} (mV)*	j_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	β_a (mV.dec $^{-1}$)	$ \beta_c $ (mV.dec $^{-1}$)	R_p (Ω)	Taxa de Corrosão (mm.ano $^{-1}$)	EI (%)
Branco	-702	349,23	139,6	692,7	278,8	4,06	—
Etilenodiamina	-690	336,97	103,1	2438,5	163,5	3,91	3,51
Imidazol	-682	128,59	55,5	422,3	212,5	1,49	63,18
Piperazina	-688	116,92	64,0	207,8	233,0	1,36	66,52

* Potencial de corrosão observado vs. Ag/AgCl.

Os valores da eficiência de inibição (EI), por meio da técnica de curvas de polarização, foram determinados utilizando a Equação 1:

$$EI (\%) = \frac{j_{\text{corr}}(\text{branco}) - j_{\text{corr}}(\text{inibidor})}{j_{\text{corr}}(\text{branco})} \times 100 \quad (1)$$

A análise de DRX pós-imersão (7 dias) corroborou a mitigação do ataque anódico. Na presença de 200 ppm de imidazol, a fase Cohenita (Fe_3C) apresentou maior intensidade relativa (60,4%) em relação ao branco (53,1%), indicando menor dissolução preferencial da fase



ferrítica na matriz perlítica. Mantendo-se o teor de Siderita (FeCO_3) constante (7,3%), os dados apontam para a formação de um filme interfacial mais fino e ordenado por adsorção.

Essa resposta do imidazol relaciona-se à sua geometria heterocíclica aromática planar, cuja nuvem eletrônica π e os pares de elétrons não ligantes do nitrogênio favorecem uma orientação de adsorção paralela e interações de retrodoação ($\pi \rightarrow d$ e $d \rightarrow \pi^*$) com os orbitais d desocupados do ferro (Chauhan et al., 2021; Obot et al., 2023a).

Conclusões

A avaliação integrada dos perfis de pH, das curvas eletroquímicas e da microestrutura atendeu aos objetivos da pesquisa, estabelecendo uma triagem comparativa do desempenho interfacial de estruturas nitrogenadas no aço SAE 1045 em meio salino saturado com CO_2 (NaCl 3,5%). O monitoramento contínuo de pH indicou que a adição das aminas (200 ppm) atenuou a severidade do meio corrosivo por meio de um efeito tamponante e alcalinizante, elevando o pH do eletrólito de 4,1 (branco) para valores entre 5,3 e 5,7. Os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP) sugerem uma rápida adsorção interfacial das moléculas, suprimindo o decréscimo brusco de potencial inicial e mantendo o sistema em patamares mais nobres ao longo da imersão. A análise das curvas de polarização potenciodinâmica indicou um comportamento inibitório de ação mista com predominância anódica para todos os aditivos testados, atuando por bloqueio geométrico preferencial dos sítios ativos de dissolução metálica.

Dentre os compostos avaliados, a piperazina e o imidazol apresentaram o melhor desempenho interfacial, alcançando eficiências de inibição de 66,52% e 63,18%, respectivamente. A piperazina destacou-se na redução direta da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), enquanto o imidazol sobressaiu-se pelo maior deslocamento do E_{corr} em sentido anódico (+20 mV), pela proteção sustentada sob sobrepotenciais anódicos mais elevados e pela preservação da matriz metálica confirmada por DRX. A caracterização por DRX após 7 dias de imersão corroborou essa proteção, revelando maior intensidade relativa da fase Cohenita (60,4%) frente ao branco (53,1%), o que sugere a formação de um filme de Siderita (FeCO_3) mais fino e ordenado favorecido pelo imidazol. Essas evidências fornecem subsídios metodológicos sólidos para o direcionamento do desenvolvimento de novos inibidores em sistemas de *sweet corrosion*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro, à PUCRS pelo suporte institucional e ao IPR pela infraestrutura do Laboratório de Tecnologias de Baixo Carbono.

Referências

AL-SHARIF, M. S. Electrochemical and theoretical assessment of two heterocyclic Schiff bases as effective corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid solution. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 19, 100454, 2024.



ANADEBE, V. C.; et al. Combined electrochemical, atomic scale-DFT and MD simulation of Nickel based metal organic framework (Ni-MOF) as corrosion inhibitor for X65 pipeline steel in CO₂-saturated brine. **Mater. Chem Phys**, 312, 128606, 2024.

CHAUHAN, D. S.; QURAISHI, M. A.; QURASHI, A. Recent trends in environmentally sustainable Sweet corrosion inhibitors. **J. Mol. Liq.** 326, 124721, 2021.

CHAUHAN, D. S.; QURAISHI, M. A.; SOROUR, A. A.; VERMA, C. A review on corrosion inhibitors for high-pressure supercritical CO₂ environment: Challenges and opportunities. **J. Pet. Sci. Eng.** 215, 110695, 2022.

HARATIAN, S.; GUPTA, K. K.; LARSSON, A.; ABBONDANZA, G.; BARTAWI, E. H.; CARLÀ, F.; LUNDGREN, E.; AMBAT, R. Ex-situ synchrotron X-ray diffraction study of CO₂ corrosion-induced surface scales developed in low-alloy steel with different initial microstructure. **Corros. Sci.**, 222, 111387, 2023.

KOKALJ, A. et al. Simplistic correlations between molecular electronic properties and inhibition efficiencies: Do they really exist? **Corros. Sci.**, 179, 108856, 2021.

LIKHANOVA, N. V.; DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; OLIVARES-XOMETL, O.; NAVA-ENTZANA, N.; ARCE, E.; DORANTES, H. The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. **Corros. Sci.**, 52, n. 6, 2088-2097, 2010.

NWOKOLO, I. K.; SHI, H.; IKEUBA, A. I.; GAO, N.; LI, J.; AHMED, S.; LIU, F. Synthesis, Characterization and Investigation of Anticorrosion Properties of an Innovative Metal–Organic Framework, ZnMOF-BTA, on Carbon Steel in HCl Solution. **Coatings**, 13, 748, 2023.

OBOT, I. B.; SOROUR, A. A.; MALEDE, Y. C.; CHEN, T.; WANG, Q.; ALJEABAN, N. A review study on the challenges and progress of corrosion inhibitor testing under extreme conditions in the oil and gas industries. **Geoenery Sci. Eng.** 226, 211762, 2023a.

OBOT, I. B.; SOROUR, A. A.; VERMA, C.; AL-KHALDI, T. A.; RUSHAID, A. S. Key parameters affecting sweet and sour corrosion: Impact on corrosion risk assessment and inhibition. **Eng. Fail. Anal.**, 145, 107008, 2023b.

OLIVEIRA, L. B. de. Influência do cálcio na corrosão do aço SAE 1045 temperado e revenido em soluções ricas em CO₂ em alta pressão e alta temperatura. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

OOI, Z. L.; TAN, P. Y.; TAN, L. S.; YEAP, S. P. Amine-based solvent for CO₂ absorption and its impact on carbon steel corrosion: A perspective review. **Chinese J. Chem. Eng.** 28, 1357–1367, 2020.

ZHOU, Y.; XIE, F.; WANG, D.; WANG, Y.; WU, M. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) pipeline steel corrosion failure analysis: A review. **Eng. Fail. Anal.**, 155, 107745, 2024.