

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RICARDO MARCONDES GUISSO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ETANOL E DO ÁCIDO ACÉTICO NA
CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO₂ EM CONDIÇÕES DE
NÃO-FORMAÇÃO DE FILMES PROTETORES**

Vitória
2013

RICARDO MARCONDES GUISSO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ETANOL E DO ÁCIDO ACÉTICO NA
CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO₂ EM CONDIÇÕES DE
NÃO-FORMAÇÃO DE FILMES PROTETORES**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Espírito Santo para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Mecânica.

Área de concentração: Materias e
Corrosão

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo
Severo Macêdo

Co-orientador: Dr. Eng. Alvaro Augusto
Oliveira Magalhães

Vitória

2013

RICARDO MARCONDES GUISSO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ETANOL E DO ÁCIDO ACÉTICO NA
CORROSÃO DO AÇO CARBONO POR CO₂ EM CONDIÇÕES DE
NÃO-FORMAÇÃO DE FILMES PROTETORES**

COMISSÃO EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo Macêdo - Orientador
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo**

**Dr. Eng. Alvaro Augusto de Oliveira Magalhães – Co-orientador
Petróleo Brasileiro S.A. – Centro de Pesquisa da Petrobras**

**Dr. Paulo Rogério Tavares da Silva - Examinador Externo
UO-ES – Petróleo Brasileiro S.A.**

**Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte - Examinador Externo
UFPR – Universidade Federal do Paraná**

Vitória - ES, 27 de setembro de 2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, por mostrar os caminhos e sempre me dar oportunidades, acompanhando-me em minha vida.

Aos meus pais, Laudeir Guisso, e Jurema Marcondes. Pela educação, carinho e amor.

À Rosane Fernandes de Brito e a equipe do Laboratório de Corrosão do CENPES/PDEP/TMEC, pela prestatividade e competência na realização dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Macêdo pela oportunidade que me ofereceu, pela orientação, atenção, amizade e paciência.

Ao Dr. Eng. Álvaro Augusto de Oliveira Magalhães, pelo apoio no desenvolvimento dos ensaios, orientação, atenção e amizade.

Ao Prof. Dr. Haroldo Araújo Ponte pela atenção.

À minha esposa, Mirna Pessanha Guisso, pelo seu amor, compreensão, apoio e incentivo.

Ao meu filho, Davi Pessanha Guisso, pela inspiração.

Aos meus amigos pelo incentivo.

À Petrobras, pelo suporte e apoio à realização dessa pesquisa.

EPÍGRAFE

“O cientista não é o homem que
fornece as verdadeiras respostas;
é quem faz as verdadeiras perguntas”.

(Claude Lévi-Strauss)

RESUMO

O gás natural produzido em plataformas off-shore é escoado para o continente através de gasodutos construídos em aço carbono. O gás escoado na presença de água e agentes corrosivos como o gás carbônico e ácido acético são corrosivos ao aço carbono. O etanol é geralmente injetado continuamente nos gasodutos como objetivo de prevenir a formação de hidratos nos dutos. A dissertação tem por objetivo avaliar o efeito do ácido acético em diferentes concentrações e tensões de cisalhamento na corrosão do aço carbono, assim como o efeito inibidor do etanol à corrosão em condições de não-formação de filmes protetores. Foi observado que a presença do ácido acético inibe a reação anódica e aumenta a corrente limite catódica no processo de corrosão do aço carbono e que esses efeitos competem entre si na taxa de corrosão. Foi comprovada a ação inibidora do etanol no processo corrosivo, atribuída ao aumento da resistividade do meio e diminuição da força ácida dos prótons. Apesar da adição do etanol ter levado à diminuição das taxas de corrosão uniforme no aço carbono, houve o aparecimento de corrosão localizada nos corpos de prova.

Conclui-se que o ácido acético desempenha papel fundamental no processo corrosivo do aço carbono e que o etanol inibe a corrosão uniforme, mas são necessários novos testes para investigar o processo de corrosão localizada que ocorre nessas condições.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão por CO₂. Aço-Carbono. Ácido Acético. Etanol. Corrosão Interna. Gasodutos.

ABSTRACT

The natural gas produced in offshore platforms is sent to shore through pipelines made of carbon steel. This gas with water and corrosive agents such as dioxide gas and acetic acid are corrosive to carbon steel. Ethanol is usually injected continuously to prevent "hydrate" formation in the pipelines. This paper aims to analyze the effect of acetic acid in different concentrations and shear stresses on the corrosion of carbon steel, as well as the inhibitor effect of ethanol on corrosion in conditions of non-formation of protective films. It was found that the presence of acetic acid inhibits the anodic reaction and increases the limiting current cathodic in the corrosion process of carbon steel. These effects compete among themselves and affect the corrosion rate. It has been proved that the inhibitor action of ethanol in the corrosion process, is attributed to the increase in solution resistivity and a decrease in the acid strength of the protons. Despite the addition of ethanol had decreased of the rates of uniform corrosion in carbon steel, it was observed localized corrosion in the specimens. The conclusion is that the acetic acid plays a fundamental role in the corrosion process of carbon steel and that ethanol inhibits the uniform corrosion, but further tests are required to investigate the process of localized corrosion in these conditions.

KEYWORDS: CO₂ Corrosion. Carbon Steel. Acetic Acid. Ethanol. Internal Corrosion. Gas Pipelines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo de escoamento de gás com condensação de umidade. Detalhe do equilíbrio de espécies presentes no gás e na água	3
Figura 2 - pH como função da pressão parcial de CO ₂ em água em várias concentrações de bicarbonato de sódio (NaHCO ₃). Temperatura de 60°C, NaCl = 1 % em peso.	12
Figura 3 - Taxa de crescimento de carbonato de ferro calculada como função da temperatura e diferentes supersaturações. NaCl = 1% em peso.	17
Figura 4 - Comparação das curvas de polarização obtidas com aço inoxidável 304 para diferentes concentrações de ácido acético não-dissociado a 25°C, pH 4, solução aquosa saturada com N ₂ , 3 % em peso NaCl, eletrodo cilindro rotatório, velocidade de rotação 1000 rpm.	22
Figura 5 - Taxa de Corrosão em função da [HAc°] à pH 4, 1 bar de CO ₂ , 4000 rpm, T = 22°C, NaClO = 0,2 M.	34
Figura 6 - Taxa de Corrosão vs. [HAc°] à 25°C com 1 bar de CO ₂ . [Fe ²⁺] abaixo de 10-22 ppm, com exceção dos dados marcado como “sat’d”, que foram medidas em soluções saturadas com FeCO ₃ . RCE à 1900 rpm. A taxa de penetração dos pites foram medidas relativas à corrosão uniforme.....	35
Figura 7- Configuração e Dimensões da Ponte Salina.....	44
Figura 8 - Esquemático da Gloove Box.....	48
Figura 9 - Esquemático da Célula de Teste	48
Figura 10 – Gloove Box. Reservatórios e Células de Teste.....	49
Figura 11 - Imagem do programa GSA realizando a de medição do tamanho médio de grão	51
Figura 12 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço AISI 1018 utilizado nos ensaios de LPR. Ataque Nital 2%.....	53

Figura 13 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço St 52-3 utilizado nos ensaios de perda de massa. Ataque Nital 2%.....	54
Figura 14 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço AISI 1045 utilizado nos ensaios de perda de massa. Ataque Nital 2%.....	55
Figura 15 - Valores de Fe^{2+} estimado em função do pH para cada concentração de HAc°. 40°C – 1bar CO ₂	58
Figura 16 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	59
Figura 17 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	61
Figura 18 - Evolução das taxas de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR (B = 26 mV) à 900 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	62
Figura 19 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR (B = 26 mV) à 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	63
Figura 20 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 900 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	64
Figura 21 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 4340 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	65
Figura 22 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	66

Figura 23 - Detalhe do pite (corrosão localizada) no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc°. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	67
Figura 24 - Detalhe da superfície e região com teor de carbono de 6,55% no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc°. Ampliação: 1500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	68
Figura 25 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa em condições onde não foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	69
Figura 26 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	70
Figura 27 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	71
Figura 28 – Macro e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa em condições onde não foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	72
Figura 29 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	73
Figura 30 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	74
Figura 31 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	75

Figura 32 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	76
Figura 33 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	77
Figura 34 – Resistividade das soluções para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	78
Figura 35 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	79
Figura 36 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	81
Figura 37 - Potencial de corrosão do aço AISI 1018 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	82
Figura 38 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	83
Figura 39 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	84
Figura 40 – Comparação das taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa dos aços St 52-3 e AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	85
Figura 41 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR (B = 26 mV) à 900 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	86

Figura 42 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR (B = 26 mV) à 4340 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	86
Figura 43 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 4340 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de Etanol. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	87
Figura 44 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	89
Figura 45 - Detalhe da superfície sem produto de corrosão e vários pequenos pites no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 40% V/V de Etanol. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	90
Figura 46 - Detalhe da superfície e região com teor de carbono de 1,5 % no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 40% V/V de Etanol. Ampliação: 1500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	91
Figura 47 - Detalhe da superfície do aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 60% V/V de Etanol. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	92
Figura 48 - Detalhe da superfície e região com teores de carbono de 2,4 %, 3,1% e 0,7% (respectivamente nas regiões 1, 2 e 3) no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 60% V/V de Etanol. Ampliação: 3500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	93
Figura 49 – Macro e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	94
Figura 50 – Macro e micrografia de corpo de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	95

Figura 51 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	96
Figura 52 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	98
Figura 53 - Comparação das taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) massa dos aços St 52-3 e AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO ₂	99
Figura 54 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 à 900 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar de CO ₂ . Foi incluída a curva obtida com a solução de mesma concentração de Hac, mas sem adição de etanol.....	101
Figura 55 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 à 4340 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar de CO ₂ . Foi incluída a curva obtida com a solução de mesma concentração de Hac, mas sem adição de etanol.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o cálculo das velocidades superficiais e taxas de cisalhamento	45
Tabela 2 - Parâmetros Utilizados para as Medidas Eletroquímicas e Cálculos das Taxas de Corrosão.....	46
Tabela 3 - Composição Química dos aços utilizados neste trabalho.	52
Tabela 4 - Valores de pH e Ferro Total medidos antes e após cada ensaio.....	56
Tabela 5 - Valores de alcalinidade, alcalinidade em bicarbonato e acetato medidos antes e após cada ensaio.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Umidade em Gasodutos que passam por planta de Desidratação	6
3.1.1. Absorção	7
3.1.2. Condensação	8
3.1.3. Água Líquida na Entrada	8
3.2. Inibição de Hidrato	9
3.3. Efeitos do CO ₂ na corrosão do aço carbono	10
3.3.1. CO ₂ e o efeito na composição química da água e no pH	11
3.3.2. Como o CO ₂ afeta a formação do filme protetor	13
3.3.3. Corrosão por CO ₂ na presença de Ácido Acético	18
3.3.4. Reações Eletroquímicas na Superfície do Aço	19
3.3.5. Fatores que influenciam a corrosão por CO ₂	25
3.4. Inibição da Corrosão por Etanol.....	41
4. MÉTODO EXPERIMENTAL	43
4.1. Materiais e Soluções de ensaio	43
4.2. Medidas Eletroquímicas (LPR e Curvas de Polarização) e da Taxa de Corrosão 44	
4.3. Sistema de Ensaio de corrosão	47
4.4. Análises Químicas	49
4.5. Metalografia Quantitativa	50

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1. Composição química.....	52
5.2. Microestrutura	52
5.3. Análise da Saturação das Soluções.....	56
5.4. Ensaios de corrosão	58
5.4.1. Ensaios de perda de massa.....	58
5.4.2. Resistência de polarização linear (LPR).....	62
5.4.3. Corrosão Localizada	65
5.4.4. Comparação Corrosão Uniforme X Localizada.....	74
5.4.5. Análise da resistividade das soluções com etanol	77
5.4.6. Curvas de Polarização	78
5.4.7. Ensaios de corrosão com adição de Etanol.....	82
6. CONCLUSÕES.....	102
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	104
REFERÊNCIAS.....	105
ANEXO A – CORRELAÇÃO ENTRE A TAXA DE CORROSÃO UNIFORME, A VARIÇÃO DO PH E A VARIÇÃO DO FERRO TOTAL NOS ENSAIOS DO AÇO ST 52-3	116
ANEXO B – CORRELAÇÃO ENTRE A TAXA DE CORROSÃO UNIFORME, A VARIÇÃO DO PH E A VARIÇÃO DO FERRO TOTAL NOS ENSAIOS DO AÇO AISI 1045	117
ANEXO C – CORRELAÇÃO ENTRE O E CORR DO AÇO AISI 1018 OBTIDO NAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A TAXA DE CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO ST 52-3	118

1. INTRODUÇÃO

A produção de gás natural em unidades off-shore é geralmente escoada para o continente através de gasodutos submarinos de aço carbono (Dugstad, 2006).

O gás natural e o petróleo não emergem “puros” do reservatório, pois sempre vêm acompanhado de quantidades significativas de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e ácidos orgânicos (Sun, George e Nesic, 2003), dentre os quais, o mais abundante é o ácido acético (HAc) (Dougherty, 2004). Essas substâncias se combinam para formar um meio corrosivo muito agressivo ao aço carbono (Sun, George e Nesic, 2003). A taxa de corrosão vai então depender da concentração dos agentes corrosivos, velocidade de escoamento da fase líquida e pressão e temperatura de operação do duto.

Uma simples razão para que o uso do aço carbono seja tão atrativo na produção de óleo e gás, é que a sua superfície pode ser coberta por produtos de corrosão protetores, óleo, incrustações inorgânicas ou inibidores de corrosão (Dugstad, 2006), além do fator econômico, o aço carbono apresenta alta resistência mecânica, alta soldabilidade e alta tenacidade.

Na produção de gás outro problema que se observa é a formação de hidratos devido à altas pressões e baixas temperaturas, além do contato da água com gás (Carvalho, 2010).

A formação de hidratos nos dutos de produção ou de transporte pode determinar a parada geral do sistema, causando grandes perdas de receita, lucro cessante, tempo e aumento de risco operacional (Vaz, Maia e Santos, 2008).

Os hidratos são compostos cristalinos semelhantes ao gelo formados por água e moléculas de gás aprisionadas nas cadeias formadas pelas moléculas de água (Notz et al., 1996).

Para se evitar formação de hidratos durante o escoamento no gasoduto, o gás passa por um processo de desidratação, através do contato do gás natural com glicóis, antes de ser comprimido para a terra. A operação de desidratação do gás natural é realizada em torres contactoras e os glicóis mais utilizados são: o Monoetileno Glicol (MEG), Dietileno Glicol (DEG) e o Trietileno Glicol (TEG). Nesses sistemas o glicol é regenerado no próprio processo (Ramachandran et al., 2006). O processo de desidratação do gás natural, além de evitar que haja a formação de hidratos durante a exportação do gás, também atua na prevenção da corrosão, uma vez que o ponto de orvalho obtido no processo é especificado para garantir que não haja a condensação de água nas condições de escoamento do gás (Vaz, Maia e Santos, 2008).

A probabilidade de corrosão interna geralmente é baixa para gasodutos que exportam gás desidratado (Luo et al., 2011). Entretanto, estatísticas mostram que do total de falhas reportadas nesses gasodutos, 10% são causadas por corrosão interna (US Department of Transportation, 2004). Isso implica que a água e contaminantes voláteis como os ácidos orgânicos entram ocasionalmente no sistema, geralmente devido a falhas de controle dos equipamentos de processo, o que leva ao escoamento do gás com uma quantidade de água e contaminantes maior que a especificada (Gartland, 2004).

A água condensada pode então precipitar na superfície interna. Após a condensação, há um equilíbrio entre os agentes corrosivos presentes no gás, tais como CO_2 e H_2S , com a água condensada. Além destes contaminantes, os ácidos orgânicos, especialmente os de cadeia curta como fórmico, acético e propiônico, apesar de serem extremamente solúveis em água, entram em equilíbrio com a fase gasosa, como demonstra a Figura 1 (Silva e Vaz, 2011).

Como consequência, ácidos orgânicos também estão presentes na água condensada. O equilíbrio dos contaminantes presentes no gás e na água condensada torna o pH deste meio baixo, propício para um processo corrosivo severo do aço carbono. Como a condensação ocorre de maneira irregular na superfície interna do duto, pode ocorrer corrosão localizada, o que compromete ainda mais a integridade do duto.

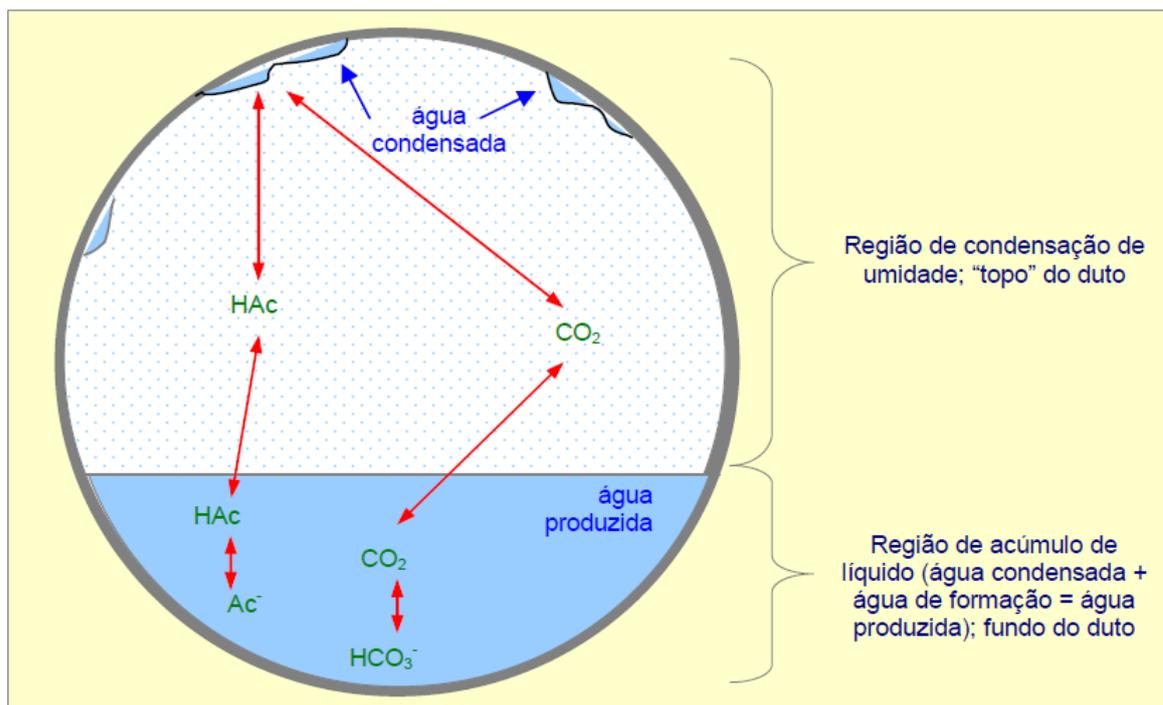


Figura 1 - Esquema representativo de escoamento de gás com condensação de umidade. Detalhe do equilíbrio de espécies presentes no gás e na água

Fonte: (Silva e Vaz, 2011)

Então, mesmo para um gás que passou por processo de desidratação, para evitar riscos de formação de hidrato e corrosão interna no gasoduto de exportação, são geralmente injetados, respectivamente etanol e inibidor de corrosão. No caso de formação de hidratos, a inibição química pode ser um método efetivo para a prevenção. Uma das alternativas utilizadas na inibição química é a injeção de inibidores termodinâmicos. Os inibidores termodinâmicos são geralmente os tradicionais inibidores (i.e. um dos glicóis, metanol ou etanol) que diminuem a temperatura da formação do hidrato. São injetados na corrente de processo onde podem combinar com a fase aquosa condensada para abaixar a temperatura de formação de hidrato a uma dada pressão. O inibidor de hidrato mais utilizado no Brasil em unidades marítimas de produção é o etanol (álcool etílico) (Vaz, Maia e Santos, 2008).

Este trabalho pretende avaliar o efeito da concentração do ácido acético e da velocidade de escoamento na taxa de corrosão do aço carbono por CO_2 em

condições de não-formação de filme protetor de FeCO_3 , assim como investigar a possível ação inibidora do etanol na corrosão.

Os ensaios de corrosão foram realizados em câmara desaerada e com atmosfera controlada e saturada em CO_2 , utilizando corpos de prova cilíndricos feitos de aço carbono AISI 1018 para medidas eletroquímicas e aço carbono St 52-3 e AISI 1045 para perda de massa. As taxas de corrosão foram obtidas por perda de massa e pela técnica eletroquímica de resistência de polarização linear (LPR). Foram também levantadas as curvas de polarização em algumas amostras. As taxas de corrosão localizada foram determinadas através da medição da profundidade dos pites mais profundos utilizando microscópio de foco infinito.

Os resultados indicaram que os aços utilizados apresentaram respostas diferentes tanto em relação às taxas de corrosão uniforme quanto às taxas de corrosão localizadas. O efeito galvânico da cementita parece ter favorecido a corrosão uniforme ao reprimindo a localizada. Os resultados indicaram que a concentração de ácido acético aumenta a tendência de corrosão localizada nos aços.

Foi também observado que o etanol reduziu as taxas de corrosão uniforme e localizada para ambos os aços, porém não eliminou a tendência à formação de pites.

Esta dissertação está então dividida em sete capítulos, os quais contemplam uma parte teórica e uma parte experimental. O segundo capítulo apresenta os objetivos desta dissertação. No terceiro capítulo se realiza uma revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, a qual dá suporte teórico ao estudo experimental. O quarto capítulo apresenta o desenvolvimento, a descrição da metodologia e os recursos laboratoriais utilizados. No quinto capítulo são apresentados os resultados experimentais do estudo e as discussões sobre os mesmos. O sexto capítulo traz a conclusão e as contribuições teóricas e práticas advinda dos resultados experimentais. Finalmente, são propostas algumas sugestões de trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

Esta dissertação tem por objetivo avaliar o efeito da concentração do ácido acético e da velocidade de escoamento na corrosão do aço carbono por CO_2 , em soluções abaixo do ponto de saturação do carbonato de ferro (FeCO_3), bem como investigar a possível ação inibidora do etanol, no intuito de contribuir para o desenvolvimento e otimização de métodos para controle da corrosão de gasodutos de exportação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. UMIDADE EM GASODUTOS QUE PASSAM POR PLANTA DE DESIDRATAÇÃO

Normalmente o gás natural produzido está saturado com vapor d'água, ou seja, contém a máxima quantidade de água possível no estado vapor. O teor de água de saturação é função da pressão, temperatura e composição do gás. Quanto maior a temperatura e menor a pressão, maior a saturação de água no gás.

O processo de desidratação de gás mais adotado em sistemas de produção de petróleo e gás natural é o de absorção com glicol, no qual ocorre contato íntimo entre as duas fases, a gasosa e a líquida. O trietilenoglicol (TEG) é o glicol mais recomendado e utilizado para utilização em unidades marítimas e em sistemas de produção de gás associado.

Os processos de desidratação de gás por absorção são resumidos em dois subsistemas principais: subsistemas de absorção e regeneração.

No subsistema de absorção o gás passa pela torre absorvedora no sentido ascendente e recebe em contra-corrente a solução de glicol. Através desse contato, ocorre a absorção da umidade do gás pelo glicol. Opera em alta pressão e baixa temperatura.

No subsistema de regeneração ocorre, favorecida pelo aumento da temperatura e diminuição da pressão, a remoção de determinada quantidade de água do glicol, regenerando a concentração original da solução.

De acordo com Gartland et all (2004), há 3 diferentes tipos de falhas de controle nos equipamentos de desidratação de gás natural:

- Absorção $(T_{\text{spec}} < T_{\text{dew}} < T_{\text{amb}})$
- Condensação $(T_{\text{amb}} < T_{\text{dew}} \leq T_{\text{inlet}})$
- Água líquida na entrada $(T_{\text{dew}} = T_{\text{inlet}})$

Onde:

- T_{amb} = Temperatura Ambiente
- T_{dew} = Temperatura de Ponto de Orvalho do Gás Natural
- T_{spec} = Temperatura Especificada de Ponto de Orvalho do Gás Natural
- T_{inlet} = Temperatura de Entrada no Gasoduto

3.1.1. Absorção

Na absorção, o ponto de orvalho do gás não é alto suficiente para causar condensação, mas a água pode se absorvida em absorventes presentes dentro do gasoduto. Os mais comuns são os glicóis e os sólidos.

Quando os glicóis são usados como agente de secagem do gás natural pode haver um filme viscoso no fundo da tubulação, se movendo ao longo da linha a uma baixa velocidade. Esse glicol é oriundo da condensação do glicol presente na fase vapor, ou do acúmulo de pequenas gotas de glicol que foram carreadas das torres contactoras. Como esse glicol líquido irá absorver alguma água do gás seco, a fase glicol/água terá entre 0,5 % a 5 % de água, dependendo da temperatura, mesmo em condições em que não ocorra o descontrole. Em casos de descontrole do processo de desidratação, a quantidade de água contida no gás pode ir para valores acima das especificações por períodos curtos. Com a temperatura de ponto de orvalho sendo menor que a menor temperatura mínima atingida pelo gasoduto, não haverá

condensação de água livre. O filme de glicol no fundo do gasoduto, entretanto, absorve mais água e se torna mais corrosivo.

Se não houver glicol presente, a absorção pode ocorrer em sólidos na forma de sais, sais e também produtos de corrosão. Os sólidos podem absorver água do gás da mesma maneira que o filme de glicol, mas a temperatura de ponto de orvalho deve ser substancialmente mais alta para absorver água na mesma proporção.

Ensaio de corrosão atmosférica mostraram que a corrosão pode se iniciar à partir de 60% de umidade relativa do ar quando não há sais presentes e à partir de 30% na presença de sais higroscópicos. (Shreir, 1979).

3.1.2. Condensação

Neste tipo de falha, a temperatura de ponto de orvalho do gás natural é mais alta do que a temperatura ambiente, mas menor ou igual à temperatura de entrada no gasoduto. Isso faz com que a água comece a condensar em algum ponto após a entrada do gasoduto, onde a temperatura de ponto de orvalho se iguale à temperatura da linha. A quantidade de água condensada em cada seção do duto dependerá da diferença entre a temperatura de ponto de orvalho do gás e a temperatura da seção do duto.

3.1.3. Água Líquida na Entrada

Neste caso, o gás está saturado com água já na entrada do gasoduto, ou seja, já há água líquida entrando no gasoduto. Esse tipo de falha não é típico de gasodutos onde o gás passa por plantas de desidratação.

3.2. INIBIÇÃO DE HIDRATO

A concentração mínima de inibidor de hidrato na água livre pode ser aproximada pela equação de Hammerschmidt (Hammerschmidt, 1934):

$$\Delta T = \frac{K_H W}{M(100 - W)} \quad (1)$$

Onde:

ΔT : depressão do ponto de orvalho (dew point) da água com adição de inibidor de hidrato em °C;

M : massa molar do inibidor em g/mol;

W : porcentagem mássica de inibidor na fase líquida;

K_H é a constante do inibidor

$$K_H(\text{glicóis}) = 2335 \text{ a } 4000 ,$$

$$K_H(\text{metanol e etanol}) = 2335$$

A quantidade de inibidor a ser injetado não deve ser suficiente apenas para prevenir a hidratação da fase aquosa condensada, mas também para compensar as perdas das parcelas de inibidor que vão para a fase vapor no equilíbrio e também para a fase orgânica (devido à sua solubilidade nos hidrocarbonetos líquido). A pressão de vapor do etanol é alta suficiente para que quantidades significantes se

vaporizem. Perdas de glicol por evaporação são geralmente muito pequenas e tipicamente ignoradas nos cálculos (Engineering Data Book , 2004).

O etanol tem as vantagens e desvantagens bem similares às do metanol. No Brasil é utilizado pelas facilidades de transporte e preço. Entretanto, pode ser necessário utilizar 50% a mais em peso de etanol em relação ao metanol para atingir a mesma supressão de hidrato (Peavy, 1994).

O inibidor de hidrato mais utilizado no Brasil em unidades marítimas de produção é o etanol (álcool etílico) em teores que variam de 20% a 50% em massa na mistura água-inibidor (Vaz, Maia e Santos, 2008).

3.3. EFEITOS DO CO₂ NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO

O mecanismo da corrosão do aço carbono em ambientes contendo CO₂ tem sido estudado e debatido por décadas. Centenas de artigos relacionados à corrosão por CO₂ tem sido publicados e uma grande variedade de taxas de corrosão e mecanismos tem sido relatadas (Dugstad, 2006).

O termo “Corrosão por CO₂” e o efeito do CO₂ não está relacionado a somente um mecanismo. Um grande número de processos químicos, eletroquímicos e de transporte de massa ocorre simultaneamente na e próximo da superfície do aço. As várias reações respondem diferentemente a mudanças na pressão parcial de CO₂, temperatura, composição química da água, fluxo e outros parâmetros operacionais.

3.3.1. CO₂ e o efeito na composição química da água e no pH

Quando o CO₂ é dissolvido na água ele é parcialmente hidratado e forma o ácido carbônico:



O ácido carbônico é diprótico e dissocia em 2 etapas:



O pH resultante é função da pressão parcial de CO₂. Isso é ilustrado na Figura 2, onde o pH foi calculado como função da pressão parcial de CO₂ em água com 0 mM, 1 mM, 10 mM e 100 mM de alcalinidade.

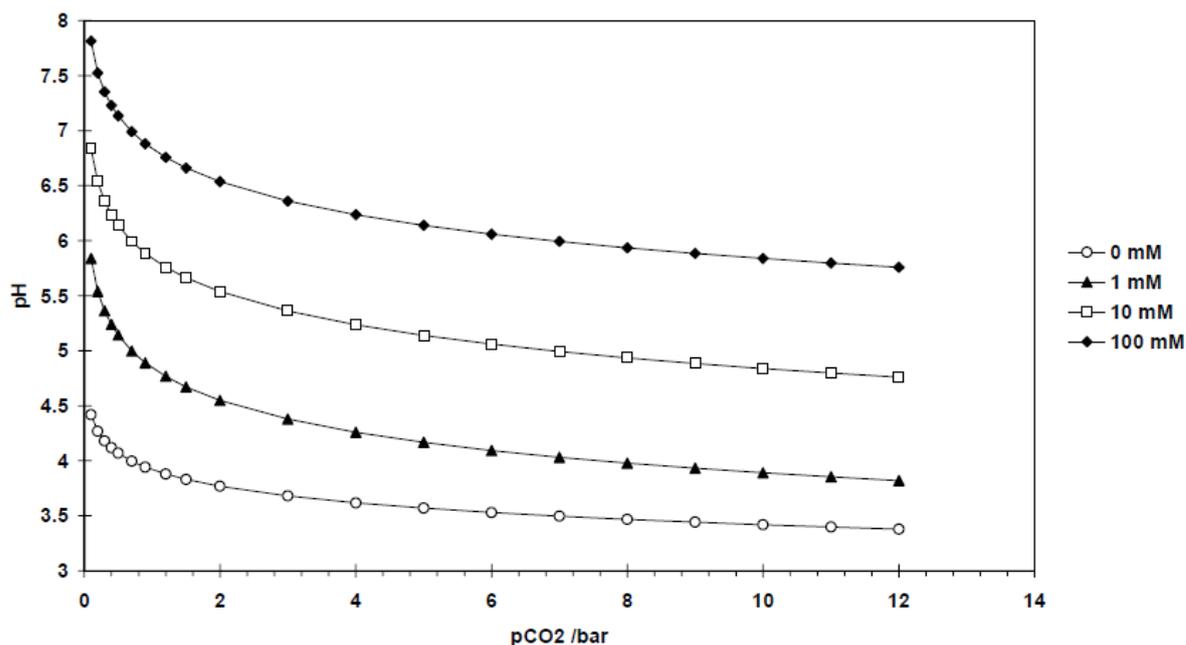


Figura 2 - pH como função da pressão parcial de CO₂ em água em várias concentrações de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Temperatura de 60°C, NaCl = 1 % em peso.

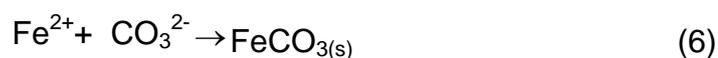
Fonte: (Dugstad, 2006)

O pH decresce com aumento da pressão parcial de CO₂. Quando a água é tamponada, o pH aumenta mas a dependência da pressão parcial de CO₂ segue a mesma tendência da água pura. (Dugstad, 2006)

Quando o aço corrói, íons Fe²⁺ e uma quantidade equivalente de alcalinidade são liberados no processo de corrosão.



O pH da solução aumenta e quando a concentração de íons Fe²⁺ e CO₃²⁻ excedem o limite de solubilidade, a precipitação do carbonato de ferro (FeCO_{3(s)}) pode ocorrer.



Quando FeCO_3 sólido é formado na mesma taxa que o aço é corroído, o pH permanece constante no sistema corrosivo.

A solubilidade do FeCO_3 é fortemente dependente do pH e da pressão parcial de CO_2 . A concentração de saturação dos íons ferrosos $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{Sat}}$ é muito maior em água condensada do que em águas de formação, as quais apresentam geralmente pHs acima de 5. Quando o sistema é tamponado a uma faixa de pH de 6,5 a 7,5, a $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{sat}}$ é somente uma fração de ppm e é reduzida na proporção de 100 vezes a cada acréscimo de uma unidade do pH. Em pH baixo, a solubilidade do Fe^{2+} aumenta com o aumento na pressão parcial de CO_2 , enquanto que à partir de pH 6 a tendência é inversa. (Dugstad, 2006)

Como o pH é frequentemente usado como indicador da corrosividade da água produzida, deve ser notado que, num pH 5, os filmes de corrosão se formam mais facilmente com uma pressão parcial de CO_2 muito alta do que na pressão parcial de CO_2 de 1 bar (Videm e Dugstad, 1988).

Quando são comparadas as corrosividades de várias composições de águas, um pH alto sempre contribuirá menos na reação de redução do H^+ , mas o pH não pode ser usado diretamente para prever o comportamento da formação dos filmes de produtos de corrosão protetores. (Dugstad, 2006).

3.3.2. Como o CO_2 afeta a formação do filme protetor

A formação do filme é um processo complexo e a taxa de precipitação do carbonato de ferro é o principal fator controlador da corrosão por CO_2 . A morfologia e a composição do filme determinam a intensidade do processo corrosivo, se será baixa com películas de proteção ou se ocorrerá a corrosão mesa. A película também influencia no acesso e disponibilidade do inibidor de corrosão na superfície,

desempenhando assim um papel importante na eficiência de inibição (Gulbrandsen et al., 1998; Foss et al., 2005).

A força motriz para a precipitação é a supersaturação do FeCO_3 . A taxa de precipitação é geralmente baixa e um alto grau de supersaturação do carbonato de ferro na água é necessário para obter quantidade suficiente de depósitos de carbonato de ferro na superfície do aço. A possibilidade de deposição depende de outros fatores como cinética de precipitação e do modo de ancoragem do depósito na superfície.

Em princípio há 2 etapas envolvidas no processo de precipitação: nucleação e crescimento de partícula. Entende-se que as velocidades desses processos estão relacionadas com a supersaturação relativa (RS), onde S é a supersaturação, Q é a concentração do soluto num dado instante, Q_{eq} a solubilidade no equilíbrio e K_{sp} o produto de solubilidade para o FeCO_3 . (Dugstad, 2006).

$$S = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (7)$$

$$RS = \frac{Q - Q_{eq}}{Q_{eq}} = (S - 1) \quad (8)$$

Acredita-se que a taxa de nucleação aumenta exponencialmente com a supersaturação relativa, enquanto que a taxa de crescimento da partícula apresenta uma relação aproximadamente linear em relação a este parâmetro.

Deste modo, o crescimento deve predominar em baixas supersaturações relativas. Quando a supersaturação é alta, a dependência exponencial da taxa de nucleação pode fazer com que este processo ocorra até quase eliminar o crescimento de partículas e uma solução coloidal pode ser formada próximo à superfície do aço ou no interior do filme de FeCO_3 . Assim, a coagulação pode ser importante para a formação do filme protetor sob essas condições. A coagulação é acelerada pela temperatura e pelo aumento da força iônica.

É observado que a supersaturação em solução com um determinado pH aumenta substancialmente quando a pressão parcial de CO_2 aumenta. Uma alta supersaturação gera uma alta taxa de precipitação e aumenta a probabilidade para a iniciação e formação do filme. Resultados corroboram com a observação que um alto pH é requerido para a iniciação/formação do filme protetor quando a pressão parcial de CO_2 é baixa. (Dugstad, 2006).

Íons Fe^{2+} serão liberados para a solução enquanto a concentração de H^+ é reduzida na superfície do metal ou na superfície do filme, caso este seja condutor (carboneto de ferro). Os gradientes de concentração resultantes podem gerar uma supersaturação mais alta no filme e na superfície do metal e que irá aumentar a taxa de precipitação localmente (Nesic, 2004; Nesic et al., 2001).

Foi observado (Dugstad, 1998) que a altas temperaturas ($> 60^\circ\text{C}$) a taxa de precipitação é rápida e a supersaturação baixa. Sob essas condições filmes cristalinos densos são formados, os quais frequentemente garantem boa proteção. Em temperaturas mais baixas ($< 40^\circ\text{C}$), uma taxa de precipitação do filme muito menor é observada e uma supersaturação relativa pode então se tornar muito elevada quando o carbonato de ferro dissolvido é acumulado. Sob essas condições, onde a supersaturação relativa é alta, um filme de corrosão com baixa cristalinidade é esperado. A expectativa é consistente com o aparecimento dos filmes formados, que são porosos, pouco aderentes, mais ou menos não cristalinos e muito menos protetores do que os formados a altas temperaturas.

A parte crítica do processo de formação do filme é a iniciação. Se a temperatura e a supersaturação no seio da solução forem altas, uma precipitação copiosa ocorre e um filme denso de carbonato de ferro pode ser formado na maioria das superfícies de aço. Entretanto, em baixas temperaturas e lentas taxas de precipitação, filmes protetores podem nunca se formar se a superfície do aço estiver limpa e continuamente exposta. Experimentos mostram que aços de baixo carbono temperados e revenidos são mais dependentes de um mecanismo de gatilho do que os aços ferríticos-perlíticos, onde as colônias de perlita podem formar uma rede porosa na superfície adequada para a ancoragem do precipitado de carbonato de

ferro. Uma vez o filme protetor formado, aparentemente não há diferença entre esses dois tipos de aço no desenvolvimento da corrosão localizada.

Como pequenas diferenças na composição e na microestrutura do aço podem afetar as propriedades de ancoragem e o desenvolvimento de ataque localizado, não é surpreendente que tenham sido observadas grandes diferenças no desempenho de aços ao carbono similares em aplicações de campo e trabalhos de laboratório.

A formação de filmes protetores é acelerada por qualquer processo que restrinja o transporte de produtos de reação da superfície e que favorecem a ancoragem do produto de corrosão. Corpos de prova recém polidos estudados em laboratório são mais suscetíveis a elevadas taxas de corrosão quando comparados com dutos reais, onde uma camada de óxido cresce durante a laminação e o armazenamento. Pode ser discutido se são os filmes de óxidos que mantêm a taxa de corrosão baixa ou se eles apenas desempenham um papel transiente como iniciadores dos filmes protetores de carbonato de ferro.

Experimentos têm mostrado que aparentemente um filme de corrosão denso está ligado diretamente à superfície do metal em casos onde é obtida boa proteção, enquanto um filme poroso, algumas vezes contendo carbonato de ferro somente na parte externa, é formado quando é obtida uma proteção pobre. Um mecanismo de como o filme de carbonato pode se formar perto da superfície do metal foi sugerido (Hunnik, Pots e Hendriksen, 1996), no qual é assumido que a taxa de crescimento do carbonato de ferro tem que ser igual ou maior do que a taxa de corrosão. Se a taxa de crescimento for menor que a taxa de corrosão, a diferença entre a parte do filme composta de carbonato de ferro e a superfície de aço nunca será de carbonato de ferro denso e o filme de corrosão formado nessas condições será poroso e não-aderente (Dugstad, 2006). Para obter uma taxa de crescimento de carbonato de ferro equivalente a uma taxa de corrosão de 1 mm/ano a 40°C é necessário uma supersaturação de cerca de 50 vezes, conforme indicado na Figura 3(Dugstad, 2006).

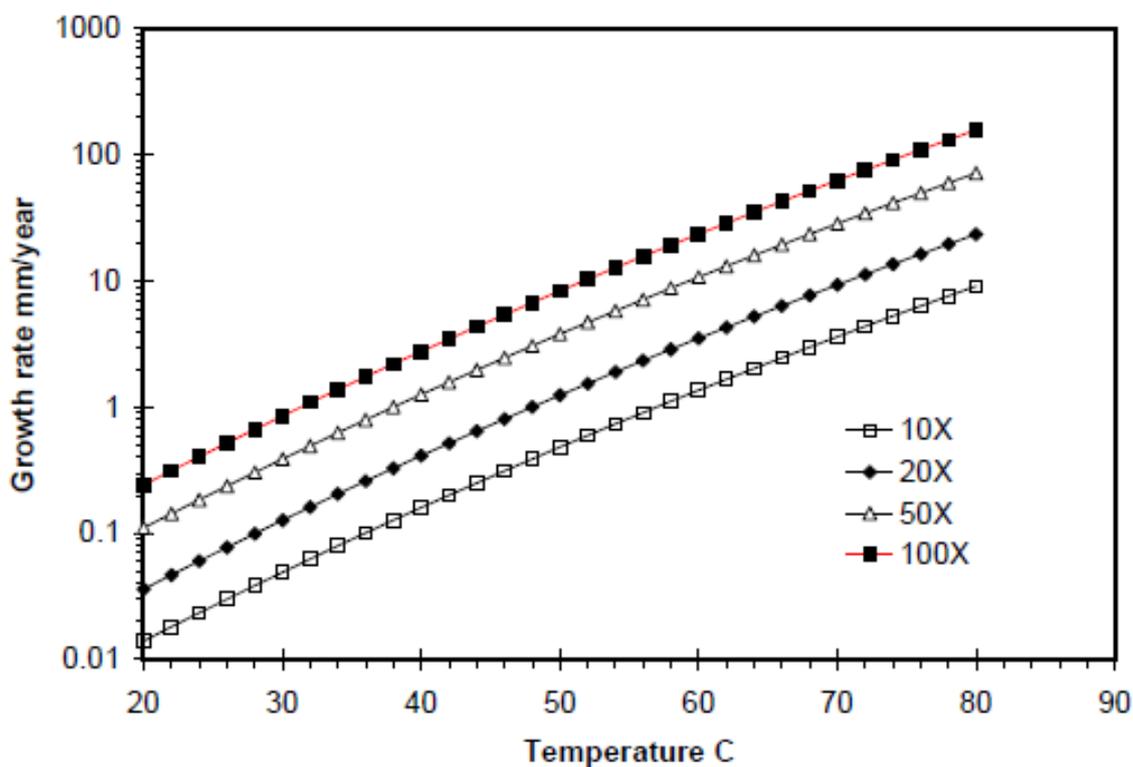


Figura 3 - Taxa de crescimento de carbonato de ferro calculada como função da temperatura e diferentes supersaturações. NaCl = 1% em peso.

Fonte: (Dugstad, 2006)

Essa supersaturação elevada pode aparentemente ser alcançada perto da superfície do aço quando a quantidade de ferro dissolvido é alta e uma camada superficial como produto de corrosão ou a carepa de laminação restringe o transporte de reagentes e produtos de corrosão. A supersaturação máxima será então um balanço entre a taxa de corrosão, a taxa de nucleação e a taxa de transporte.

Uma vez formado um filme de produto de corrosão razoavelmente denso, pode-se especular se é a redução no transporte através do filme de carbonato ou a formação do filme passivo que reduz a taxa de corrosão (Crolet, Thevenot e Netic, 1996). Experimentos mostraram que o aço apresenta um comportamento similar ao passivo em pH alto. Elevados valores de pH podem ser obtidos perto da superfície quando o transporte de reagentes e produtos de corrosão são restringidos pelos produtos de corrosão depositados. (Dugstad, 2006).

3.3.3. Corrosão por CO₂ na presença de Ácido Acético

O ácido orgânico mais comumente encontrado nos fluidos de produção de óleo e gás é o ácido acético. Por esse motivo ele é o mais utilizado nos testes e nas discussões do efeito dos ácidos orgânicos na corrosão por CO₂ (Dougherty, 2004). Como todos os ácidos fracos, os ácidos orgânicos, estarão presentes tanto na forma não-dissociada, quanto na forma dissociada (ânions) e uma vez que os ácidos propiônico e butírico essencialmente possuem o mesmo pKa do ácido acético, suas concentrações molares podem ser representadas genericamente pelas espécies dominantes, isto é, ácido acético (HAc) e íons acetatos (Ac⁻) (Durnie e Harrop, 2006). A presença do HAc e outros ácidos orgânicos torna a química da água muito mais complexa. A interação do HAc tem sido discutida em detalhes em dois artigos recentes do Crolet (2005) e Gulbrandsen e Bilkova (2006). O HAc é um ácido fraco que é muito solúvel em água. A pressão parcial de equilíbrio do HAc, numa solução de 1 mM de HAc é menor que 1 Pa para temperaturas de até 100°C (Johnson e colaboradores (1996). O HAc é frequentemente citado na literatura como um ácido mais forte do que o ácido carbônico (H₂CO₃). A origem dessa confusão é que frequentemente o CO₂ dissolvido também é, erroneamente, incluído no termo “ácido carbônico” e não somente o H₂CO₃. A constante de dissociação Ka do H₂CO₃ de acordo com a equação (2), expresso como pKa é aproximadamente 3,5 a 25°C, isto é menor do que a do HAc, que possui pKa de aproximadamente 4,8. Então, o H₂CO₃, que é o principal reagente catódico na reação de corrosão por CO₂, é um ácido mais forte do que o HAc. A consequência disso é que o H₂CO₃ apresenta uma constante de velocidade de reação maior que o HAc (Garsany et al., 2004).

As concentrações de HAc nos fluidos produzidos podem tipicamente ser de poucos mM. Bonis e Crolet (1989) propuseram uma classificação onde se considera que menos de 0,1 mM de HAc apenas aumenta levemente o risco de corrosão, enquanto concentrações de mais de 1 mM aumentam significativamente a corrosividade. Concentrações de HAc não-dissociado de mais de 10 mM tem sido relatadas em alguns campos. (Dugstad, 2006)

O ácido acético dissocia de acordo com a equação 9:



Os três equilíbrios das equações 2, 3 e 6 estão ligados através da mesma concentração de H^+ e formam um sistema duplamente tamponado. A mudança no pH devido a presença do ácido acético e o efeito na solubilidade do FeCO_3 pode ser calculada resolvendo essas equações juntamente com a equação 5 para a solubilidade do FeCO_3 . Observa-se um aumento relativo na solubilidade do $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{sat}}$ em pHs mais baixos. O aumento foi de 0,2 vezes, 3 vezes e 8 vezes para concentrações de 0,1 mM, 1 mM e 10 mM de HAc não dissociado em água condensada, respectivamente. (Dugstad, 2006).

Garsany et al (2004) relatam que em soluções contendo CO_2 dissolvido, a presença do acetato faz com que ele atue como um tampão, limitando o efeito do CO_2 em tornar o pH mais ácido, pois ele se converte a ácido acético não-dissociado diminuindo a concentração de prótons livres na solução, mas aumentando a concentração da espécie doadora de prótons.

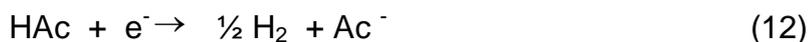
Na seção 3.3.5.1.7 será detalhado o papel do ácido acético na corrosão por CO_2 através de resultados e discussões da literatura.

3.3.4. Reações Eletroquímicas na Superfície do Aço

Um grande número de artigos propôs e discutiu várias reações catódicas e anódicas na superfície de aços na presença do CO_2 . A maioria dessas reações foi recentemente revista, discutida e resumida por Nesic et al. (1996, 2001, 2004) e Garsany et al. (2004).

3.3.4.1 Reações Catódicas

As 3 principais reações catódicas são:



As equações 10, 11 e 12 são as rotas reacionais generalizadas e não indicam os mecanismos detalhados da redução dos prótons. A contribuição relativa de cada uma dessas reações depende das concentrações, temperatura, pH, convecção e etc. A presença do CO_2 influencia todas as reações diretamente ou indiretamente ao afetar a concentração do H^+ e as quantidades de HAc e de H_2CO_3 não-dissociados.

Em ácidos fortes, os quais são inteiramente dissociados, a taxa de evolução de hidrogênio ocorre de acordo com a eq. 10 e não pode exceder a taxa na qual os íons H^+ são transportados até a superfície a partir do volume da solução (transferência de massa limite). Sua contribuição para a taxa de corrosão é pequena para soluções com de pH acima de 5, que são valores típicos de pH de água de formação. O H_2CO_3 serve como fonte adicional de íons de H^+ (Schwenk, 1974) a qual favorece o prosseguimento da reação de evolução do hidrogênio numa taxa muito mais alta que uma solução de um ácido forte no mesmo pH.

Embora ainda seja debatido, parece ser de aceite geral que a redução catódica de prótons a partir do H_2CO_3 molecular, também chamada como “redução direta do H_2CO_3 ”, possa ocorrer (Garsany, 2004; Nesic et al. 1996; Schmitt e Rottman, 1977; Fisher e Siedlarek, 1978; Waard e Milliams, 1975; Gray et al., 1989; Eriksrud e. Søntvedt, 1984) contribuindo assim para um aumento na taxa de corrosão além do limite imposto pela taxa de redução do H^+ . Um mecanismo sugerido é que o H_2CO_3 adsorve e reage no eletrodo (Schmitt e Rottman, 1977;

Fisher e Siedlarek, 1978; Waard e Milliams, 1975). Outro mecanismo proposto é a formação do H_2 a partir da redução direta do H_2CO_3 . A etapa determinante da velocidade da reação é a hidratação lenta do CO_2 , pelo menos em temperaturas abaixo da faixa entre 50° e 60° C (Garsany, 2004; Nestic et al., 1996; Gray et al., 1989; Eriksrud e Søntvedt, 1984; Nestic et al., 1995; Ikeda et al., 1984). Acima desta faixa de temperatura, foi verificado que esta reação é controlada por ativação (Crolet, Thevenot e Nestic, 1996). Deve ser destacado que o termo “redução direta” não foi ainda bem definido e o real mecanismo não está claro.

Como no caso do H_2CO_3 , ainda não é consenso que o HAc seja reduzido na superfície do aço ou atua somente como uma fonte extra de prótons (H^+). Sun et al. (2003) relataram que a evolução de H_2 proveniente do HAc é controlada por ativação à temperatura ambiente e que o HAc atua somente como uma fonte adicional de íons hidrogênio. Garsany et al (2003, 2004) realizaram estudos de voltametria que mostraram duas ondas relacionadas ao H^+ e ao HAc respectivamente. Como a dissociação do HAc é muito rápida, não é possível distinguir entre a redução do HAc e a redução do H^+ após a dissociação.

Tran et al. (2013) verificaram através de curvas de polarização utilizando aço inox 304 (UNS S30400) em soluções de mesmo pH, que o aumento na concentração de ácido acético não influencia na corrente de transferência de carga catódica (Figura 4). Concluíram que não ocorre a chamada “redução direta” e que a presença do ácido acético somente afetou a corrente limite catódica devido à habilidade do ácido prover íons hidrogênios por dissociação, os quais são consumidos na superfície do metal.

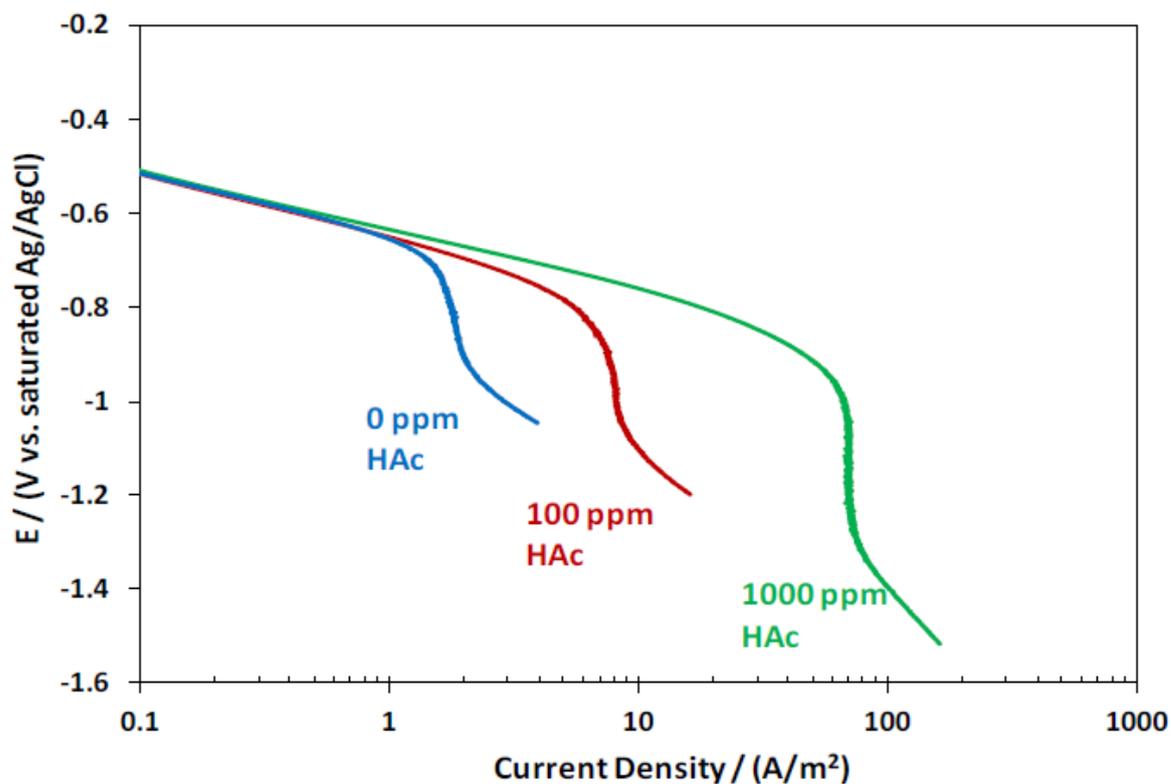
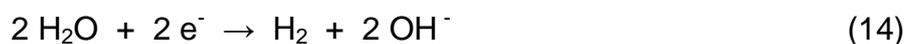


Figura 4 - Comparação das curvas de polarização obtidas com aço inoxidável 304 para diferentes concentrações de ácido acético não-dissociado a 25°C, pH 4, solução aquosa saturada com N₂, 3 % em peso NaCl, eletrodo cilindro rotatório, velocidade de rotação 1000 rpm.

Fonte: (Tran, Brown, & Nescic, 2013)

É sugerido que a redução direta do íon bicarbonato (Ogundele et al., 1987; Gray et al., 1990) e da água (Nescic et al, 1996; Delahay e Chem, 1952) se tornam importante a baixas pressões parciais de CO₂ e pH alto :



A concentração de HCO₃⁻ aumenta com o pH e se torna mais de 300 vezes a concentração de H₂CO₃ a 1 bar de CO₂ e pH 6. Apesar de a concentração ser alta, a constante de dissociação baixa (pK ca 10) faz o bicarbonato e a água serem doadores pobres de prótons e acredita-se que a contribuição à partir dessas reações

serão negligenciáveis sob condições normais de corrosão por CO₂. Entretanto experimentalmente é difícil distinguir o efeito do mecanismo particular da reação de evolução de hidrogênio das equações 10 e 11. Uma alta concentração de bicarbonato pode também afetar a taxa de corrosão permitindo a regeneração do reagente (H₂CO₃) (Turgoose, Cottis e Lawson, 2004). Portanto não é necessário considerar a redução do bicarbonato para explicar o aumento observado na corrente a um pH > 6.

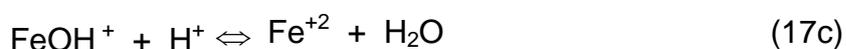
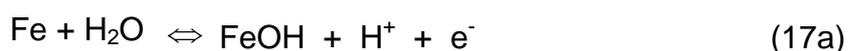


3.3.4.2 Reações Anódicas

A dissolução anódica geral do ferro é dada pela equação 16:



Essa reação, que tem a velocidade dependente do pH de acordo com resultados experimentais de Bockris et al. (1961) tem sido extensivamente estudada e várias etapas da reação tem sido discutidas em detalhes por Drazic (1989) e Lorenz e Heusler (1987). O seguinte mecanismo foi sugerido por Brockis et al. (1961), para ácidos fortes:



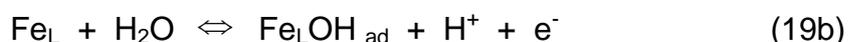
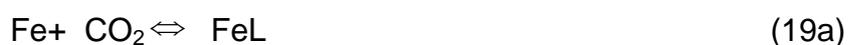
Este mecanismo tem sido frequentemente aplicado em soluções de CO_2 (Schmitt e Rottman 1977; Waard e Milliams, 1975; Gray et al., (1989, 1990)). Como apontado por Nesic (2004) têm sido negligenciados dados experimentais indicando que a dependência do pH decresce rapidamente com o aumento do pH. A ordem de reação com respeito ao OH^- é de 2 a um baixo pH mas diminui para 1 e 0 para $\text{pH} > 4$. Em um estudo feito por Nesic et al. (1996) foi confirmado que a dissolução anódica do ferro não depende significativamente da concentração de OH^- para pHs acima de 4, mas é afetada pela presença de CO_2 , como previamente indicado por Davis e Burstein (1980) e Videm (1993).

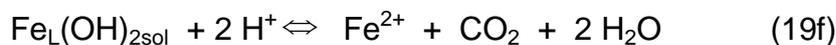
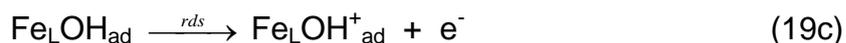
$$i_a = k[\text{OH}^-]^{a_1} (p_{\text{CO}_2})^{a_2} 10^{\frac{E}{b_a}} \quad (18)$$

Onde para:

$\text{pH} < 4 \rightarrow a_1 = 2$	$b_a = 0,03 \text{ V por década}$
$4 < \text{pH} < 5 \rightarrow a_1 = 2 - 0$	$b_a = 0,03 - 0,12 \text{ V por década}$
$\text{pH} > 5 \rightarrow a_1 = 0$	$b_a = 0,12 \text{ V por década}$
$\text{pCO}_2 < 10^{-2} \text{ bar} \rightarrow$	$a_2 = 0$
$10^{-2} < \text{pCO}_2 < 1 \text{ bar} \rightarrow$	$a_2 = 1$
$\text{pCO}_2 > 1 \text{ bar} \rightarrow$	$a_2 = 0$

Eles também propuseram um mecanismo para explicar os resultados experimentais em pH 5:





Onde FeL denota o complexo Fe-CO₂. Eles assumiram que o complexo é formado como uma espécie adsorvida na superfície do eletrodo que catalisa a dissolução do ferro. Para pH < 4, é esperado que a taxa de transferência de carga (19c) irá aumentar, e então a dessorção (19d) passará a ser a determinante da velocidade. O problema na consideração desse modelo é documentar a existência desses intermediários. (Dugstad, 2006).

3.3.5. Fatores que influenciam a corrosão por CO₂

As propriedades das camadas dos produtos de corrosão formados na superfície do metal durante as reações de corrosão controlam a taxa de corrosão. Dependendo da formação e das características do filme de carbonato de ferro, a corrosão por CO₂ pode ser classificada em corrosão uniforme e corrosão localizada. Em faixas de temperaturas mais baixas (< 60°C) não são formados filmes protetores na superfície devido à alta solubilidade do carbonato de ferro e, conseqüentemente a corrosão uniforme predomina. A temperaturas de 80°C ou mais, a solubilidade do FeCO₃ decresce consideravelmente e altos níveis de supersaturação leva a precipitação do FeCO₃ e um filme protetor de carbonato de ferro pode se formar (Dugstad, 1997). Em pontos de formação não uniforme ou de destruição localizada dos filmes de carbonato, a corrosão localizada severa poderá ocorrer.

3.3.5.1 Corrosão Uniforme

3.3.5.1.1 *Influência dos filmes de superfície*

Em ambientes com CO_2 , o produto principal da corrosão do aço carbono é o carbonato de ferro que se forma na superfície do aço se a supersaturação do FeCO_3 é suficientemente alta próximo a essa superfície (Dugstad, (1997), (1998)). FeCO_3 precipita quando íons Fe^{+2} reagem com os íons carbonato (CO_3^{-2}) e bicarbonato (HCO_3^-) em solução. Portanto uma alta supersaturação de Fe^{+2} e $\text{CO}_3^{-2} / \text{HCO}_3^-$ é necessária para a formação dos filmes protetores. Uma vez o filme formado, ele continuará sendo protetor mesmo a uma supersaturação baixa (Dugstad, 1997). Para o filme ser protetor, ele deve ser aderente e cobrir toda a superfície. Corrosão localizada pode ocorrer se partes do filme forem destruídas e não houver a sua re-formação. Nesic et al. (2002) descreveram dois mecanismos do papel protetor dos filmes de superfície passivos. Eles representam uma barreira física que retarda a difusão das espécies corrosivas e previnem a dissolução do metal.

A morfologia e aderência do filme do produto de corrosão têm sido frequentemente relacionados à presença de carbonetos. Sugere-se que a microestrutura ferrítica-perlítica fortalece o filme e o ancora à superfície do aço (Ueda e Takabe, 1999).

Também é sabido que a temperatura tem forte influência nas condições necessárias para formar a camada protetora de carbonato de ferro. Em baixas temperaturas ($< 60\text{ }^\circ\text{C}$) a solubilidade do FeCO_3 é alta e a taxa de precipitação é baixa, fazendo que o filme protetor não se forme a menos que o pH seja elevado (Nesic et al., 2002; Muñoz et al., 2005). Nessa faixa de temperatura a taxa de corrosão aumenta com a temperatura até a faixa intermediária de cerca de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Acima de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a proteção do carbonato de ferro aumenta com a temperatura devido ao decréscimo da solubilidade do carbonato de ferro e, conseqüentemente a taxa de corrosão é reduzida. Para temperaturas acima de $110\text{ }^\circ\text{C}$, a magnetita (Fe_3O_4)

pode se formar através de reação direta entre o aço e a água (reação de Schikorr) e a 130 °C os aços são passivados (Schmitt, 1984).

A taxa de precipitação do FeCO_3 tem sido descrita como um processo lento e dependente da temperatura e, mesmo sob condições supersaturadas, altas taxas de corrosão podem se manter por semanas até as camadas de carbonato de ferro se formarem, especificamente a baixas temperaturas (Dugstad, 1992). Além disso, em sistemas em fluxo, os filmes de corrosão podem crescer por meses sem fornecer proteção (Dugstad, 1997). A cinética de precipitação do FeCO_3 parece ser o fator controlador das características protetoras das camadas dos produtos de corrosão. A altas temperaturas a solubilidade do FeCO_3 é reduzida e a velocidade de precipitação é muito rápida, permitindo a formação dos filmes de carbonatos (Dugstad, 1997).

Fajardo et al. (2007) verificaram que a presença de ácido acético não afetou a taxa de precipitação do carbonato de ferro, mas a torna mais difícil e prolonga o tempo para a formação de um filme protetor.

3.3.5.1.2 Efeito da Temperatura

A temperatura influencia fortemente a corrosão por CO_2 devido ao seu efeito na velocidade de formação do filme. Como já mencionado, a baixas temperaturas a taxa de corrosão aumenta devido a alta solubilidade do filme de FeCO_3 . Com o aumento da temperatura (entre 60° a 80° C) a camada de carbonato de ferro se torna mais aderente à superfície do metal e mais protetora resultando num decréscimo na taxa de corrosão (Dugstad, 1998; Muñoz et al., 2005; Bosch et al., 2003; Dugstad et al., 2004). Ueda et al. (1996) também estudaram a relação entre temperatura e taxa de corrosão e atribuíram um valor máximo na taxa de corrosão a uma temperatura crítica $T_{\text{máx}}$.

Sun et al. (2003) verificaram uma clara aceleração de ambas as reações, catódica e anódica, com o aumento da temperatura, em soluções 3% NaCl contendo 100 ppm de HAc com borbulhamento de CO_2 .

3.3.5.1.3 Efeito do Fluxo

O fluxo afeta a taxa de dissolução do metal de diferentes maneiras (Schmitt et al., (1999), (2000)). Abaixo de uma intensidade de fluxo crítica a taxa de corrosão aumenta gradualmente com o aumento da intensidade de fluxo (Dugstad et al., 1994, Netic et al., 2001). Acima dessa intensidade de fluxo crítica, a interação entre o fluido e a parede se torna tão intensa que filmes protetores são destruídos devido aos efeitos do escoamento turbulento próximos à parede, que também impedem a re-formação do filme protetor (Schmitt et al., (1999), (2000)). Nessas condições, a dissolução da superfície metálica não protegida (nua) é controlada por transporte de massa (difusão).

Na presença de filmes protetores de produtos de corrosão por CO₂, a intensidade de fluxo pode influenciar o transporte de espécies catódicas através da superfície do aço, aumentando a taxa de dissolução do metal à altas velocidades de fluxo. Do mesmo modo, o fluxo pode remover os íons Fe⁺² do fundo dos poros, que pode causar baixa supersaturação na superfície e baixas taxas de precipitação. Isso leva a filmes menos protetores e conseqüentemente, maiores taxas de corrosão (Dugstad et al., (1994); Netic et al., (2001), (2003)).

Entretanto Sun e colaboradores (2003) estudaram o efeito da velocidade (400 rpm a 5000 rpm) em soluções 3% NaCl contendo 100 ppm de HAc a um pH 4 e verificaram que o potencial de corrosão, assim como a reação anódica não mudam com a velocidade sugerindo uma taxa de corrosão constante e que a corrosão sob as condições estudadas foi controlada por transferência de carga.

3.3.5.1.4 Influência da pressão parcial de CO₂

A pressão parcial de CO₂ desempenha um importante papel na corrosão por CO₂ tanto para a condição de ausência de filme, quanto na presença de filmes. Há uma relação estabelecida entre pressão parcial de CO₂ e taxa de corrosão (Dugstad

et al., 1994; Sun e Netic, 2004; Kinsella et al., 1998; Fu e Bluth, 1994; Hesjevik e Olsen, 2012; Zhang et al., 1997), porém, altas pressões parciais de CO₂ não significam necessariamente altas taxas de corrosão.

Geralmente, sob condições de ausência de filmes, altas pressões parciais de CO₂ resultam em altas taxas de corrosão (Bosch et al., 2003; Sun e Netic, 2004; Fu e Bluth, 1994; Zhang et al., 1997), devido à redução do pH (Choi et al., 1988) e ao aumento da velocidade de redução do H₂CO₃ (Netic e Lunde, 1994). Isso é coerente com o fato de que aumentando a pressão parcial de CO₂ de 3 bar a 20 bar, a reação anódica praticamente não é afetada enquanto que a densidade de corrente catódica limite é fortemente aumentada devido a um alto fornecimento de ácido carbônico (Wang, George e Netic, 2004). Isso indica que na corrosão por CO₂ o pH é somente um parâmetro de orientação, o que realmente importa é a disponibilidade de H₂CO₃ e de sítios na superfície para a sua redução.

Sob condições favoráveis para a formação de filmes protetores (alta supersaturação na interface com subsequente precipitação de carbonato), altas pressões parciais de CO₂ podem reduzir a corrosão devido a baixa disponibilidade de sítios catódicos. Experiências mostraram que a correlação entre taxa de corrosão de aços de baixa liga e pressão parcial de CO₂ é complicada e não é linear (Sun e Netic, 2004; Bosch et al., 2003).

3.3.5.1.5 Efeito do pH

O pH afeta a corrosão por CO₂ do aço carbono por diferentes mecanismos. Aumento do pH geralmente leva à redução da taxa de corrosão por influenciar mecanismos eletroquímicos e a formação de filmes protetores de carbonato de ferro (Dugstad et al., (1991), (1994); Ueda e Takabe, 1999; Sun e Netic, 1994; Videm, 1993). Aumentando-se o pH, a redução catódica do H⁺ é diminuída e diminui também a velocidade de dissolução anódica do ferro. Além do mais, em valores muito elevados de pH, devido ao decréscimo de solubilidade, filmes protetores de carbonatos são formados na superfície, fazendo com que a taxa de corrosão

diminua significativamente (Hunnik, Pots e Hendriksen, 1996; Moraes et al., 2000; Dugstad, Lunde e Videm, 1994).

3.3.5.1.6 Efeito do íon Fe^{2+}

A concentração de ferro no meio corrosivo depende dos mecanismos das reações anódicas da corrosão por CO_2 e a sua solubilidade varia com a concentração de CO_2 , temperatura, pH e a concentração de outros íons em solução (Nesic et al., 1996; Videm e Dugstad, 1987). A concentração de Fe^{+2} tem grande influência na taxa de corrosão num meio de CO_2 resultando em altas taxas de corrosão para concentrações de Fe^{+2} baixas (Waard, Lotz e Dugstad, 1995; Videm, 1993; Videm e Dugstad, 1987). Um aumento na concentração de íon ferro resulta em alta supersaturação que leva à precipitação de filmes de corrosão passivos e protetores (Nesic e Lee, 2003).

3.3.5.1.7 Presença do Ácido Acético

Estudos detalhados observaram um grande aumento na taxa de corrosão por CO_2 na presença de ácido acético para um valor de pH de 4, enquanto que num pH de 6 ou maior, esse efeito não aparece (Crolet e Bonis, 1983). Isso pode ser explicado pela dissociação do HAc. Em diferentes valores de pH, quantidades diferentes de HAc não-dissociado e de Ac^- estão presentes na solução (George, Nesic e Waard, 2004). Com o aumento do pH, diminui a concentração de ácido acético livre (não-dissociado) na solução. Estudos recentes (Wang, George e Nesic, 2004; George, Nesic e Waard, 2004; Nafday e Nesic, 2005) revelaram que a principal responsável pela corrosão do aço carbono é o ácido acético livre e não os íons acetatos e que portanto, o ácido acético afeta a taxa de corrosão somente para valores baixos de pH.

Johnson e colaboradores (1996), através de estudos das constantes de Henry (K_H) demonstraram que o gás HAc é extremamente solúvel em água e a pressão parcial no equilíbrio de 1 mM de HAc (60 ppm) é menor que 1 Pa à temperaturas de até 100°C, o que mostra que o HAc na fase aquosa possa ser tratado como um sistema fechado, ao contrário do CO₂.

Foi investigado o papel do HAc na corrosão por CO₂ à 60°C (0,8 bar CO₂, 3% NaCl e água de formação sintética (Hedges e Veigh, 1999). Em ensaios onde o pH não tenha sido ajustado e nem a solução tenha sido repostada durante o teste, foi verificado que a taxa de corrosão diminui à medida que o HAc tenha sido consumido pela corrosão. Foi observado também que adicionando Ac⁻ em sistemas com CO₂ a taxa de corrosão é aumentada. Isso pode ser explicado pelo fato do Ac⁻ ser convertido em HAc pela acidificação do CO₂.

Crolet e Bonis (1999) verificaram que a parte anódica da reação foi inibida pelo HAc. Guo et al. (2005) estudaram o efeito do HAc a temperaturas de 50°C e 100°C e pCO₂ de 1 bar e 10 bar. As curvas de polarização mostraram aumento nas correntes catódicas e indicação de inibição da reação anódica com aumento na concentração de HAc (0 ppm a 360 ppm).

George et al. (2004) estudaram o efeito do HAc (0 ppm – 1000 ppm de HAc, 3% em peso de NaCl) na taxa de corrosão na faixa de temperatura de 22 °C – 60 °C através de medidas de perda de massa (24 horas de exposição). As taxas de corrosão aumentaram substancialmente com a concentração de HAc à 40°C e a 60°C, mas não a 22°C.

Acredita-se que o ácido acético influencia o processo corrosivo de 2 maneiras. Primeiro atuando como um fornecedor de íons hidrogênio, tendo um efeito limitado sobre o pH (atuando como tampão). Em segundo lugar, o ácido acético livre é reduzido diretamente na superfície do metal da mesma forma que o ácido carbônico. Ambos os efeitos levam a um aumento da corrente catódica (Crolet, Thevenot e Dugstad, 1999; Hedges e McVeigh, 1999; Joosten, et al., 2002; Garsany, Pletcher e Hedges, 2002; Sun, George e Nesic, 1993; Méndez, et al., 2005) .

Garsany e colaboradores (2002a, 2002b, 2003, 2004) usaram voltametria para estudar o efeito do HAc na reação catódica em platina e aço em ambiente contendo CO_2 (25 °C e 60 °C). Eles observaram uma corrente limite catódica nas soluções com HAc, onde a magnitude da corrente limite foi proporcional à concentração de HAc, e proporcional à raiz quadrada da taxa de rotação do disco. Isto mostra que a limitação é causada pela difusão do HAc. Os dados podem não diferenciar entre a redução direta do HAc e a redução do H^+ após dissociação, pois a reação de dissociação é muito rápida. Em soluções com ambos HAc e CO_2 presentes, a corrente limite catódica é a soma de contribuições individuais da redução limitada por difusão dos prótons em equilíbrio na solução, redução limitada por difusão do HAc, e a redução limitada por reação do H_2CO_3 . A importância relativa destas reações depende, dentre outros muitos fatores, da convecção, temperatura e concentração das espécies envolvidas. As correntes de redução do bicarbonato (HCO_3^-) e da água (H_2O) foram desprezíveis, pois são pobres doadores de prótons (baixas constantes de dissociação). A redução direta do CO_2 também é desprezível. A importância de uma adequada especiação, incluindo considerações sobre as atividades dos íons foi levantada. Garsany et al (2003, 2004) dão uma boa descrição de todos os equilíbrios e reações envolvidos. A região de potencial da redução limitada por difusão do HAc sobre o aço ao carbono foi muito menor que a região de potencial de corrosão normal (ativação) na corrosão por CO_2 . A redução do HAc é deste modo controlada por ativação sob condições de corrosão por CO_2 . Também foi mostrado que as correntes anódicas foram influenciadas pela presença do HAc ou do Ac^- . Isto foi atribuído as diferentes propriedades dos filmes de produtos de corrosão. Os trabalhos de Garsany e colaboradores (2002a, 2002b, 2003, 2004) também contêm referências a trabalhos prévios fundamentais na redução eletroquímica do HAc e outros ácidos orgânicos fracos.

Halvorsen e Andersen (2005), em estudos realizados em soluções aquosas a 60 % a 80 % em peso de etileno glicol, em temperaturas de 0°C a 85°C e em pressões parciais de 0,4 bar a 0,8 bar, demonstraram que uma estabilização eficiente de pH reduz a taxa de corrosão, tanto no fundo quanto no topo das linhas, em presença de grandes quantidades de Ac^- (acima de 70000 ppm).

Fajardo e colaboradores (2007) verificaram que, para um mesmo pH e a mesma concentração do ácido não-dissociado, existe muito pouca diferença no comportamento eletroquímico entre os ácidos, fórmico, acético e propiônico na corrosão pelo CO₂. Também foi confirmado que o aumento da taxa de corrosão é devido à redução direta do ácido não-dissociado, a qual é sensível à temperatura e pode ser limitada por difusão.

Com o aumento da temperatura, o efeito do ácido acético na taxa de corrosão é mais evidente (George, Nesic e Waard, 2004).

A presença do ácido acético também pode afetar as propriedades da camada de carbonato de ferro. Adições de ácido acético reduzem a capacidade de proteção do filme, o que é atribuído a um decréscimo do pH e a baixa supersaturação do Fe⁺² no filme de corrosão e na superfície do aço. Isso leva a uma diminuição na espessura do filme resultando em taxas de corrosão maiores. Além disso, o íon Ac⁻ também parece atacar o filme existente de carbonato de ferro tornando-o mais fino. Crolet e colaboradores relataram que em presença de traços de HAc livre, a maior parte da camada de corrosão não era de FeCO₃, mas de acetato de ferro, cuja solubilidade é muito maior (Crolet e Bonis, 1983; Crolet, Thevenot e Dugstad, 1995; Hedges e McVeigh, 1999; Garsany, Pletcher e Hedges, 2002). Estudos recentes de Nafday e Nesic (2005) com diferentes concentrações de HAc revelaram que não há efeitos significantes do efeito do HAc na formação do filme de carbonato e a sua proteção ao aço carbono.

O HAc causa um efeito prejudicial na taxa de corrosão e morfologia do ataque em sistemas com CO₂ quando a concentração de HAc não-dissociado excede 0,1 mM a 1 mM. Crolet e colaboradores (1993, 1999) verificaram que o HAc aumenta a corrente limite catódica e inibe a reação anódica. Neste estudo não foi observada uma relação linear entre o aumento da concentração de ácido acético não-dissociado e a taxa de corrosão do aço carbono e sim um ligeiro aumento na taxa de corrosão até a concentração de 0,001 M de HAc, e uma diminuição na taxa de corrosão para maiores concentrações (Figura 5).

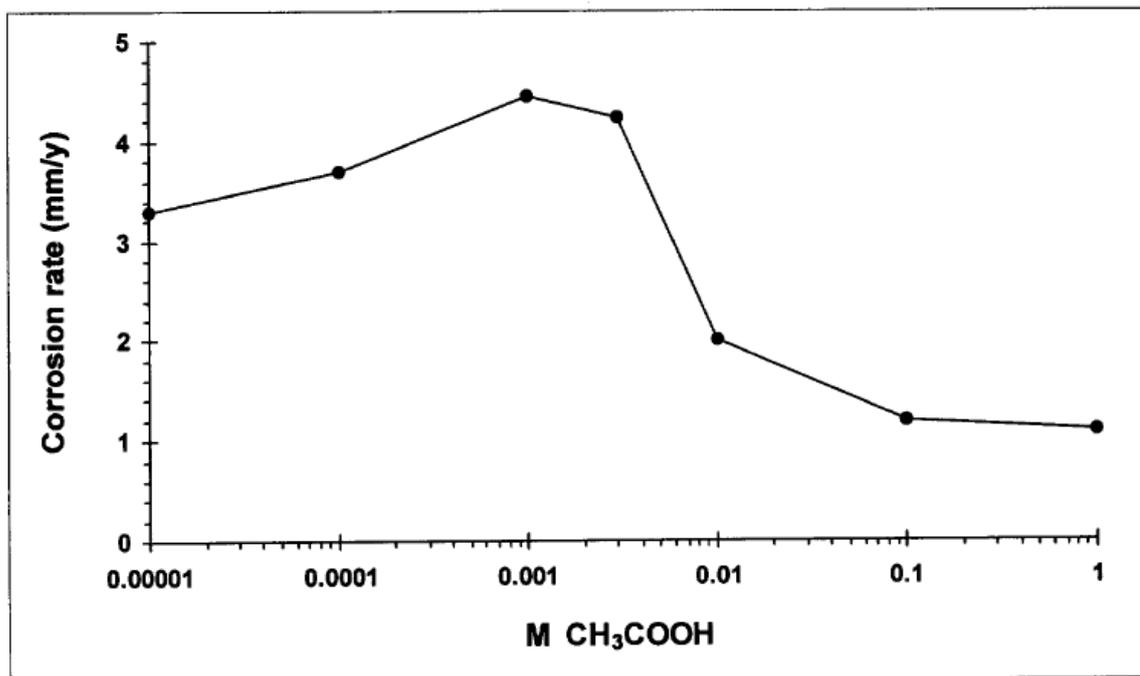


Figura 5 - Taxa de Corrosão em função da $[HAc^{\circ}]$ à pH 4, 1 bar de CO_2 , 4000 rpm, $T = 22^{\circ}C$, $NaClO = 0,2 M$.

Fonte: (Crolet, 1999).

Gulbrandsen e Bilkova (2006) estudaram o efeito do HAc na corrosão do aço X65 por CO_2 nas concentrações de 60 ppm, 200 ppm e 600 ppm de ácido acético não-dissociado em soluções de baixo $[Fe^{+2}]$ (máximo de 1,6 ppm), temperatura de $25^{\circ}C$ e rotação do eletrodo rotatório mantida constante em 1900 rpm (velocidade periférica $\approx 1 m/s$). Para a concentração de 200 ppm de HAc, a média da taxa de corrosão por perda de massa foi de 1,5 mm/ano (menor que a do sistema com CO_2 puro), como apresentado na Figura 6. A taxa de corrosão determinada pela técnica de Resistência de Polarização Linear (LPR) foi de 4 mm/ano a 5 mm/ano no início do teste, mas decresceu para cerca de 0,5 mm/ano após meio-dia. Após 1 dia de exposição a taxa de corrosão subiu novamente, estabilizando-se em cerca de 1,5 mm/ano a 2 mm/ano após 5 dias de exposição. Foram observados poucos pites profundos nos corpos de provas expostos, sendo a taxa de penetração máxima encontrada de 10 mm/ano. O potencial de corrosão foi de -0,60 V no início do teste, depois de 5 dias o potencial caiu, mas flutuou entre -0,62 V e -0,60 V. Foi também observado que o HAc trouxe as curvas anódicas de Tafel para potenciais mais altos.

Corrosão por pite foram observadas em todos os ensaios na faixa de 60 ppm a 600 ppm de HAc adicionados. Foram repetidos os ensaios sem medidas eletroquímicas e os corpos de prova apresentaram ataques por pites similares. Na temperatura de 25°C, a taxa de corrosão por perda de massa e também por LPR atingiram um máximo de cerca de 6 mm/ano para 60 ppm de HAc não-dissociado. Para as maiores concentrações de HAc essas taxas de corrosão caíram para cerca de 2 mm/ano a 3 mm/ano. As taxas máximas de penetração de pites foram muito mais altas do que as taxas de corrosão uniforme e aumentaram com o aumento da concentração de HAc não-dissociado até uma taxa de 30 mm/ano para 600 ppm de HAc.

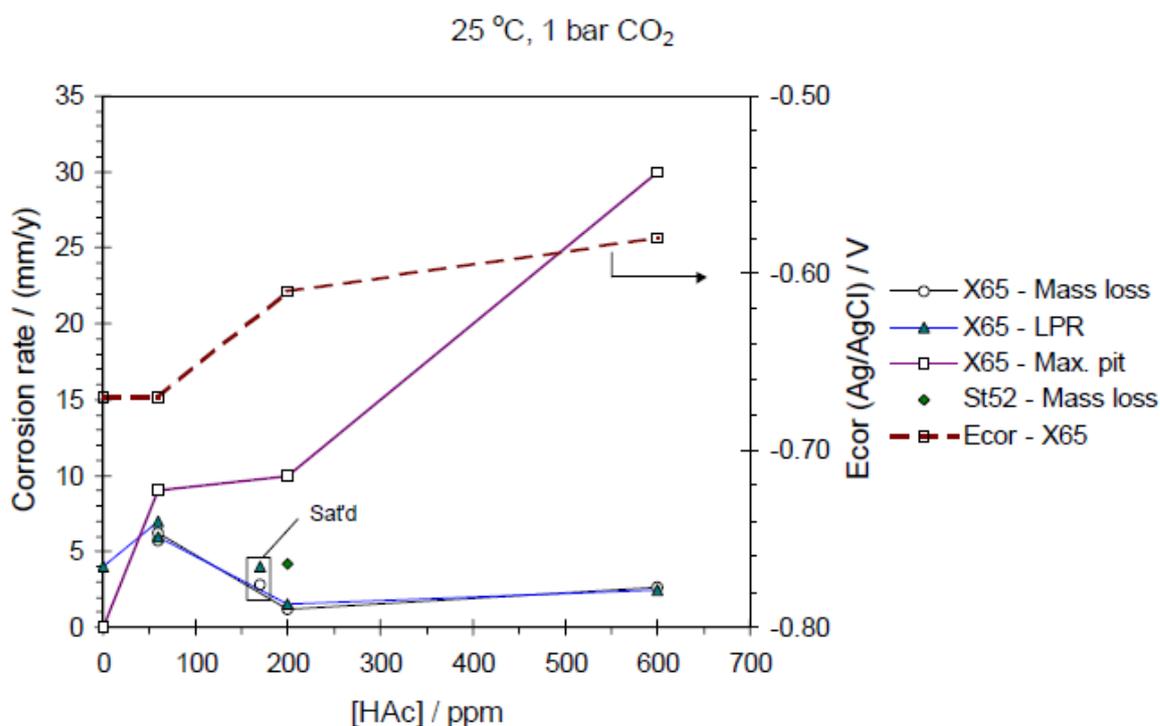


Figura 6 - Taxa de Corrosão vs. [HAc] à 25°C com 1 bar de CO₂. [Fe²⁺] abaixo de 10-22 ppm, com exceção dos dados marcado como "sat'd", que foram medidas em soluções saturadas com FeCO₃. RCE à 1900 rpm. A taxa de penetração dos pites foram medidas relativas à corrosão uniforme.

Fonte: (Gulbrandsen e Bilkova, 2006)

Sun et al (2003) estudaram o efeito do HAc variando a concentração de 0 ppm a 5000 ppm em soluções desaeradas com CO₂ e 3% de NaCl e pH 4.

Verificaram que aumentando a concentração de HAc, a densidade de corrente limite da reação catódica da reação catódica foi acelerada e a reação anódica foi retardada. Através de análise de Tafel e LPR foi observado que as taxas de corrosão foram próximas, independente da concentração de HAc e concluíram que o HAc atua unicamente como fonte extra de H^+ e as reações são controladas por transferência de carga. O efeito do pH foi estudado na faixa de 4 a 6 em soluções com 100 ppm de HAc . Quando o pH aumentou de 4 para 5 foi verificado que a reação anódica aumentou, mas o aumento do pH de 5 para 6 não refletiu no mesmo da reação anódica. A reação catódica é retardada com o aumento do pH devido à menor disponibilidade de íons hidrogênio disponíveis para a redução.

3.3.5.1.8 Corrosão Localizada

O fator chave que contribui para a corrosão localizada por CO_2 é um filme de produto de corrosão com formação não uniforme e destruição localizada (Schmitt, 1984). A maioria dos estudos sobre corrosão localizada por CO_2 foram realizados em fluxo monofásico, onde os ataques localizados sempre estão associados com a formação ou quebra dos filmes de carbonato de ferro (Schmitt, et al.,(1996), (1999), (2000); Xia, Chou e Szklarska-Smialowska, 1989; Pöpperling e Schwenk, 1995). Apesar de, na prática, nos campos prevalecer o fluxo multifásico, poucos estudos foram realizados nessas condições (Sun e Nesic, 2004; Kang, Gopal e Jepson, 2004).

Sun et al (2001) concluíram que não ocorre corrosão localizada na ausência de produtos filmes de produtos de corrosão.

3.3.5.1.9 Pites

O fator crítico para a iniciação de pites são os defeitos localizados na camada do produto de corrosão devido ao seu crescimento não uniforme e/ou

destruição mecânica localizada por ataques hidrodinâmicos (alta tensão de cisalhamento, erosão, cavitação) ou por ranhuras ou tensões mecânicas (Schmitt, 1984). A suscetibilidade a pites em aços baixa liga aumenta com o aumento da temperatura (Schmitt, 1984). Abaixo de aproximadamente 60°C tendência de formação de pites é relativamente baixa por que, nessas condições, as características protetoras da camada de carbonato são baixas. Na faixa de temperatura de 70°C a 110°C é provável que ocorra o pite e, acima de 130°C a suscetibilidade de pite diminui novamente (Schmitt, 1984; Sun e Netic, 2004; Schmitt e Feinen, 2000). Schmitt e Feinen (2000) investigaram os efeitos de ânions e cátions na iniciação de pites em aço carbono de baixa liga e ferro puro a 5 bar de CO₂ em temperaturas entre 35 °C e 125 °C. A susceptibilidade de ambos os materiais para a corrosão por pite por CO₂ aumentou com o aumento da temperatura. A corrosão por pite foi causada principalmente pela presença do íon bicarbonato. Íons haleto podem exibir ações inibidoras à baixas concentrações que aumentarão com o aumento da massa do íon e aumento da energia de adsorção Schmitt e Feinen (2000). Tebbal et al investigaram o efeito da capacidade do tampão exercida por ácidos fracos na corrosão por pite em aços carbono num loop de teste contendo 3,5% NaCl (velocidade de fluxo: 0,3 m/s) à pressões parciais de CO₂ de 0,07 MPa e à temperatura ambiente. Foi verificado que um aumento na acidez dos ácidos fracos e um aumento na capacidade tampão diminuem a profundidade dos pites (Tebbal e Hackerman, 1999) .

Em fluxo horizontal e estratificado de gás úmido, Sun and Netic (2004) encontraram corrosão por pites em aços carbono somente em pH baixos (4,5 a 6) enquanto que a um pH de 6,2, filmes protetores foram formados e não foram identificados ataques localizados em solução de NaCl a 1% a 90°C. O aumento na pressão parcial de CO₂ de 3,8 para 10,6 bar pode ter facilitado a formação de filmes mais protetores, resultando em menos ataques localizados tanto em profundidade quanto em densidade (Sun e Netic, 2004). Foi também verificado que a corrosão localizada ocorre próximo ao ponto de saturação e que não ocorre corrosão localizada nem em soluções muito abaixo do ponto de saturação e nem em soluções muito acima do ponto de saturação. A concentração de íons cloretos afetou a corrosão localizada com relação à densidade de pites sendo que, com o aumento da

concentração de cloretos a densidade de pites diminui. Não foi encontrada nenhuma dependência relacionando a presença ou ausência de íons cloretos com a corrosão localizada em soluções contendo ou não o íon Cl^- (Sun e Nesic, 2004). Isso é coerente com o encontrado por Schmitt e Feinen (2000).

Crolet e colaboradores (1996) consideraram que em presença de CO_2 , o produto de corrosão condutor formado no aço carbono poderia causar corrosão galvânica, resultando numa acidificação sob a camada de corrosão facilitando a iniciação do pite.

Utilizando o método de resistência elétrica de contato (ECR) estudos anteriores realizados por Schmitt, Mueller e Papenfuss (1999) revelaram que a condutividade do filme de carbonato é muito baixa para ser considerada como sítio da reação catódica num modelo de eletrodo misto heterogêneo de corrosão eletroquímica. Ambas as reações, catódica e anódica devem ocorrer em sítios ativos na superfície para ataques localizados.

Schmitt and Feinen (2000) realizaram estudos relacionando a concentração de íons cloretos e o tempo de iniciação e densidade de pites em ferro puro. Verificaram que a 10^{-3} M Cl^- o tempo de iniciação de pite não se altera comparando-se à solução isenta de Cl^- . Verificaram também que em concentrações da ordem de 10^{-4} M Cl^- o cloreto parece inibir os pites e, em concentrações maiores, eles atuam estabilizando os anodos locais transferindo carga negativa para regiões anódicas, sobrepondo aos efeitos de inibição do cloreto por adsorção na superfície do material. Essa observação concorda com os resultados de densidades de pites, nos quais, em concentrações da ordem de 10^{-6} M Cl^- ou menores, a densidade de pite é muito alta (efeito da estabilização dos anodos locais) e diminui significativamente a concentrações mais elevadas de cloreto (10^{-4} Cl^- a 10^{-2} M Cl^-) devido ao efeito de adsorção do cloreto na superfície. A densidade de pite aumenta novamente em concentrações da ordem de 10^{-1} M Cl^- , pois o cloreto em excesso atua na transferência de carga para regiões anódicas.

Como na solução de CO_2 puro o único ânion de concentração considerável é o HCO_3^- , ele foi considerado o responsável pela iniciação dos pites.

Gulbrandsen e Bilkova (2006) relataram que ataques localizados ocorreram à baixas temperaturas. Esse processo foi atribuído à inibição da reação anódica e não à formação de filme de produto de corrosão. A Figura 6 mostra os resultados de Gulbrandsen e Bilkova (2006) e ilustra o aumento da taxa de corrosão localizada com o aumento da concentração de ácido acético, por outro lado taxa de corrosão uniforme aumenta até uma concentração de 60 ppm de HAc e depois diminui.

O papel do ácido acético no crescimento de pites foi objeto de um trabalho desenvolvido com pites artificiais (Amri, Gulbrandsen e Nogueira, 2008). A corrente que flui entre o pite artificial e a superfície externa foi medida com amperímetro de resistência zero (ZRA). Foi mostrado que o potencial aumenta com a adição crescente de HAC. O empobrecimento em HAc no interior do pite impõe uma diferença de potencial que dispara o crescimento do pite. O pite não cresce na ausência de HAc. O crescimento do pite é auto-sustentável até certa profundidade, além da qual a corrente de dissolução no fundo desaparece.

Num trabalho posterior (Amri, Gulbrandsen e Nogueira, 2009) os mesmos autores propõem, à partir de medidas em pites artificiais, um mecanismo de evolução de pites estreitos para pites com morfologia mais próxima dos observados em campo. O possível cenário seria que nos primeiros estágios, o fundo do pite dissolve mais rapidamente à medida que o HAc é consumido e não suficientemente repostado devido a restrições difusionais num pite estreito. Quando se aproxima da profundidade crítica, a região de dissolução mais rápida é deslocada para as paredes laterais e gradualmente se move na direção da abertura do pite. Deste modo, o pite se torna progressivamente hemisférico e a abertura do pite irá se alargar. Como o transporte de massa não é mais seriamente limitado, o gradiente de concentração e conseqüentemente a diferença de potencial entre a abertura e o fundo do pite desaparece assim como a força motriz para o crescimento do pite. Então o crescimento do pite é interrompido como ocorre em situações reais de corrosão em topo de linhas.

3.3.5.1.10 Corrosão Mesa

A ocorrência de corrosão mesa é caracterizada por mudanças abruptas do metal não corroído para áreas corroídas profundas e geralmente de fundo plano que são frequentemente relacionadas à anisotropia do aço trabalhado, no caso dos dutos, laminados. Na área de corrosão mesa a taxa de corrosão localizada pode ser de vários mm/ano. O pré-requisito para o ataque mesa é a formação de um filme parcialmente protetor.

Em estudos realizados nos anos 80, foi sugerido que a corrosão mesa é causada por inclusões de sulfeto de manganês alinhadas paralelas à direção de laminação (Dunlop, Hassell e Rhodes, 1984; Treseder, 1984). Investigações posteriores indicaram que o ataque de corrosão mesa pode estar relacionado à células microgalvânicas formadas entre partículas de cementita e a matriz ferrítica ao invés de inclusões de MnS. A alta taxa de corrosão ocorre então paralelamente à direção de laminação confinada às bandas de perlita (Lotz e Sydberger, 1988).

Nyborg e Dugstad ((1987), (1989), (1997), (1998)) também investigaram a iniciação e crescimento do ataque mesa em várias publicações. As medidas foram realizadas à 80°C e a diferentes velocidades de fluxo (0,1 m/s a 7 m/s) num loop de teste contendo 3% de NaCl à 1,8 bar de pressão parcial de CO₂ e pH de 5,8. Foi verificado que o ataque mesa se inicia com a corrosão por pite. O ataque mesa se desenvolve quando vários pequenos pites estão crescendo juntos (Nyborg, 1998). Isso está em concordância com o verificado por Schmitt (1999, 2000), indicando que sob condições de fluxo a primeira etapa é a trincamento induzido pelo fluxo da camada protetora, com subsequente fragmentação. O ataque mesa cresce gradualmente tanto em profundidade quanto lateralmente (Nyborg, 1998). Também é sabido que à altas velocidades de escoamento (acima de 4 m/s), as taxas de corrosão na área do ataque mesa são muito altas porque os filmes de corrosão não podem se formar novamente (Nyborg e Dugstad, 1998). Em baixas velocidades os filmes de corrosão podem se formar novamente mesmo em áreas com corrosão localizada, resultando em uma taxa de corrosão baixa.

3.3.5.1.11 Corrosão Localizada Induzida pelo Fluxo

A corrosão localizada induzida pelo fluxo (flow induced localized corrosion – FILC) é iniciada e se desenvolve em sítios onde ocorre a quebra e fragmentação dos filmes protetores e sob condições de intensidade de fluxo local críticas, as quais não permitem que o filme protetor seja formado novamente. Para a destruição das camadas por forças hidrodinâmicas é necessário que essas forças, pelo menos localmente, sejam da ordem da tensão de fratura dos filmes protetores. Tensões intrínsecas nas camadas podem reduzir a tensão de fratura consideravelmente. Tensões de crescimento intrínsecas aumentam com o aumento da espessura do filme. A espessura crítica depende das condições do meio (Jasinski, 1987; Schmitt, et al., (1999), (2000)).

3.4. INIBIÇÃO DA CORROSÃO POR ETANOL

Alguns estudos realizados sobre a inibição da corrosão em sistemas contendo CO₂ e HAc (Hedgese McVeigh, 1999; Gunaltun e Belghazi, 2001; Abayarathna e Naraghi, 2002; Joosten, Kolts e Hembre, 2002; Joosten, Harris e Hudgins, 2003; Bretherton et al., 2008; Martine e Logan, 2005) concluíram que a corrosão pode ser inibida. Entretanto, na presença de alguns inibidores foi observado aumento da taxa de corrosão e/ou ataques localizados. Isso reforça o cuidado na seleção de inibidores de corrosão.

Apesar dos alcoóis serem utilizados no mundo todo como inibidores termodinâmicos de hidratos, não há na literatura pesquisas investigando a sua influência na redução da taxa de corrosão de dutos. Como os alcoóis são amplamente utilizados como fonte de energia alternativa, chamados de bio-combustíveis, principalmente na indústria automotiva, tem sido realizadas pesquisas

para avaliar o seu efeito na corrosão do aço carbono. O álcool mais estudado é o metanol (Farina, Fanta e Olivani, (1978), Anna, (1985)). Geralmente esses estudos têm por objetivo avaliar o efeito corrosivo dos alcoóis puros ou com alguma contaminação de água nos materiais, entre eles o aço carbono. De acordo com Heitz (1974) a água, o metanol e o etanol são todos meios práticos capazes de sustentar a transferência de elétrons e a ionização do átomo de hidrogênio. A presença de água nos meios alcoólicos, mesmo em pequenas quantidades, torna suscetível o aparecimento de uma monocamada adsorvida na superfície do metal (Anna, 1985). Tem sido evidenciado que as funções de acidez de Hammett H'_0 são uma medida correta da força ácida do próton em meios aquosos e em soluções de álcool/água (Tzinmann, Kriia e Fiaud, 1987). Foram mostradas também algumas correlações entre taxas de corrosão e H'_0 nesses meios e foi verificado que o aço tem comportamento similar nesses meios em comparação com meios aquosos.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E SOLUÇÕES DE ENSAIO

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando o aço carbono AISI 1018 para medidas eletroquímicas e os aços carbono St 52-3 e AISI 1045 para os ensaios de perda de massa. Estes materiais foram selecionados pela disponibilidade dos mesmos no laboratório do CENPES/PDEP/TMEC e utilizados para a confecção de corpos de prova cilíndricos. Os aços AISI 1018 e St 52-3 apresentam composição química e microestrutura semelhantes aos aços utilizados para a construção de dutos. O aço AISI 1045 foi selecionado para avaliar o efeito da perlita sobre a taxa de corrosão uniforme e também na densidade e profundidade de pites. A determinação das composições químicas dos aços estudados foi realizada com espectrômetro ótico da Belec Compact Port. Os corpos de prova foram lixados usando lixa de carboneto de silício de granulometria 600, depois limpos com acetona em banho de ultrassom por 12 min, sendo em seguida secados com ar quente.

As soluções utilizadas nos ensaios de corrosão foram preparadas utilizando água destilada, Ácido Acético PA, Álcool etílico 96°GL PA e NaCl PA.

As quantidades de NaCl e HAc foram adicionados em um balão volumétrico de 2 L. A água também foi medida através de balões volumétricos de 2 L, totalizando 10 balões para cada solução de teste de 20 L. Não foi necessário confirmar a quantidades de HAc após os ensaios devido ao HAc ter baixa pressão de vapor em soluções aquosas (Gulbrandsen e Bilkova, 2006).

4.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS (LPR E CURVAS DE POLARIZAÇÃO) E DA TAXA DE CORROSÃO

A corrosão foi estudada eletroquimicamente com o uso de um potenciostato comercial modelo Gill AC da ACM Instruments. A configuração de 3 eletrodos foi utilizada em todas as medidas. Foi utilizado como contra-eletrodo, o poço do termopar confeccionado em Hastelloy, com diâmetro externo de 10 mm. Foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado modelo REF401 da Radiometer Analytical. Para evitar problemas de estabilidade do potenciostato e minimizar a resistividade do eletrólito foi utilizado capilar de Luggin modelo AL110 da Radiometer Analytical modificada – conforme ilustrado na Figura 7. A distância do eletrodo de trabalho à ponte salina foi de aproximadamente 3 mm.

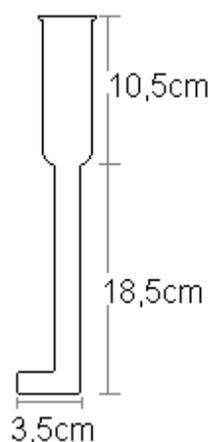


Figura 7- Configuração e Dimensões da Ponte Salina

As taxas de corrosão foram determinadas através da técnica de resistência de polarização linear (LPR) utilizando uma taxa de varredura de 12 mV/min, variando de -5 mV a $+5$ mV do potencial de corrosão (circuito aberto). A rotação do eletrodo foi mantida constante em 900 rpm e 4430 rpm, as velocidades superficiais e taxas de cisalhamento foram calculadas (Gabe, 1974 e ASTM G185, 2006) conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o cálculo das velocidades superficiais e taxas de cisalhamento

Rotação do Eletrodo (rpm)	Velocidade Superficial (m/s)	Equação
900	0,99	$U_{cyl} = \frac{\pi d_{cyl} F}{60}$ Onde: d_{cyl} = diâmetro externo do cilindro F = Frequência (rpm)
4340	4,77	
Rotação do Eletrodo (rpm)	Taxa de Cisalhamento (Pa)	Equação
900	3,5	$\tau_{cyl} = 0,0791 \rho R_E^{-0,3} U_{cyl}^2$ Onde: ρ = densidade da solução R_E = Número de Reynold
4340	50	

O comportamento da resistência de polarização e do E_{corr} (potencial de corrosão) ao longo da duração do ensaio foram acompanhados através de medidas a cada 30 minutos. Ao final dos ensaios, foram levantadas curvas de polarização em algumas amostras. Os parâmetros utilizados para as medidas eletroquímicas e cálculos da taxa de corrosão estão descritos na Tabela 2. Metodologia similar também foi utilizada por Gulbrandsen e Bilkova (2006).

Tabela 2 - Parâmetros Utilizados para as Medidas Eletroquímicas e Cálculos das Taxas de Corrosão

Corpo de Prova	Cilíndrico	$S = 5 \text{ cm}^2$ (área)
Resistência de Polarização Linear – Rp	Faixa de Potencial	- 5 mV a +5 mV do E_{corr}
	Taxa de Varredura	12 mV/min
Varredura Potenciodinâmica	Taxa de Varredura	12 mV/min
	Faixa de Potencial Catódica Anódica	0 mV a - 0,5 V vs. E_{corr} 0 mV a + 0,2 V vs. E_{corr}
Taxa de Corrosão LPR	I_{corr}	$I_{\text{corr}} = B / R_p$
	TC (mm/ano)	$TC = K \times I_{\text{corr}} \times E_q / d$
	B	26 mV ou baseado nas curvas de polarização (Tafel)
Eletrodo de Referência	Calomelano Saturado	$E = 230,9 \text{ mV vs EPH}$ a 40°C

A profundidade dos pites foram medidas através de microscópio de foco infinito da Alicona Imaging GmbH. A profundidade do pite visualmente mais profundo observado nos corpos de prova foi usada para calcular a taxa de corrosão localizada após os ensaios, no caso taxa de penetração máxima.

A perda de massa foi medida numa balança analítica com precisão de 0,1 mg da marca Sartorius modelo CPA3245. A concentração de ferro total foi

determinada por espectroscopia de absorção atômica. A taxa de corrosão por perda de massa foi calculada considerando a área em contato com a solução e o tempo de duração dos ensaios.

4.3. SISTEMA DE ENSAIO DE CORROSÃO

Foram montados em câmara desaeada (“Gloove Box”), dois sistemas de ensaios, o que permitiu a realização de dois ensaios simultâneos e não necessariamente nas mesmas condições. As soluções foram preparadas em dois reservatórios individuais (balões de fundo redondo de 20 litros). Uma bomba peristáltica foi utilizada para transferir a solução de teste dos reservatórios para a célula de teste. A taxa de transferência/renovação da solução de teste foi de 0,6 L/h. Uma linha de saída da célula de teste com a vazão da bomba ligada ao máximo foi posicionada de forma a manter um volume constante da solução de teste. O líquido proveniente da solução de teste foi descartado para um tanque de drenagem. Os reservatórios de 20 L foram desaeados e saturados com CO₂ e as células de teste de 4 L foram desaeadas previamente com N₂ para evitar corrosão dos corpos de prova que já estavam montados. Condensadores de refluxo refrigerados à água foram montados nas saídas de gás dos reservatórios e das células de teste a fim de minimizar a perda de água e HAc. Após os condensadores, foram instalados “selos de gás” nas descargas de gás e líquido, para evitar a penetração de ar. Foram utilizados 2 selos de gás, um na mesma composição da solução utilizada e outro composto somente de água destilada. A temperatura da célula de teste foi regulada e mantida constante em 40°C por uma manta de aquecimento acoplada a um termostato. Toda a Gloove Box foi mantida desaeada e saturada com N₂. Desenhos esquemáticos e foto da gloove box e célula de teste são mostrados na Figura 8, Figura 9 e Figura 10.

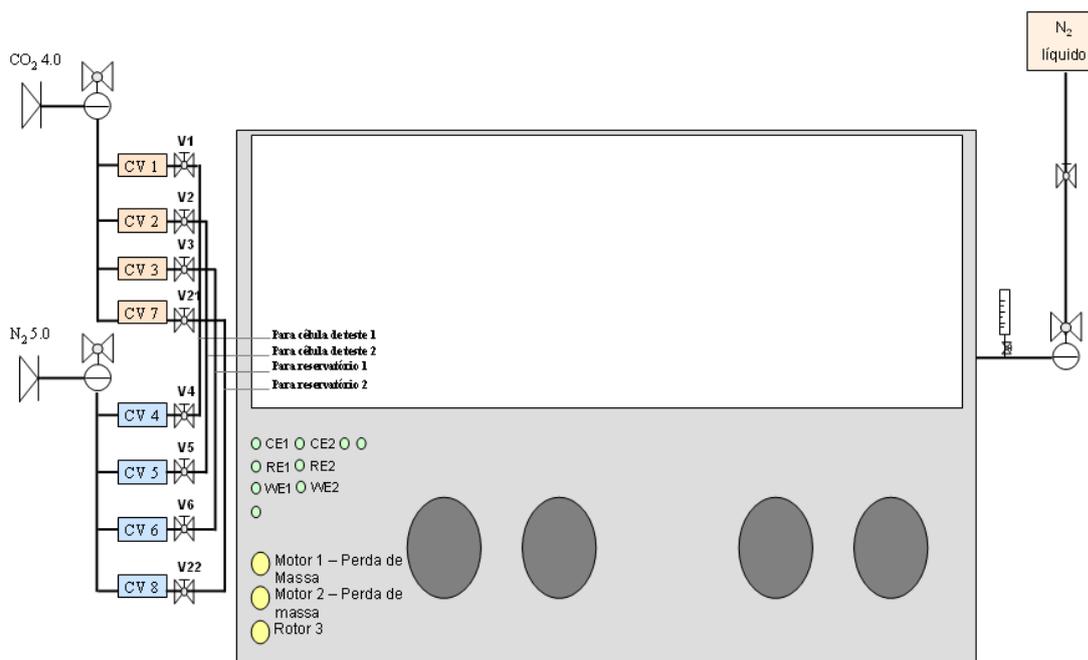


Figura 8 - Esquemático da Glove Box

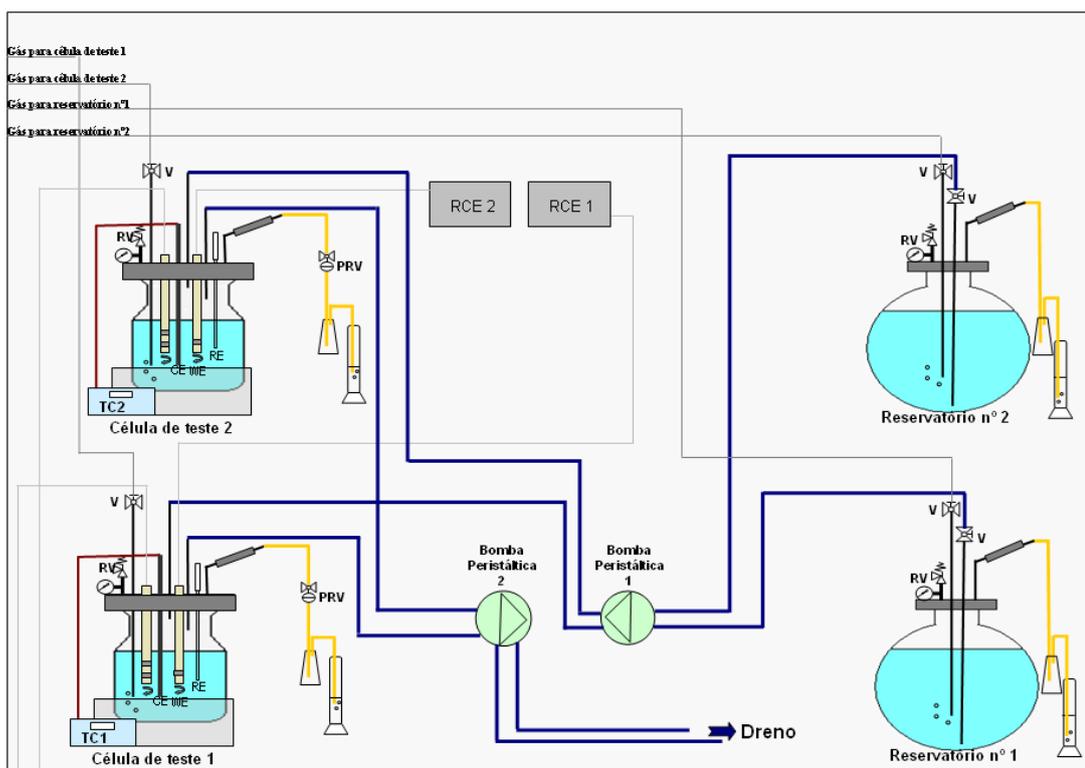


Figura 9 - Esquemático da Célula de Teste



Figura 10 – Gloove Box. Reservatórios e Células de Teste

A temperatura da célula foi mantida em 40°C através de manta de aquecimento modelo EMX5000/SCEX1 com controlador digital modelo MC810BX1 ambos da Electrothermal. O pH foi medido durante todo o ensaio utilizando pHmetro multiparâmetro modelo M300 da Mettler Toledo.

4.4. ANÁLISES QUÍMICAS

Foram realizadas as seguintes análises, antes e após os ensaios: pH, alcalinidade utilizando potenciometria, alcalinidade em bicarbonato, acetato através

de cromatografia de íons e ferro total medido por espectrometria de absorção atômica.

As concentrações de HAc não-dissociado, acetato e bicarbonato, assim como o pH foram calculados através do software PHREEQC V.2 (Parkhurst, Appelo, 1999; Garsany, Pletcher, 2002).

4.5. METALOGRAFIA QUANTITATIVA

A fração volumétrica de perlita foi obtida através de um programa chamado GSA (1999) desenvolvido por estudantes da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O programa usa a técnica de metalografia quantitativa dos interceptos, podendo ser utilizada tanto para a medição de tamanho de grão quanto de fração volumétrica de fases. A malha utilizada para se fazer as medições foi de 20 x 20. A Figura 11 mostra uma imagem do *software* GSA, exemplificando o uso na medição de tamanho médio de grãos (Amorim, 2013), com a marcação em malha de medição de 20 X 20.

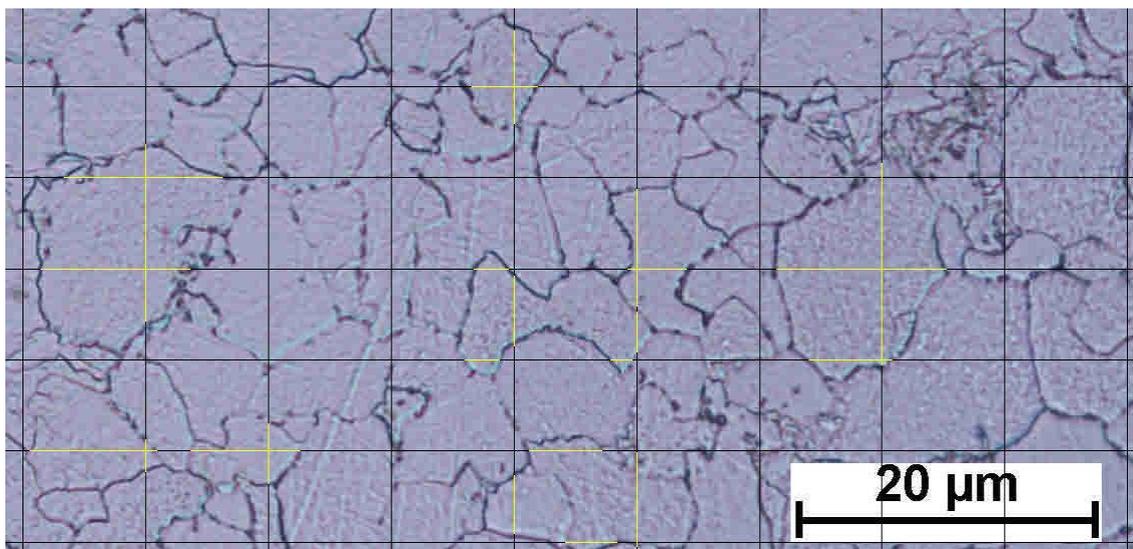


Figura 11 - Imagem do programa GSA realizando a de medição do tamanho médio de grão
Fonte: (Amorim, 2013)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 3 apresenta os valores medidos dos elementos constituintes da composição química dos três tipos de aços utilizados. Os valores encontrados confirmam que os aços utilizados nos ensaios de perda de massa foram o St 52-3 (baixo carbono) e o AISI 1045 (médio carbono). O material utilizado nos ensaios de LPR e de polarização potenciodinâmica foi o AISI 1018.

Tabela 3 - Composição Química dos aços utilizados neste trabalho.

Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1020 - Norma-Grau 1,0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe _s
Teor	0,186	0,38	0,815	0,04	0	0,053	0,104	0	0,031	0	0,031	0,009	0,07	0,013	0,338	97,93
Amostra: Corpo de Prova para Perda de Massa - AISI 1045 - Grau Extendido: 1,0503 C 45																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe _s
Teor	0,48	0,37	0,86	0,029	0	0,163	0,021	0,073	0,041	0,03	0,028	0,01	0,061	0,015	0,27	97,55
Amostra: Corpo de Prova para LPR - AISI 1018 - Norma-Grau: 1,0570 St 52-3																
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe _s
Teor	0,184	0,02	0,879	0,02	0	0,027	0,087	0,042	0,029	0	0,02	0,006	0,037	0	0,162	98,49

5.2. MICROESTRUTURA

Como pode ser visto na Figura 12, Figura 13 e Figura 14, as microestruturas reveladas concordam com as respectivas composições químicas. O aço 1045 apresenta maior fração volumétrica de perlita (fase mais escura). Aparentemente existe uma maior textura de fabricação no aço St 52-3.

AISI 1018 - LPR

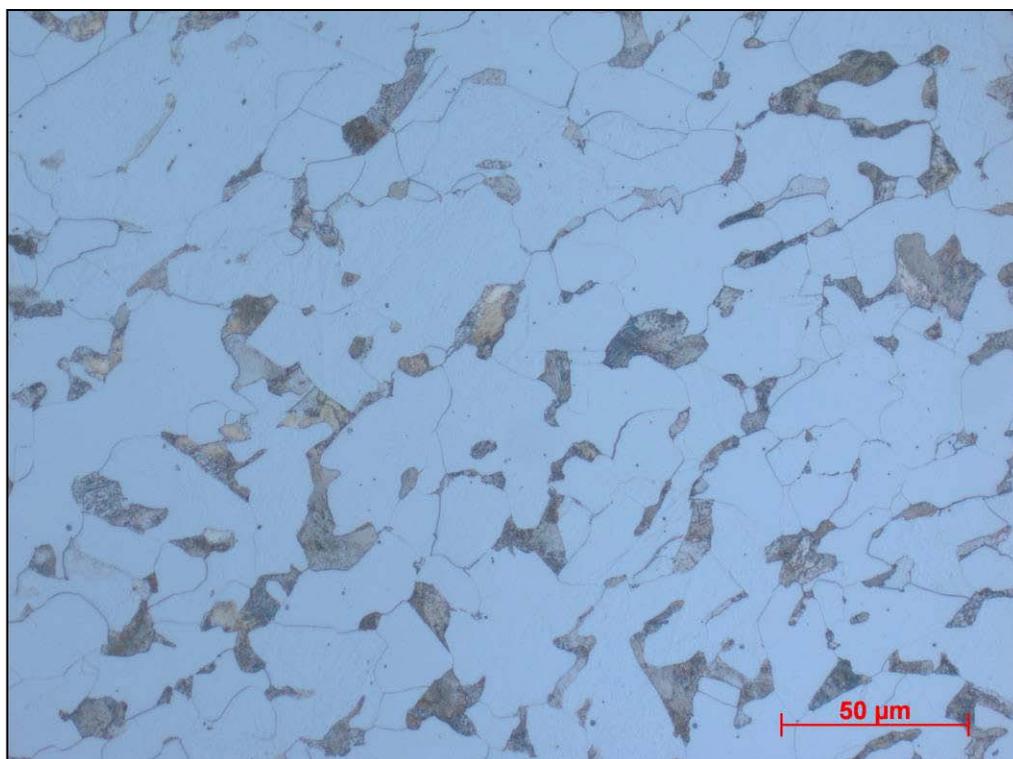
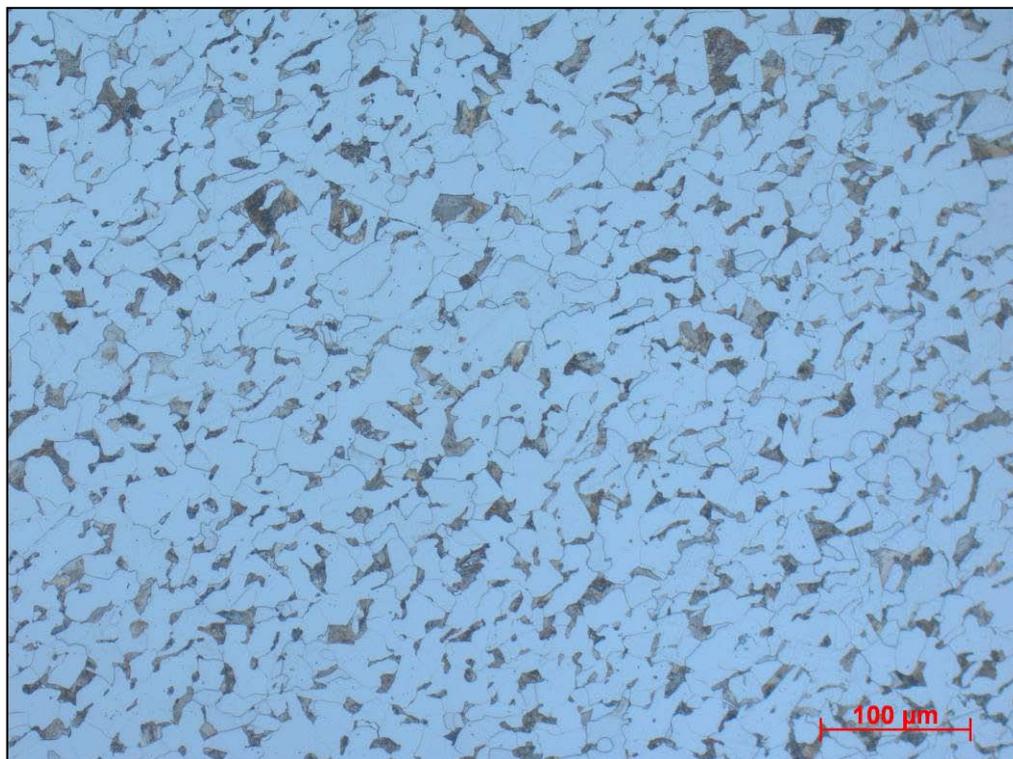


Figura 12 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço AISI 1018 utilizado nos ensaios de LPR. Ataque Nital 2%.

St 52-3 - Perda de Massa

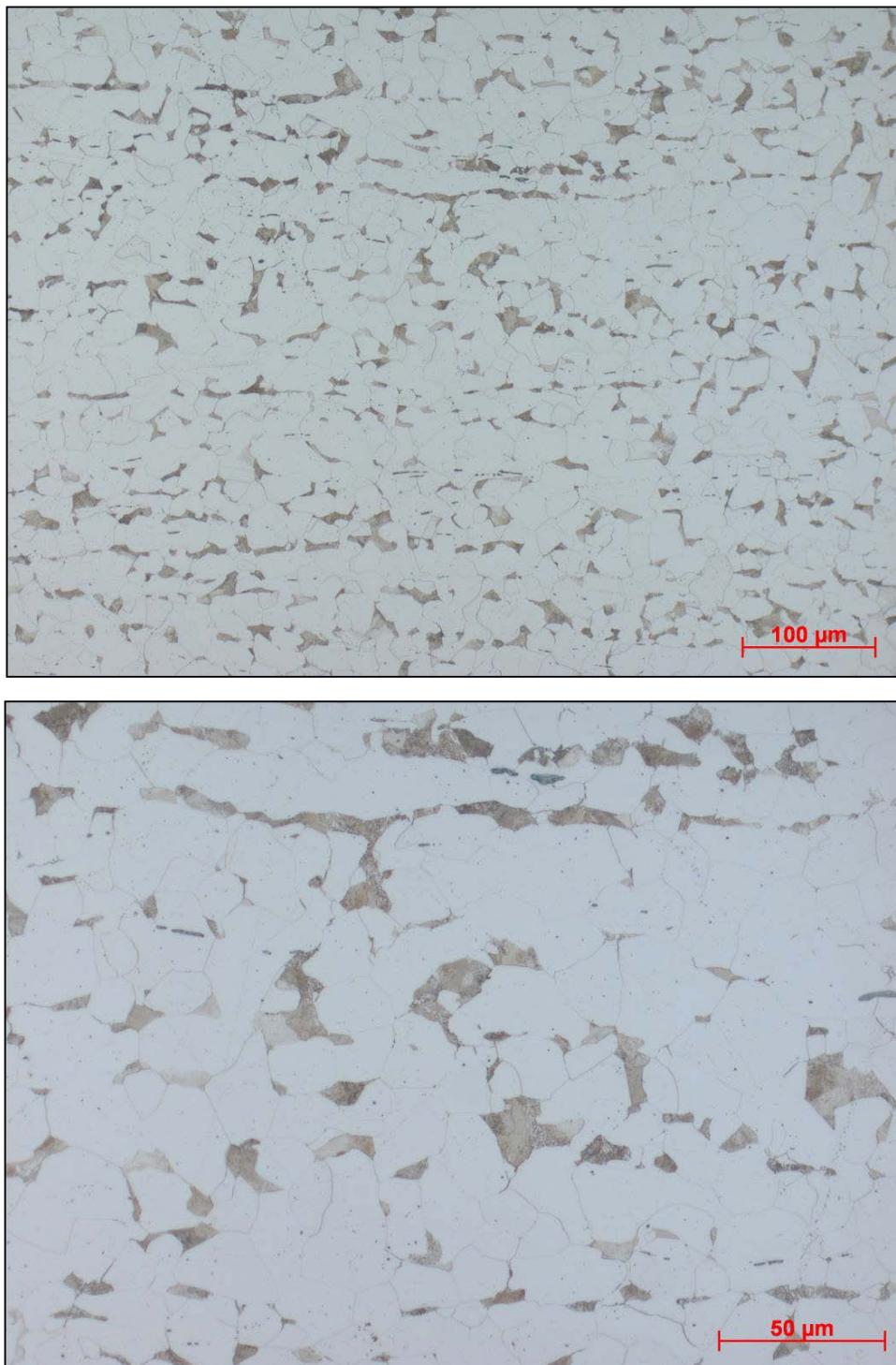


Figura 13 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço St 52-3 utilizado nos ensaios de perda de massa. Ataque Nital 2%.

AISI 1045 - Perda de Massa

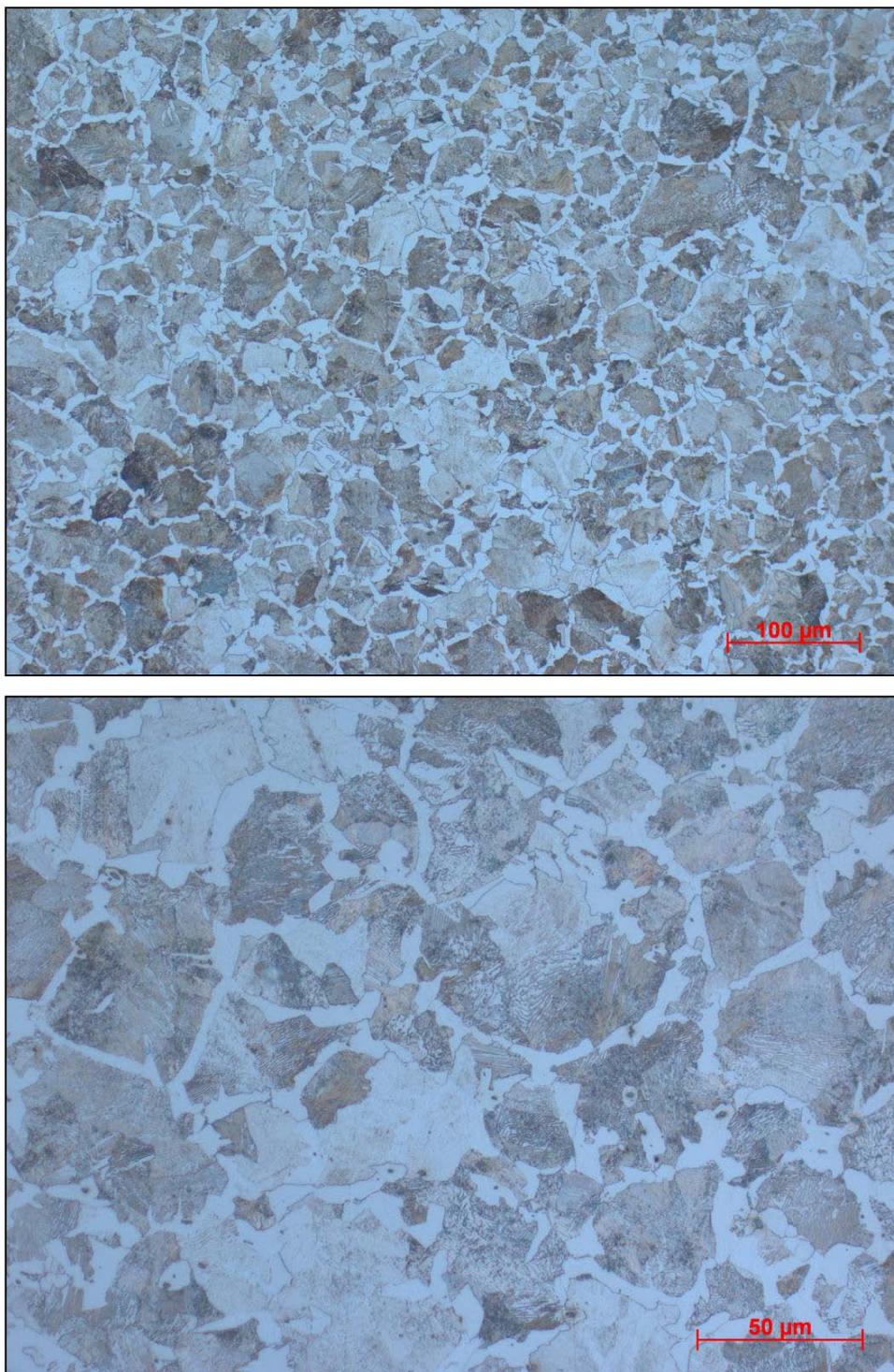


Figura 14 - Microestrutura observada por microscopia óptica do aço AISI 1045 utilizado nos ensaios de perda de massa. Ataque Nital 2%.

5.3. ANÁLISE DA SATURAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de ferro total e pH, para cada tipo de aço, realizados antes e após os ensaios.

Tabela 4 - Valores de pH e Ferro Total medidos antes e após cada ensaio.

Condição				pH		Fe Total (mg/l)	
Rotação Eletrodo (rpm)	[Hac°] mM	Etanol % V/V	Aço	Antes do Ensaio	Após o Ensaio	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio
900	0	0	St 52-3	3,87	4,35	0,11	16,00
			AISI 1045	3,63	4,48	0,03	28,00
	1,55	0	St 52-3	3,59	4,19	0,13	25,00
			AISI 1045	3,63	4,48	0,03	28,00
	2,79	0	St 52-3	3,35	3,84	0,09	22,00
			AISI 1045	3,42	4,23	0,15	34,00
4,71	0	St 52-3	3,37	3,64	0,11	12,00	
		AISI 1045	3,43	4,20	0,04	35,00	
4340	0	0	St 52-3	3,54	4,04	0,03	12,00
			AISI 1045	3,92	4,55	0,11	14,00
	1,55	0	St 52-3	3,58	3,75	0,15	5,70
			AISI 1045	3,57	4,44	0,13	31,00
	2,79	0	St 52-3	3,27	3,78	0,11	21,00
			AISI 1045	3,56	4,40	0,12	38,00
4,71	0	St 52-3	3,35	3,48	0,11	5,50	
		AISI 1045	3,40	4,16	0,12	38,00	
900	4,71	20	AISI 1045	3,39	3,50	0,18	4,20
		40	AISI 1045	3,80	3,82	0,11	1,60
		60	AISI 1045	4,05	4,22	0,11	1,50
4340	4,71	20	St 52-3	3,54	3,56	0,20	1,40
			AISI 1045	3,62	3,93	0,07	8,40
	4,71	40	St 52-3	3,80	3,81	0,14	0,94
			AISI 1045	3,91	3,94	0,07	1,50
	4,71	60	St 52-3	4,04	4,09	0,10	1,80
			AISI 1045	4,05	4,35	0,07	3,50

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de alcalinidade, alcalinidade em bicarbonato e acetato realizados antes e após os ensaios.

Tabela 5 - Valores de alcalinidade, alcalinidade em bicarbonato e acetato medidos antes e após cada ensaio.

Condição				Alcalinidade (meqs/l)		Alcalinidade em Bicarbonato (mg/l)		Acetato (mg/l)		
Rotação Eletrodo (rpm)	[Hac°] mM	Etanol % V/V	Aço	Antes do Ensaio	Após o Ensaio	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio	
900	0	0	St 52-3	0,0	0,5	0,0	30,5	0	0	
			AISI 1045	0,0	1,07	0,0	65,3	-	-	
	1,55	0	St 52-3	0,0	0,69	0,0	42,1	85	85	
			AISI 1045	0,0	1,33	0,0	81,1	-	190	
	2,79	0	St 52-3	0,0	0,66	0,0	40,3	170	170	
			AISI 1045	0,0	1,33	0,0	81,1	-	190	
4,71	0	St 52-3	0,0	0,0	0,0	0,0	270	260		
		AISI 1045	0,0	1,44	0,0	87,8	-	-		
4340	0	0	St 52-3	0,0	0,49	0,0	29,9	0	0	
			AISI 1045	0,0	0,62	0,0	37,8	0	0	
	1,55	0	St 52-3	0,0	0,0	0,0	0,0	70	90	
			AISI 1045	0,0	1,19	0,0	72,6	90	92	
	2,79	0	St 52-3	0,0	0,88	0,0	53,7	200	160	
			AISI 1045	0,0	1,48	0,0	90,3	195	200	
	4,71	0	St 52-3	0,0	1,5	0,0	91,5	180	185	
			AISI 1045	0,0	1,49	0,0	90,9	280	265	
	900	4,71	20	AISI 1045	0,0	0	0,0	0,0	290	300
			40	AISI 1045	0,0	0	0,0	0,0	290	290
			60	AISI 1045	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-
	4340	4,71	20	St 52-3	0,0	0,11	0,0	6,7	270	250
AISI 1045				0,0	0,42	0,0	25,6	-	-	
4,71		40	St 52-3	0,0	0,12	0,0	7,3	260	260	
			AISI 1045	0,0	0	0,0	0,0	-	-	
4,71		60	St 52-3	0,0	0,0	0,0	0,0	240	260	
			AISI 1045	0,0	0,19	0,0	11,6	-	-	

Foram estimados, através do software PHREEQC V.2 da U.S. Geological Survey (Parkhurst, Appelo, 1999; Garsany, Pletcher, 2002) as concentrações de Fe^{+2} para cada valor de pH e quantidade de ácido acético utilizada nos ensaios, para comparação com a curva de saturação do $FeCO_3$. Adicionalmente, foram estimadas curvas referentes ao sistema sem adição de HAc e também com concentração constante de 4,71 mM de HAc (com reposição). Essas curvas estão apresentadas na Figura 15.

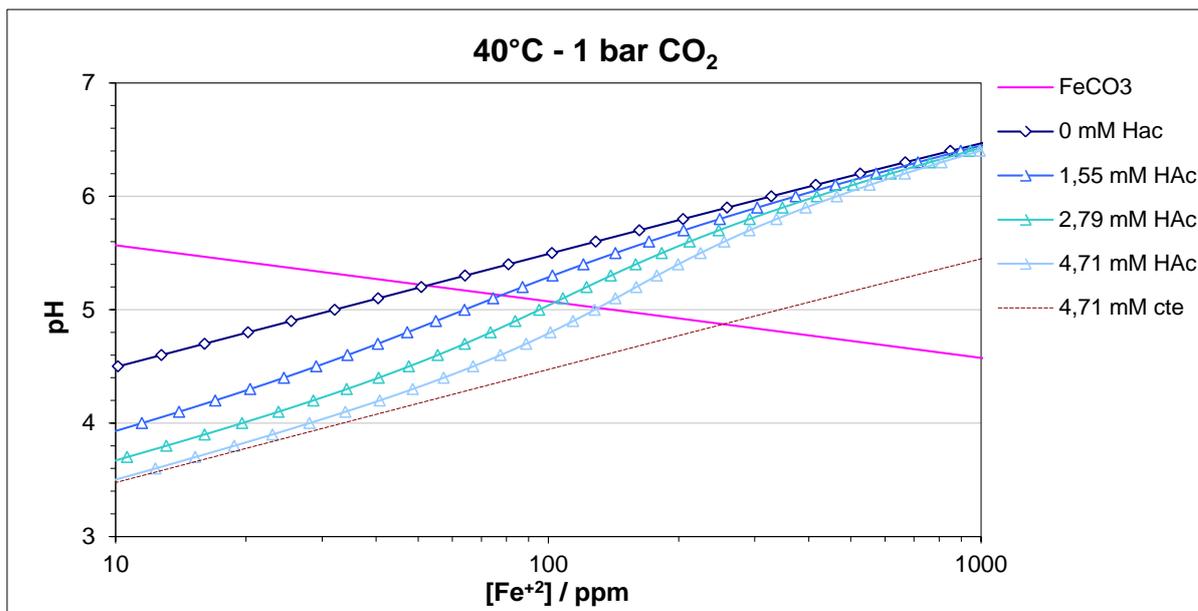


Figura 15 - Valores de Fe²⁺ estimado em função do pH para cada concentração de HAc°. 40°C e 1 bar CO₂

Como pode ser constatado, os ensaios foram realizados abaixo da região de saturação e precipitação do FeCO₃.

5.4. ENSAIOS DE CORROSÃO

5.4.1. Ensaios de perda de massa

5.4.1.1 Ensaios de perda de massa – Aço St 52-3

A Figura 16, ilustra os resultados das taxas de corrosão uniforme obtidos para o aço St 52-3, a partir das medidas de perda de massa (corrosão uniforme) em função da concentração de ácido acético e velocidade de rotação do eletrodo.

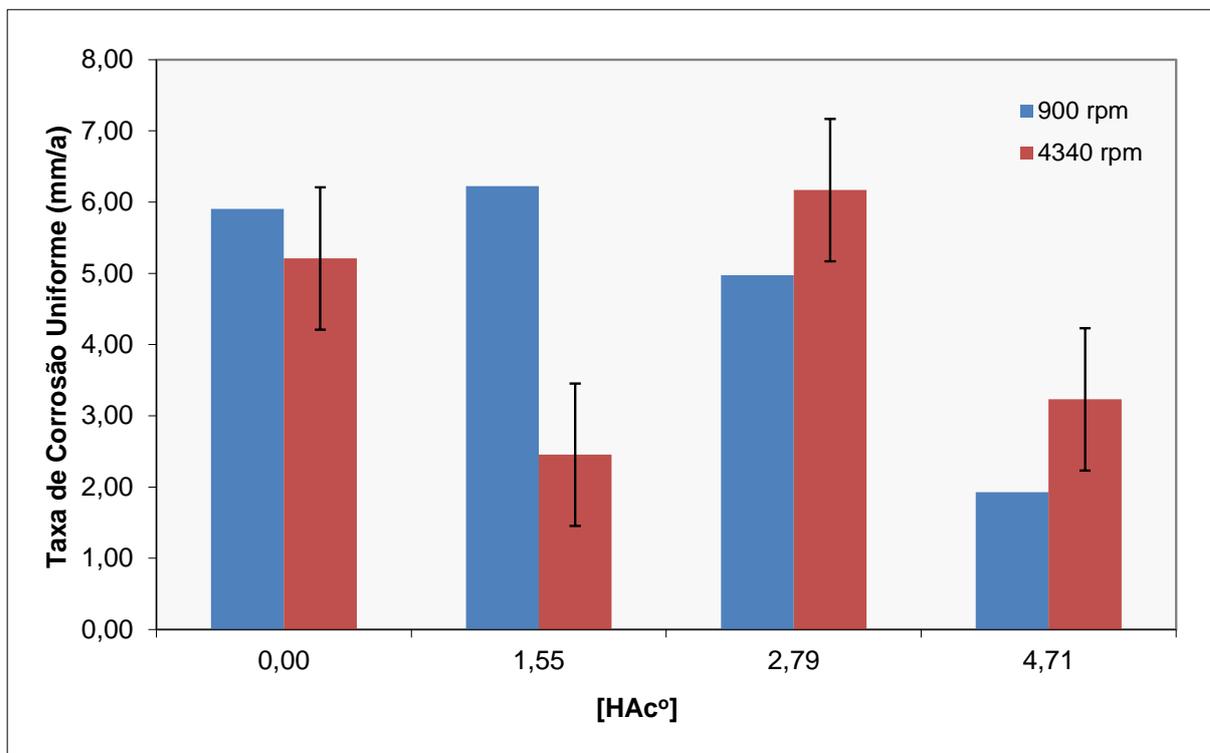


Figura 16 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Foi observado que a adição de 100 ppm de HAc (1,55 mM/L de HAc não-dissociado) não alterou significativamente a taxa de corrosão em relação ao sistema sem HAc para o aço St 52-3, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm. Enquanto que para adições subsequentes, para 200 ppm e 300 ppm (2,79 mM/L e 4,71 mM/L de HAc° respectivamente), foi observada uma diminuição na taxa de corrosão.

Para a velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, foi observada uma diminuição significativa na taxa de corrosão para uma adição de 100 ppm de HAc (1,55 mM/L de HAc não-dissociado) em relação ao sistema sem HAc. Para a adição de 200 ppm de HAc (2,79 mM HAc°) foi observado um aumento na taxa de corrosão para valores acima dos encontrados para o sistema sem HAc. Enquanto que para

adição de 300 ppm de HAc (4,71 mM de HAc^o) a taxa de corrosão voltou a decrescer significativamente.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em desacordo com os obtidos por Nesic et al (2004) que investigaram e modelaram a corrosão do aço carbono por CO₂ na presença de HAc e observaram que, à 40°C e 60°C, na faixa de 0 ppm a 5000 ppm de HAc não dissociado, a taxa de corrosão uniforme aumenta com o aumento da concentração de HAc, assim como Garsany et al (2002) que observaram uma dependência linear entre a densidade de corrente de corrosão e a concentração de HAc não-dissociado no aço X65 em solução de 3% NaCl + 10 mM de NaOAc à 59,85 °C.

No entanto, os resultados deste trabalho concordam com os obtidos por Gulbrandsen e Bilkova (2006), em ensaios similares em aços X65 e St 52-3 à 25°C e 1 bar de CO₂, analisaram a taxa de corrosão na faixa de 0 ppm a 600 ppm de HAc e observaram que a taxa de corrosão uniforme alcança um máximo à 60 ppm de HAc não dissociado, decrescendo significativamente após esse valor.

5.4.1.2 Ensaios de perda de massa – Aço AISI 1045

A Figura 17, ilustra os resultados das taxas de corrosão uniforme obtidos para o aço AISI 1045, a partir das medidas de perda de massa (corrosão uniforme) em função da concentração de ácido acético.

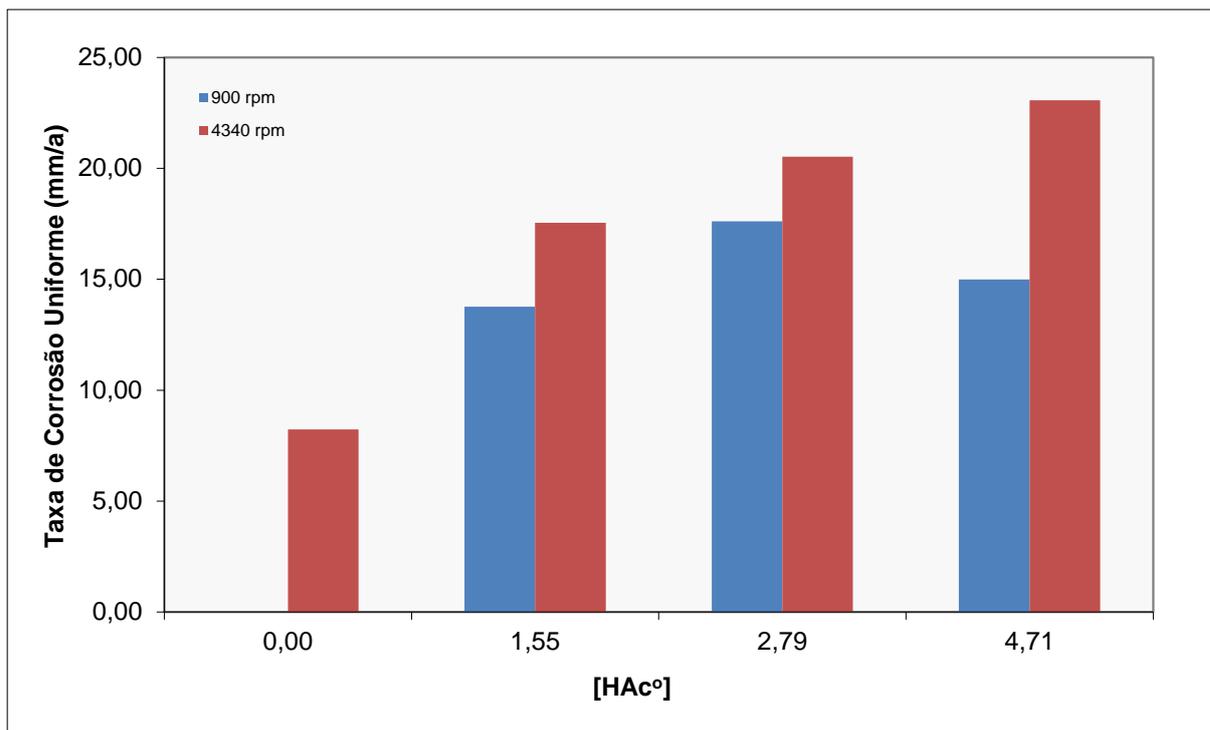


Figura 17 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A taxa de corrosão por perda de massa do aço AISI 1045, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm, aumentou com o aumento da [HAc°] para 1,55 mM e 2,79 mM. Foi verificado um ligeiro decréscimo na tendência da taxa de corrosão para 4,71 mM de HAc°.

Para a velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, foi verificado que a tendência do aumento da taxa de corrosão do aço AISI 1045 em função da [HAc°] se manteve até a concentração de 4,71 mM de HAc°. Como pode ser observado, as maiores taxas foram encontradas para a maior velocidade de rotação do eletrodo.

Os valores de taxa de corrosão do aço AISI 1045 são maiores que os obtidos para o aço St 52-3. Segundo a literatura, o efeito da microestrutura é atribuído aos diferentes papéis das diversas fases atuando como sítios anódicos ou catódicos. Acredita-se que a cementita (Fe₃C) geralmente atua catodicamente e aumenta a corrosão galvânica da ferrita (Ueda e Ikeda, 1994).

5.4.2. Resistência de polarização linear (LPR)

5.4.2.1 Resistência de polarização linear (LPR) medida para o Aço AISI 1018

A Figura 18 (velocidade de 900 rpm) e a Figura 19 (velocidade de 4340 rpm) apresentam a evolução das taxas de corrosão do aço AISI 1018 para as diferentes concentrações de ácido acético ao longo da duração de alguns ensaios. Pode ser observado um comportamento uniforme ao longo do tempo para as diferentes condições estudadas, o que caracteriza a não formação de filme protetor.

Foi assumido para essa análise o valor de 26 mV para a constante B de Tafel, que atende aos sistemas controlados por polarização por ativação para valores extremos de B para $\beta_a = |\beta_c| = 0,06$ e $\beta_a = |\beta_c| = 0,12$ e também sistemas controlados pela corrente de difusão catódica limite, onde β_c é infinito e β_a varia entre 0,06 e 0,12 V. (Wolyneq, 2003).

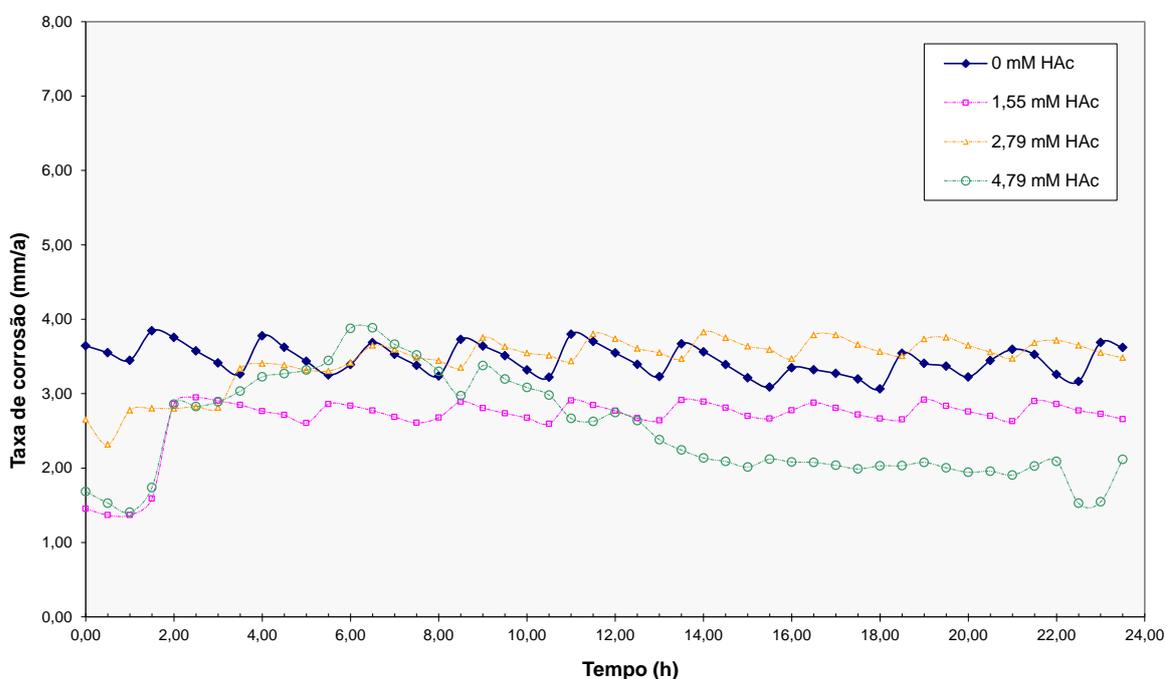


Figura 18 - Evolução das taxas de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR ($B = 26$ mV) à 900 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

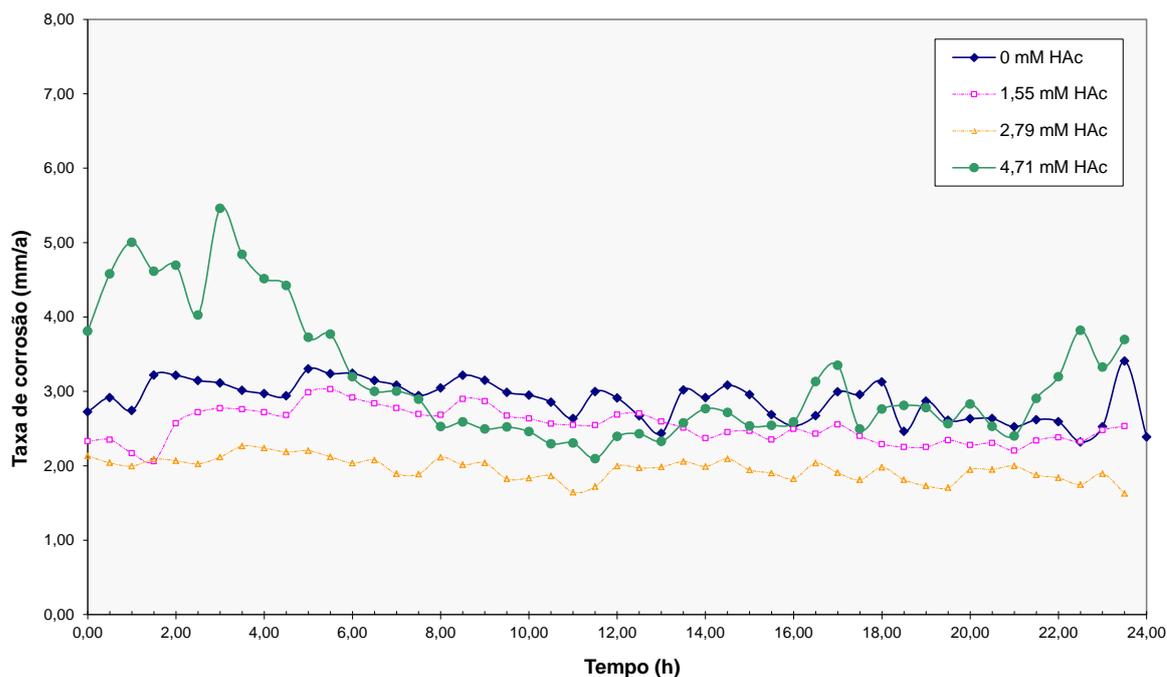


Figura 19 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR ($B = 26 \text{ mV}$) à 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

5.4.2.2 Resistência de polarização linear (LPR) medida para o Aço AISI 1018 comparada a perda de massa do Aço St 52-3

Ao comparar os valores das taxas de corrosão uniforme com as obtidas com a utilização do parâmetro B oriundo das curvas de polarização da inclinação anódica de Tafel (Figura 20 e Figura 21) pode ser observado que entre 0 mM e 1,55 mM de HAc as duas técnicas apresentam a mesma tendência, tendo uma diferença relativamente pequena de valores de taxa de corrosão uniforme, aproximadamente 10 %. No entanto para os maiores teores de HAc, 2,79 mM e 4,71 mM, a diferença entre os valores obtidos é grande, esta discrepância entre estes resultados provavelmente é atribuída à presença de corrosão localizada que será discutida no tópico 5.4.3 - Corrosão Localizada (WALTER,1997).

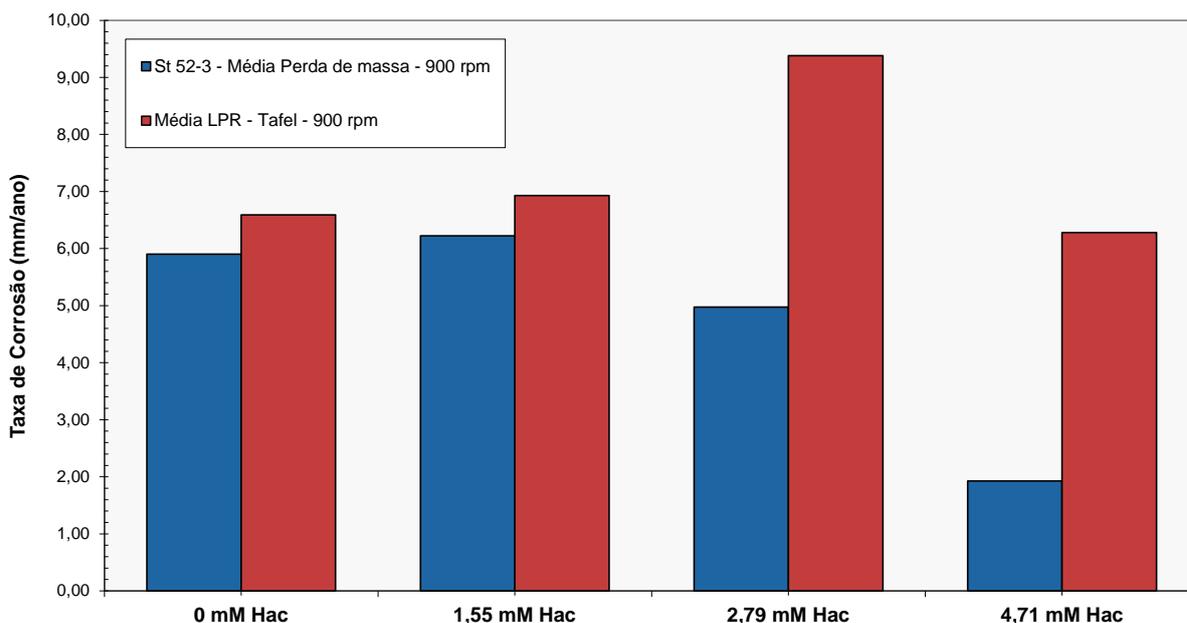


Figura 20 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 900 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A mesma tendência das taxas de corrosão do aço St 52-3 em função da [HAc°], encontradas para a análise de perda de massa, foi também observada pela análise das taxas de corrosão pela técnica de LPR, para a velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, como pode ser visto na Figura 21. No entanto as diferenças entre os valores obtidos pelas diferentes técnicas são maiores cerca de 17 % e 30 % respectivamente para 0 mM e 1,55mM de HAc. Novamente para as maiores concentrações de HAc, 2,79 mM e 4,71 mM, a diferença entre os valores obtidos é grande, e a presença de corrosão localizada explica a discrepância entre estes resultados.

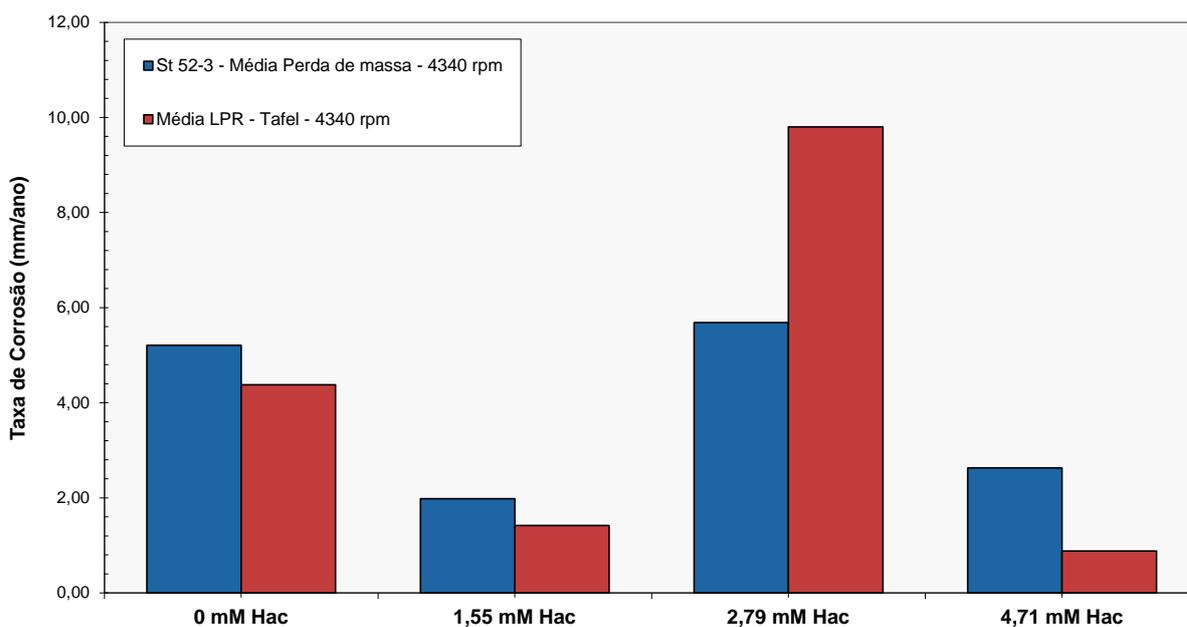


Figura 21 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 4340 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.3. Corrosão Localizada

5.4.3.1 Corrosão Localizada – Aço St 52-3

5.4.3.1.1 Taxa de Penetração Máxima – Aço St 52-3

Nos ensaios com o aço St 52-3, Figura 22, foi observado que a presença do HAc está relacionada com o surgimento de corrosão localizada e que a taxa de penetração do pite aumenta com o aumento da [HAc°]. Para os ensaios à 900 rpm a relação é quase linear. Para os ensaios à 4340 rpm foi observado que à partir de 1,55 mM de HAc° a taxa de crescimento da taxa de penetração diminui, se

mantendo entre 19 mm/ano e 25 mm/ano. Para 4,71 mM HAc° foi observado que a taxa de penetração por pite é maior nos ensaios a 900 rpm do que em 4340 rpm. Para uma duração de ensaio de 24 horas, não foi observada corrosão localizada na ausência de HAc.

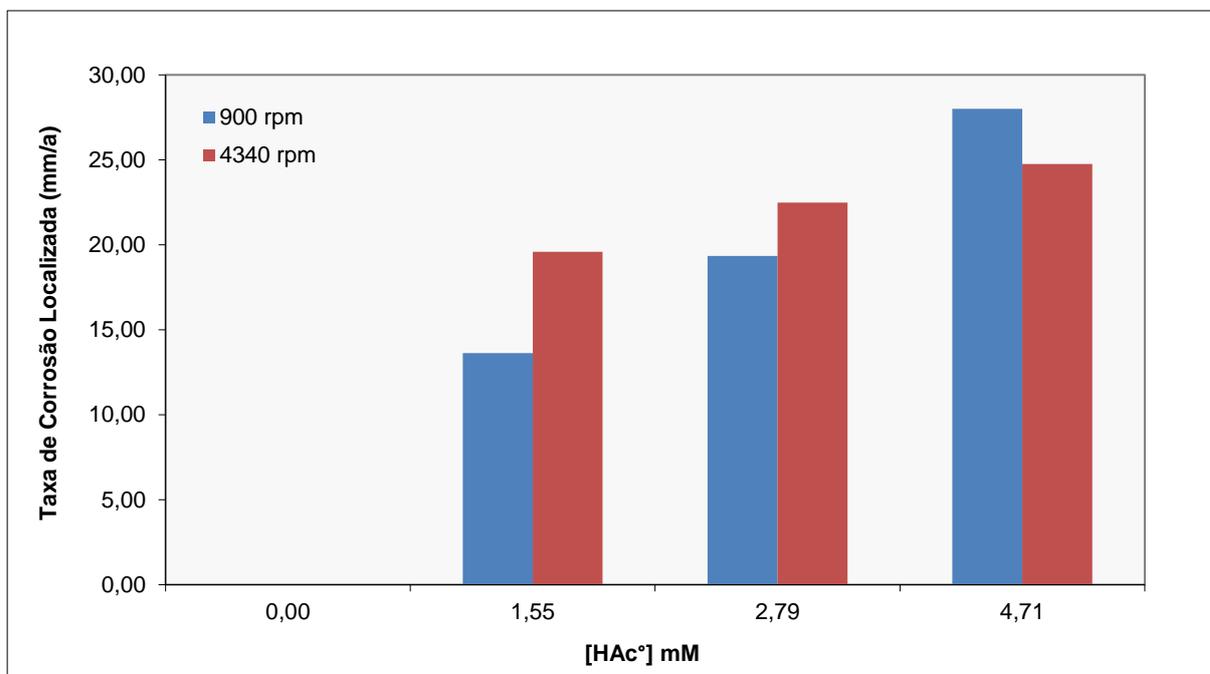


Figura 22 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço St 52-3 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Schmitt e Feinen (2000) investigaram os efeitos de ânions e cátions na iniciação de pites para aços carbono baixa liga e ferro puro a 5 bar de CO₂ em temperaturas entre 35 e 125 °C. Segundo estes autores, a corrosão por pite foi causada principalmente pela presença do íon bicarbonato. Este resultado está em desacordo com os obtidos no presente trabalho, onde nenhum pite foi observado nos ensaios sem presença de ácido acético (Figura 22 e Figura 27), no entanto cabe ressaltar que os ensaios de Schmitt e Feinen (2000) foram realizados em condições de formação de filme e os ensaios deste trabalho em condição de não formação (Figura 15). Os pites observados neste trabalho são provavelmente causados pela inibição da reação anódica, assim como verificado por Gulbrandsen e Bilkova (2006).

5.4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – Aço St 52-3

A Figura 23 mostra um pite em amostra de aço 1018 após ensaio de corrosão em solução com 4,71 mM de ácido acético não-dissociado na velocidade de corrosão de 4340 rpm.

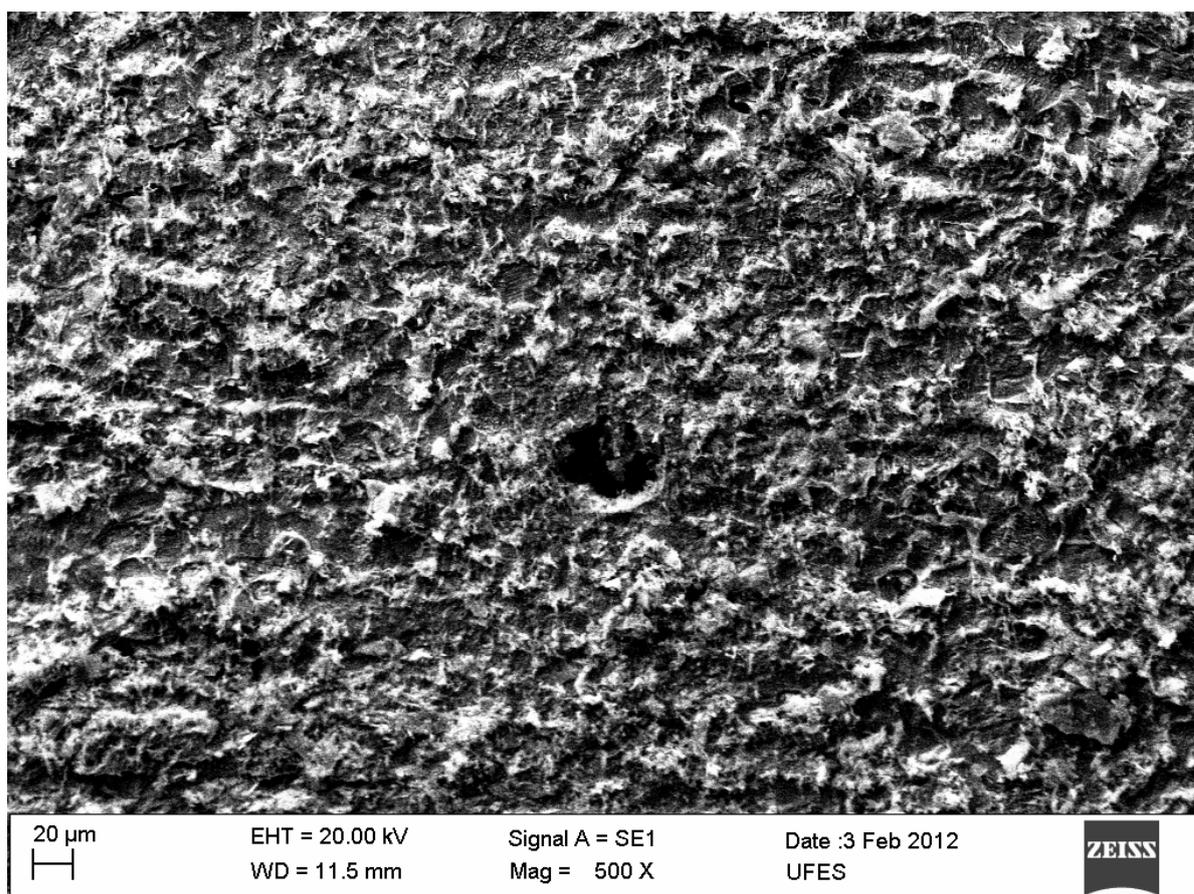


Figura 23 - Detalhe do pite (corrosão localizada) no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc°. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A Figura 24 mostra outra região da mesma amostra, onde pode ser visto a superfície corroída de uma amostra de aço 1018 após ensaio de polarização potenciodinâmica, apresentando alguns cristais de um depósito de coloração mais clara, o qual contém teor de cloro (0,2% em peso) dez vezes maior que nas outras regiões analisadas. A análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) deste detalhe (ponto de análise 1 na Figura 24) indicou um teor de oxigênio de 6,1%

e de carbono de 6,6 %, o que indica uma fase rica em tais elementos, apesar da falta de precisão da técnica EDS na medida do percentual de C. Estes cristais podem ter sido formados devido a polarização imposta no ensaio potenciodinâmico. Além disto, também são observados alguns pontos de ataques localizados em torno do ponto 3, região cuja análise corresponde ao aço AISI 1018 (exceção feita ao teor de carbono).

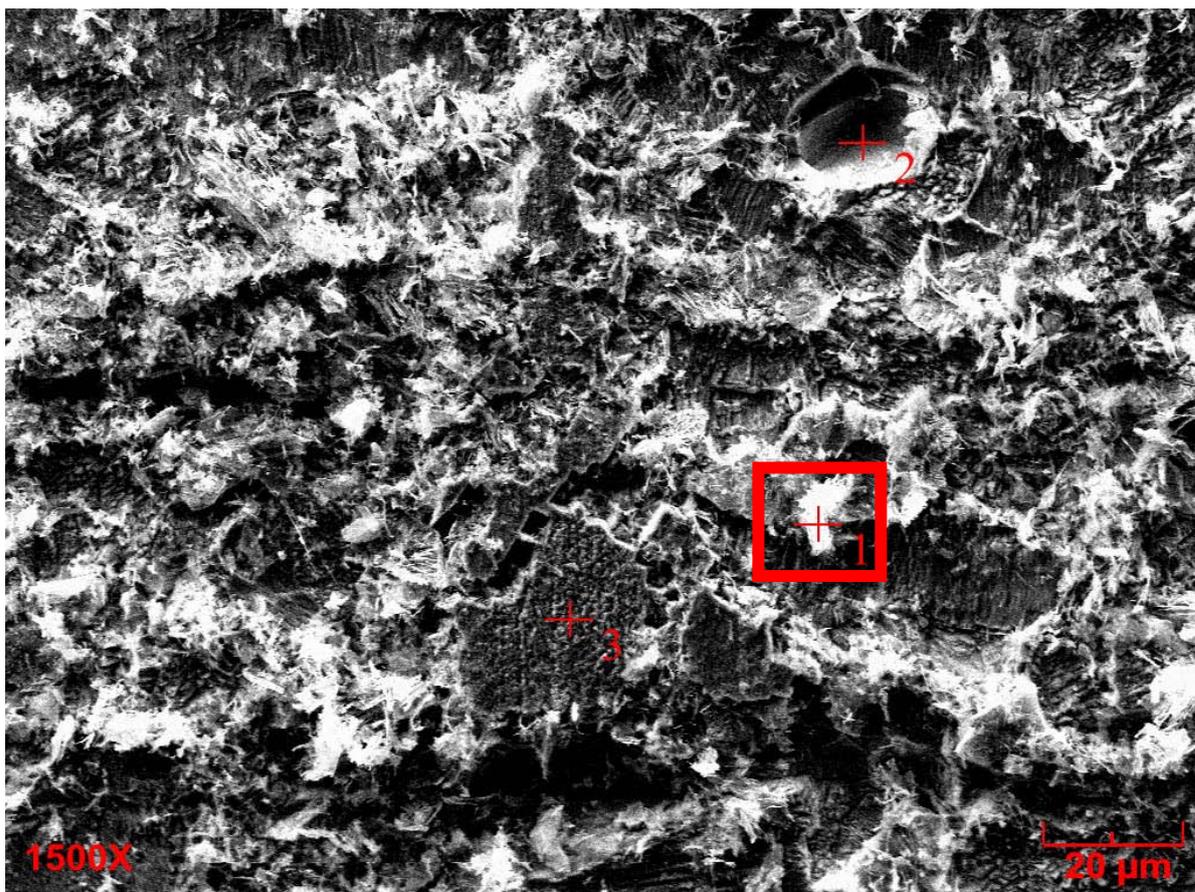


Figura 24 - Detalhe da superfície e região com teor de carbono de 6,55% no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc^o. Ampliação: 1500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.3.1.3 Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa e microscopia óptica – Aço St 52-3

A Figura 25 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço St 52-3, ilustrando a superfície do aço em condições onde não foi observada corrosão localizada (pites).

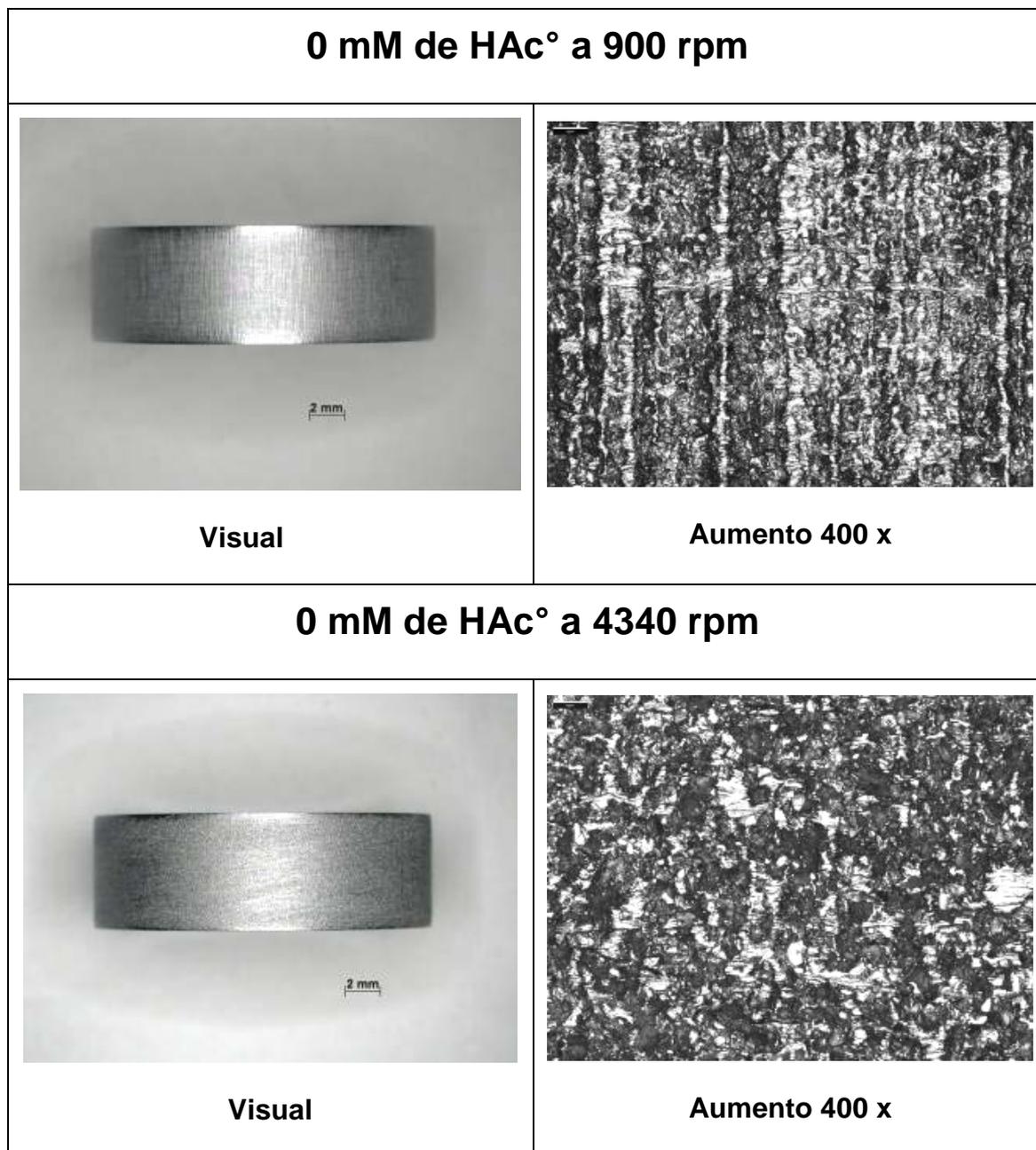


Figura 25 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa em condições onde não foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A Figura 26 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço St 52-3, ilustrando a superfície do aço em condições onde foi observada corrosão localizada (pites).

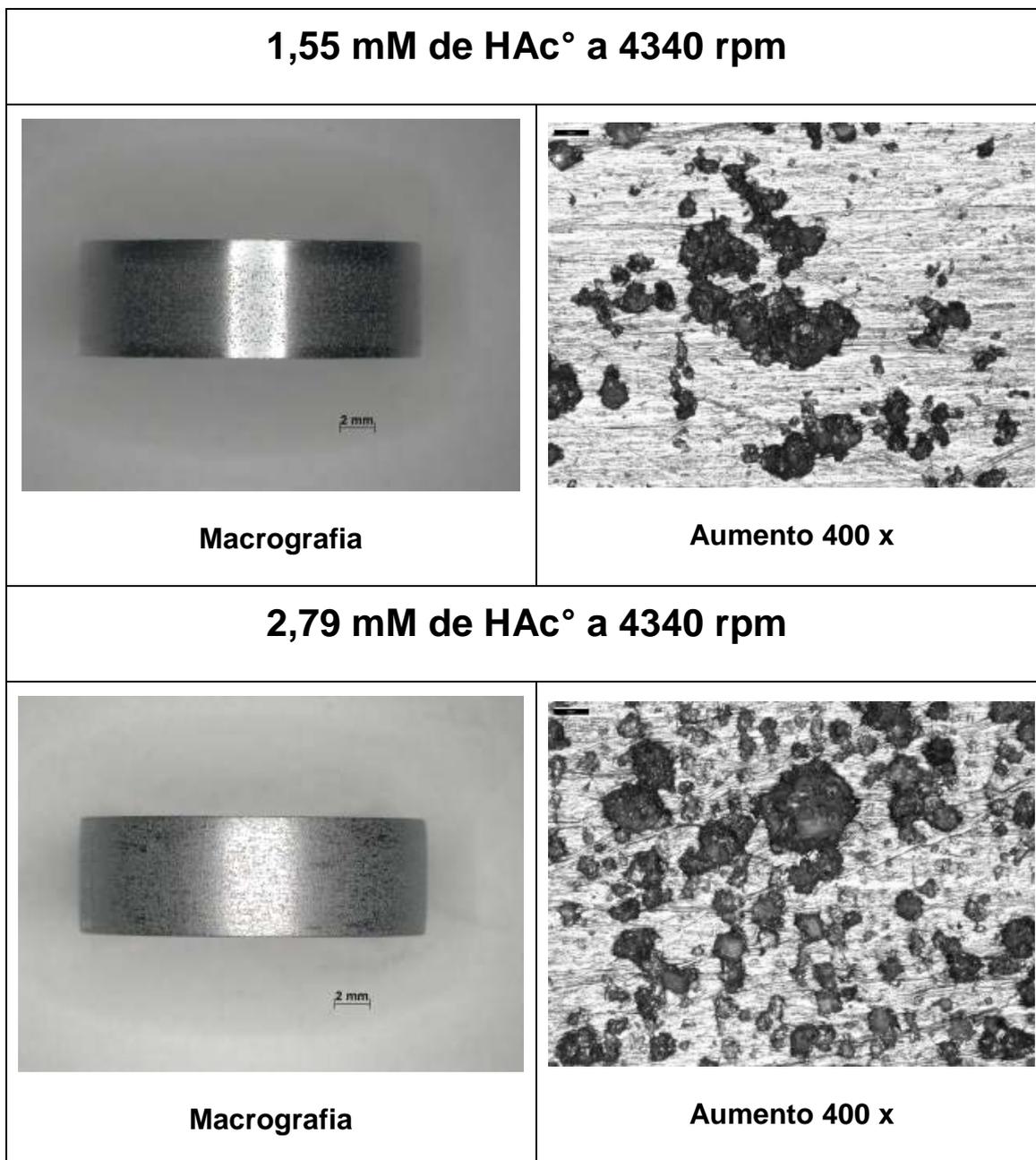


Figura 26 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.3.2 Corrosão localizada – Aço AISI 1045

5.4.3.2.1 Taxa de Penetração Máxima – Aço AISI 1045

Nos ensaios com o aço AISI 1045 (Figura 27) observou-se que, para o tempo do ensaio, a corrosão localizada só ocorre à partir de 2,79 mM HAc° em 900 rpm e em 4,71 mM HAc° na velocidade de rotação de 4340 rpm. As taxas de penetração de pite foram maiores à 900 rpm do que em 4340 rpm. Da mesma forma que o aço St 52-3, embora só se tenha realizado os ensaios para essa condição na velocidade de rotação do eletrodo de 4340 rpm, para o período do ensaio não foi observada corrosão localizada na ausência de HAc.

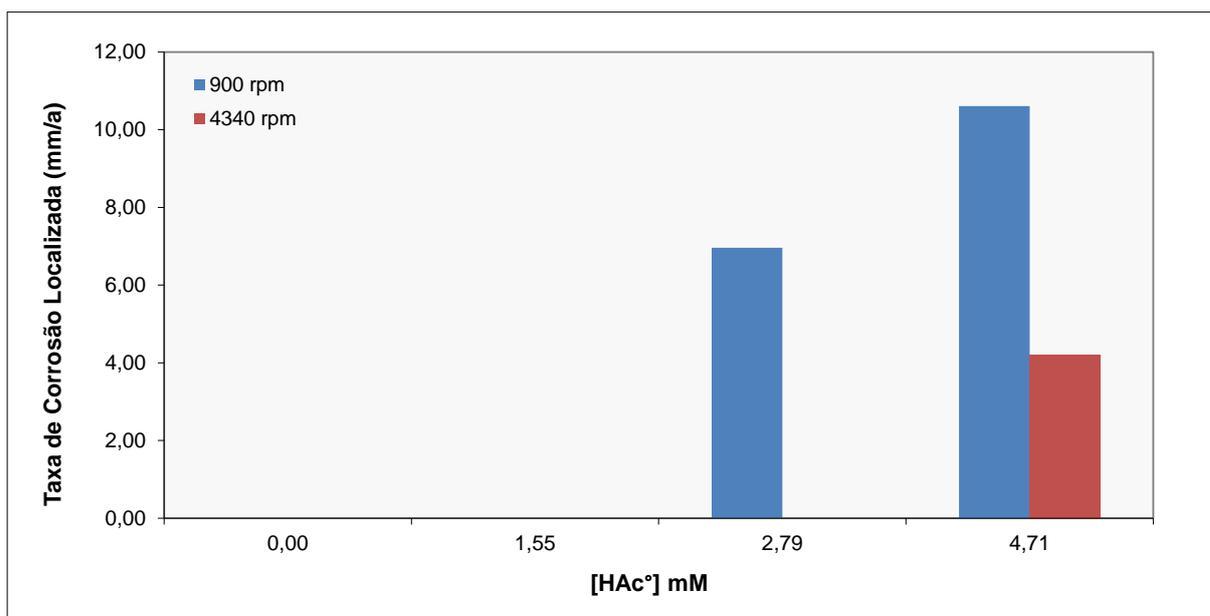


Figura 27 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) no aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.3.2.2 Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa e microscopia óptica – Aço AISI 1045

A Figura 28 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço AISI 1045, ilustrando a superfície do aço em condições onde não foi observada corrosão localizada (pites).

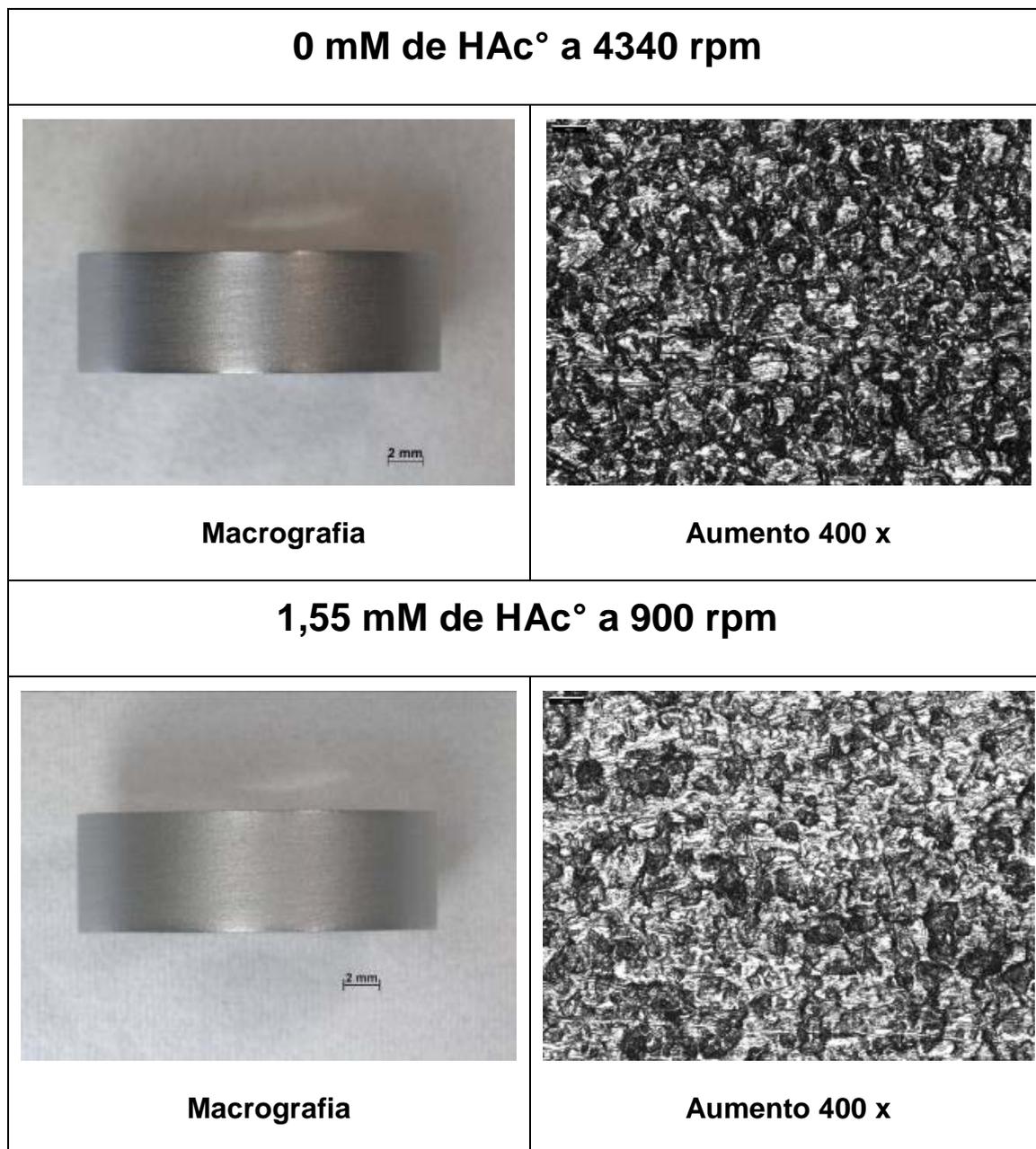


Figura 28 – Macro e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa em condições onde não foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A Figura 29 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço AISI 1045, ilustrando a superfície do aço em condições onde foi observada corrosão localizada (pites).

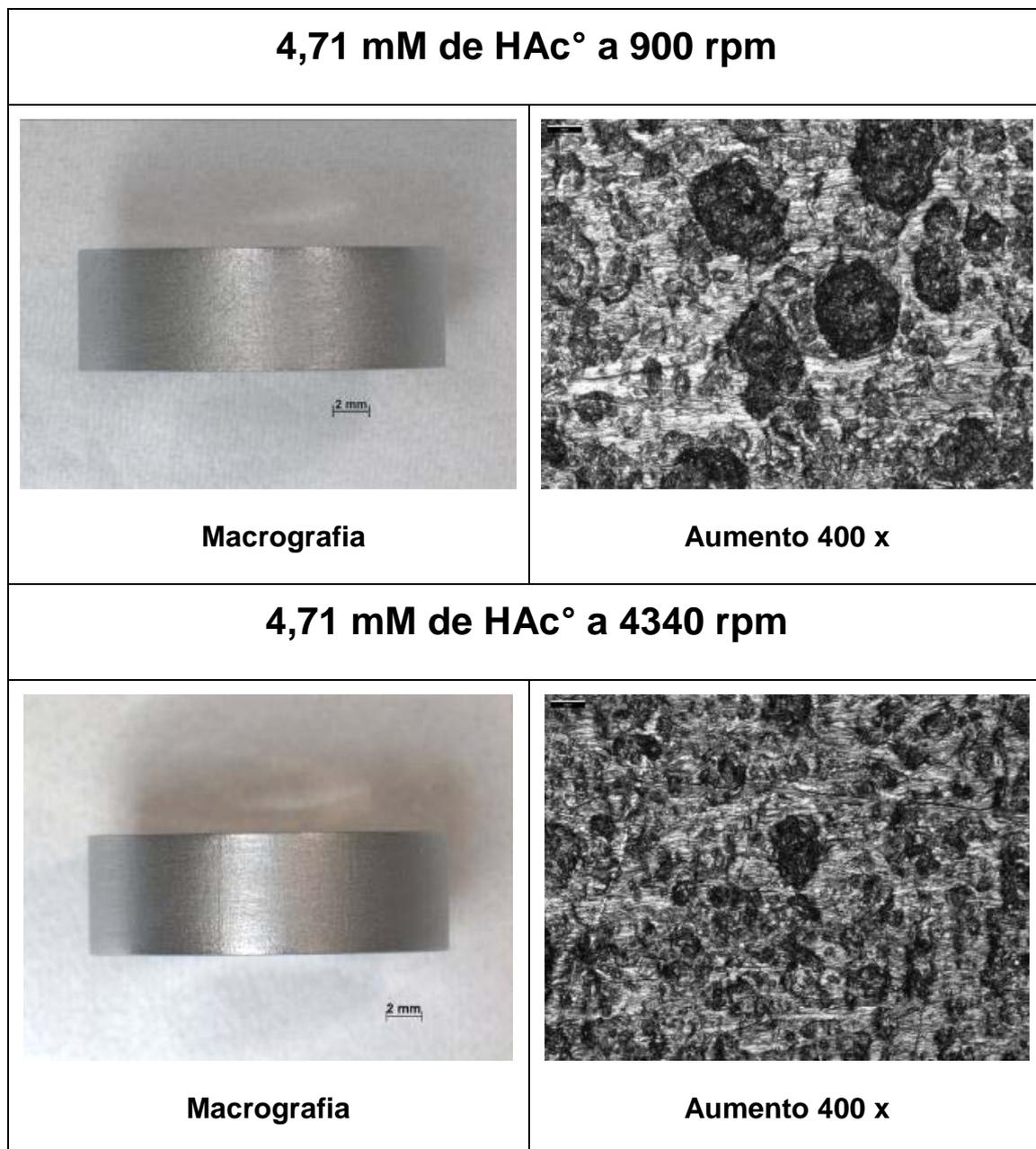


Figura 29 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa em condições onde foi observada corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.4. Comparação Corrosão Uniforme X Localizada

5.4.4.1 Comparação Uniforme X Localizada – Aço St 52-3

A Figura 30 mostra uma tendência inversa entre as taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) para o aço St 52-3 a 900 rpm. Enquanto que a localizada aumenta com a concentração do HAc°, a uniforme diminui. Além disto, os valores de taxa de penetração são maiores que os de perda de massa.

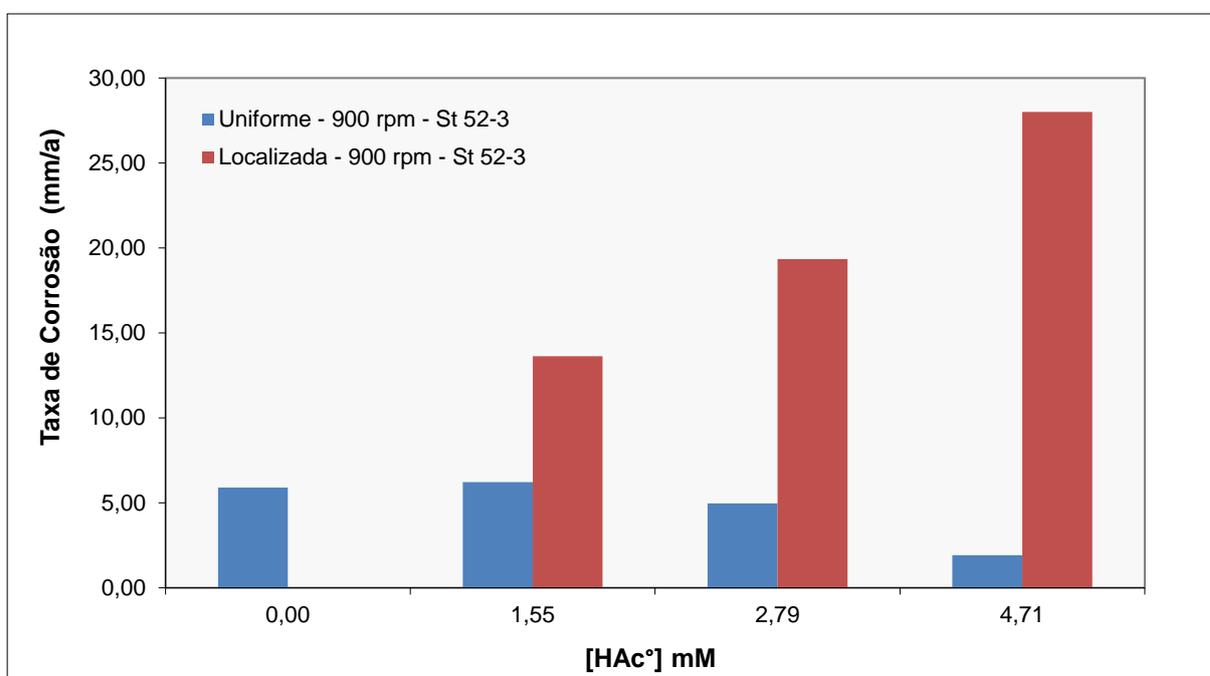


Figura 30 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 900 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Também foi observado que à 4340 rpm (Figura 31) a taxa de penetração por pite tende a aumentar com a [HAc°], porém após a concentração de 1,55 mM, o esse aumento não é tão pronunciado. Diferentemente do que ocorre com a corrosão uniforme nessas condições, na qual a taxa diminui para a concentração de 1,55 mM, aumenta para a concentração de 2,79 mM e depois cai ligeiramente para a

concentração de 4,71 mM de HAc°. Assim como observado para 900 rpm, os valores de corrosão localizada são superiores.

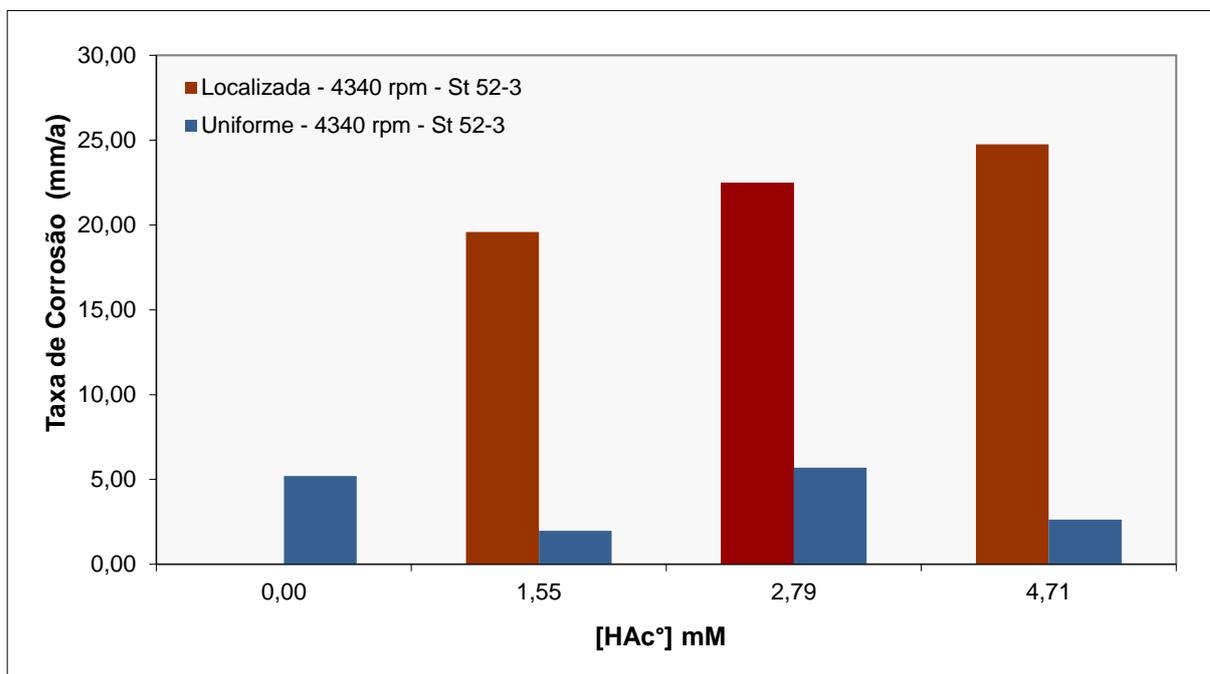


Figura 31 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Tanto os resultados obtidos a 900 rpm quanto os obtidos a 4340 rpm podem ser comparados com os obtidos por Gulbrandsen e Bilkova (2006) que também observaram, para soluções contendo HAc, valores de taxa de penetração maiores que os obtidos por corrosão uniforme, além da corrosão localizada aumentar com a concentração de ácido acético. Como mencionado anteriormente, Crolet (1999), em experimento à 22°C, 0,2% de NaClO₄, 1 bar de CO₂, pH=4 e 4000 rpm, também observou diminuição da taxa de corrosão do aço X65 com o aumento da concentração de HAc não-dissociado na mesma faixa de concentração de HAc deste trabalho (Figura 5).

A velocidade de escoamento também afeta a profundidade máxima de pite observada. Para a velocidade de 4340 rpm, os pites apresentam um valor de profundidade elevado já na concentração de 1,55 mM de HAc° e adições subsequentes não refletem aumento proporcional na taxa. A 900 rpm o aumento da

taxa de corrosão é contínuo e proporcional, apresentando taxa de penetração maior que os ensaios à 4340 rpm para a concentração de 4,71 mM de HAc.

5.4.4.2 Comparação Uniforme X Localizada – Aço AISI 1045

Embora não se tenha realizado os ensaios para a condição de ausência de HAc, a Figura 32 mostra que, à exceção da $[HAc^\circ]$ de 4,71 mM, onde houve um ligeiro decréscimo da taxa de corrosão uniforme, há uma tendência do aumento de ambas as taxas à medida que a $[HAc^\circ]$ aumenta. Pode ser observado também (Figura 32 e Figura 33) que diferentemente do experimentado pelo aço St 52-3, no AISI 1045 as taxas de corrosão uniforme apresentaram-se maiores que as taxas de penetração máxima (localizadas). A presença de uma maior fração volumétrica de cementita acelera a corrosão uniforme da ferrita e reduz a formação de pites em relação ao aço St 52-3.

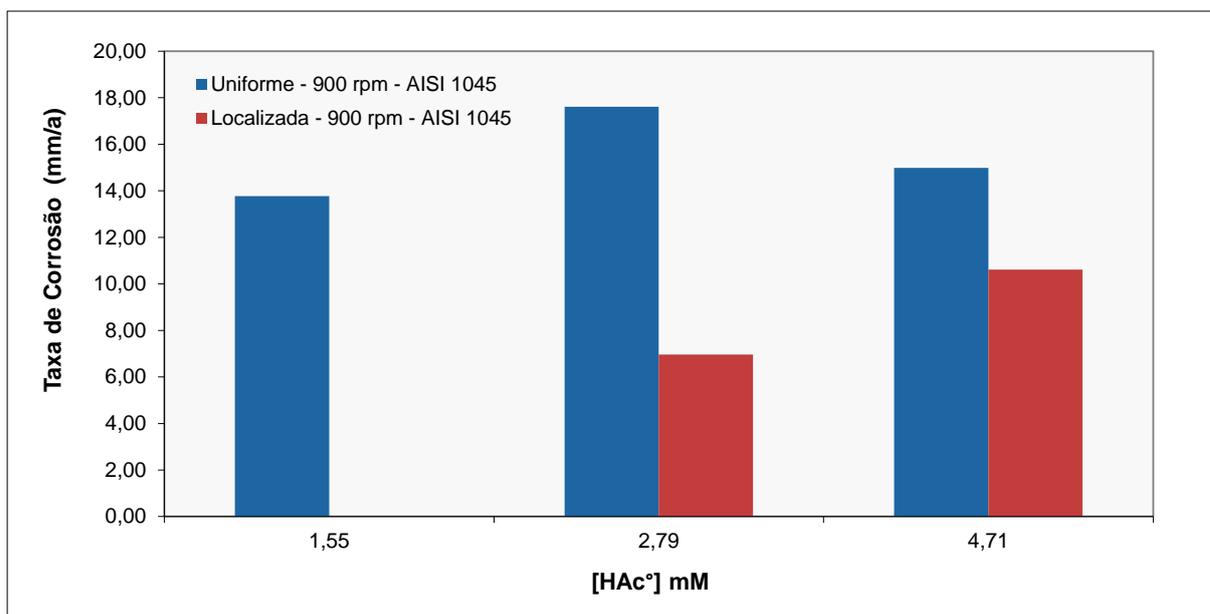


Figura 32 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 900 rpm em função da $[HAc^\circ]$. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Na análise da Figura 33, foi observado que na velocidade de 4340 rpm, o aço AISI 1045 só apresentou corrosão localizada na $[HAc^\circ]$ de 4,71 mM. Também foi

observado que as taxas de corrosão uniforme apresentaram-se maiores que as taxas de penetração máxima (localizadas), ao contrário dos resultados obtidos com o aço St 52-3 (Figura 31). Ao comparar estes resultados com os obtidos a 900 rpm (Figura 32), verifica-se que o aumento da velocidade de escoamento também reduziu a formação de pites no aço 1045, provavelmente por acelerar a corrosão uniforme.

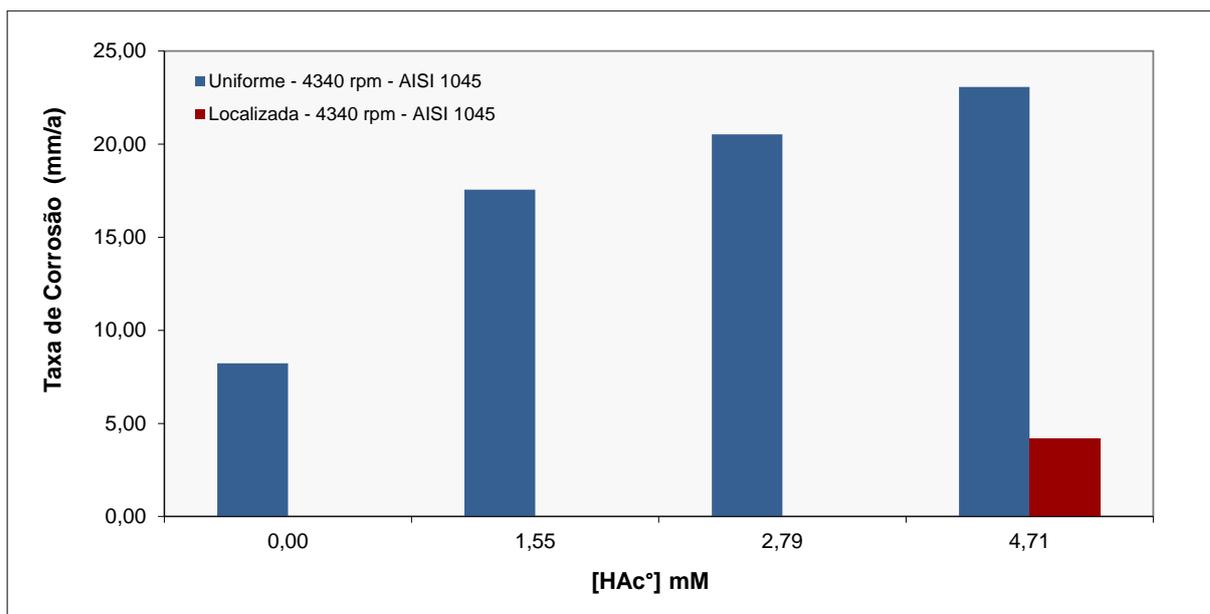


Figura 33 - Comparação das taxas de corrosão uniforme e da penetração máxima (pite) do aço AISI 1045 à 4340 rpm em função da [HAc°]. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.5. Análise da resistividade das soluções com etanol

Na Figura 34 são apresentados os resultados medidos dos valores de resistividade das soluções com 4,71 mM de HAc na ausência e nas concentrações de 20%, 40% e 60% V/V de etanol, sendo claro o aumento da resistividade com o aumento do % V/V de etanol.

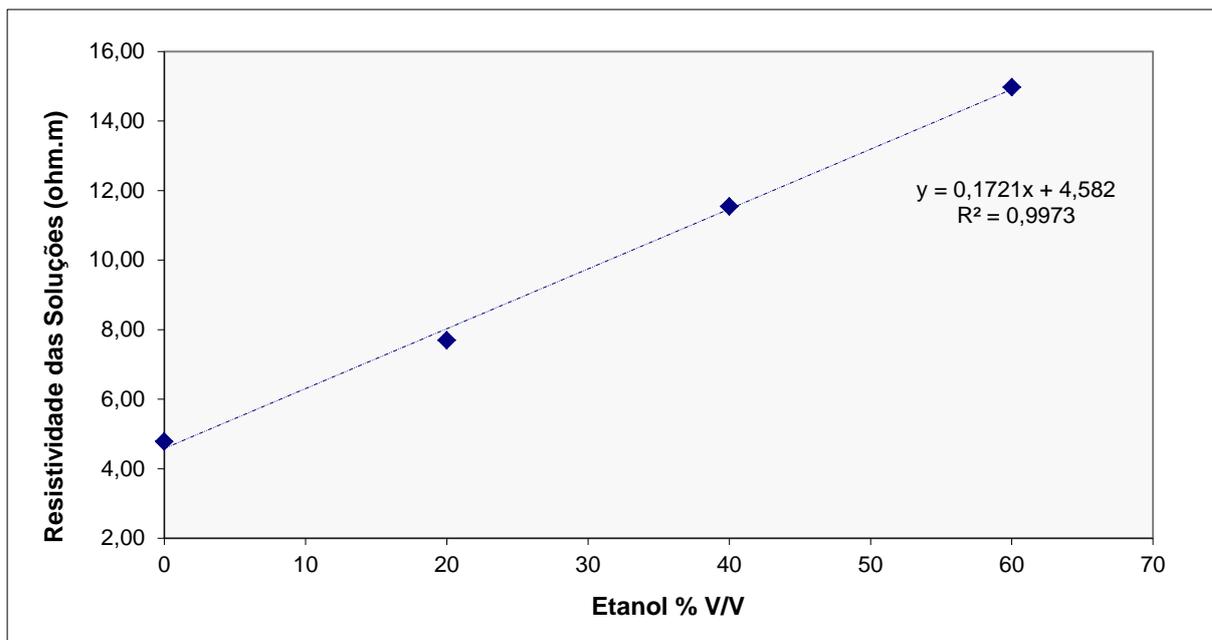


Figura 34 – Resistividade das soluções para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl- 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.6. Curvas de Polarização

5.4.6.1 Curvas de Polarização – AISI 1018 – 900 rpm

Curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas ao fim de alguns ensaios de LPR. A Figura 35 abaixo apresenta os resultados curvas de polarização para os ensaios à 900 rpm em função da [HAc°].

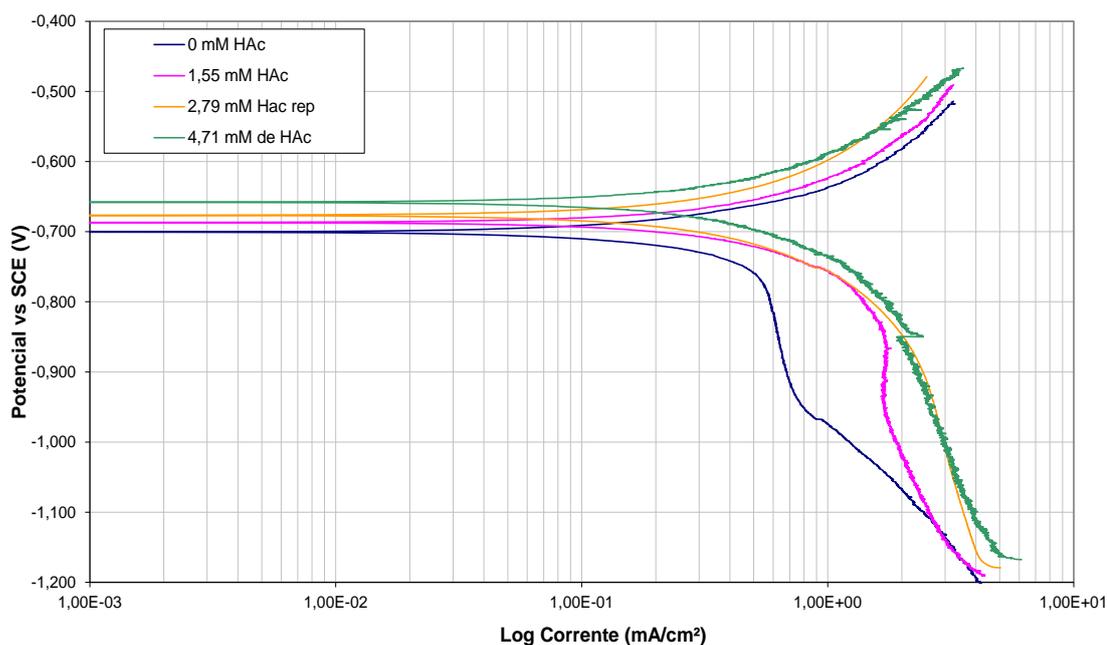


Figura 35 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 900 rpm em função da [HAc].
1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Sem adição de ácido acético, uma corrente limite catódica bem definida pode ser observada (Figura 35).

Para a concentração de HAc de 1,55 mM é observado um aumento na i_{Lim} e também um aumento no E_{Corr} , tornando-o mais nobre. Esses dois efeitos concorrem entre si na corrosão do aço.

Para a concentração de HAc de 2,79 mM, novamente é observada a tendência no aumento da i_{Lim} e E_{Corr} com o aumento na [HAc]. Para a concentração de HAc de 4,71 mM, observa-se aumento na i_{Lim} em relação a 0 mM e 1,55 mM, mas é igual a observada com 2,79 mM de HAc. A tendência de aumento do E_{Corr} com o aumento da [HAc] se manteve e o potencial de corrosão apresentou valores mais nobres que os apresentados para 2,79 mM de HAc.

O efeito inibidor do ácido acético sobre a reação anódica foi observado em diversos trabalhos, assim como o aumento na corrente limite catódica (Crolet et al., (1983), (1999); Guo et al., 2005; Sun et al., 2003; Gulbrandsen et al., 2006).

A ocorrência de pites nas amostras do aço St 52-3 ensaiadas em soluções com adição de ácido acético não permite uma comparação quantitativa entre as curvas de polarização e os resultados de perda de massa. No entanto, as curvas de polarização podem explicar o surgimento de pites que por sua vez estariam relacionados com a redução da taxa de corrosão para algumas concentrações.

Uma tentativa de análise qualitativa entre os resultados de perda de massa do aço St 52-3 (Figura 16) e as curvas de polarização a 900 rpm (Figura 35) será realizada abaixo:

A taxa de corrosão medida por perda de massa para 1,55 mM de HAc, ligeiramente maior que 0 mM, indica que, o efeito da corrente limite (aceleração da reação catódica) foi maior que o efeito do aumento do potencial de corrosão (inibição da reação anódica) na taxa de corrosão.

A taxa de corrosão calculada por perda de massa para 2,79 mM de HAc, ligeiramente menor que nas concentrações de 0 mM e 1,55 mM, indica que o efeito do aumento de E_{Corr} foi mais importante do que o aumento de i_{Lim} na corrosão do aço.

A menor taxa de corrosão calculada por perda de massa a 4,71 mM de HAc (valor mais baixo que os obtidos a 0 mM, 1,55 mM e 2,79 mM) indica que o efeito do aumento do E_{Corr} ter sido mais pronunciado e importante do que o aumento da i_{Lim} , que permaneceu em valores semelhantes aos encontrados no ensaio na concentração de 2,79 mM.

Deste modo, a competição entre os dois mecanismos, inibição da reação anódica e aceleração da reação catódica (maior transporte de massa), e conseqüentemente o favorecimento ao surgimento de pites, poderia explicar o comportamento da taxa de corrosão em perda de massa.

5.4.6.2 Curvas de Polarização – AISI 1018 – 4340 rpm

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização para os ensaios à 4340 rpm em função da $[HAc^{\circ}]$.

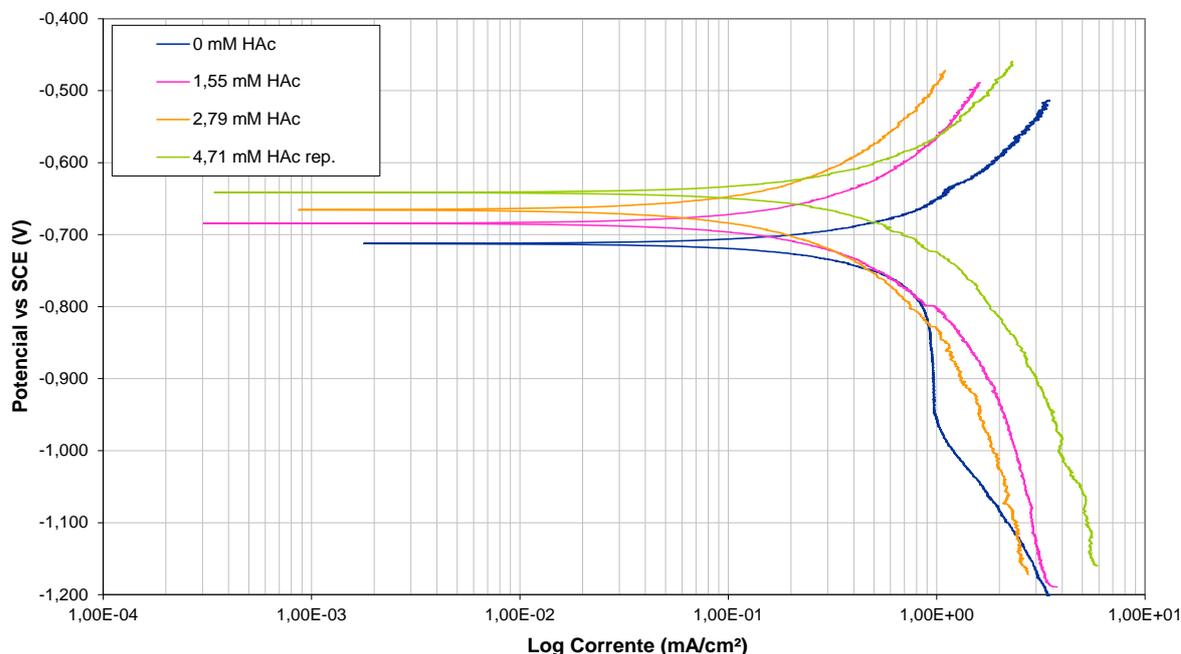


Figura 36 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 para os ensaios à 4340 rpm em função da $[HAc^{\circ}]$. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

Nos ensaios realizados com velocidade de rotação de 4340 rpm e sem adição de ácido acético, a corrente limite catódica (i_{Lim}) é bem nítida (Figura 36) e maior que a obtida na velocidade de 900 rpm (Figura 35), conforme esperado.

Para a velocidade de 4340 rpm também foi observado o deslocamento da curva anódica para potenciais mais nobres e a aceleração da reação catódica à medida em que a concentração ácido acético aumenta, Figura 36, o que está de acordo com vários trabalhos (Guo et al., 2005; Sun et al., 2003; Gulbrandsen et al., 2006).

A Figura 37 resume o comportamento do potencial de corrosão em função da adição de ácido acético para as duas velocidades de rotação do eletrodo estudadas. Como mencionado anteriormente, Gulbrandsen e Bilkova (2006), sugerem que a inibição da reação anódica é a razão do surgimento de pites em solução saturada em CO_2 e com adição de ácido acético.

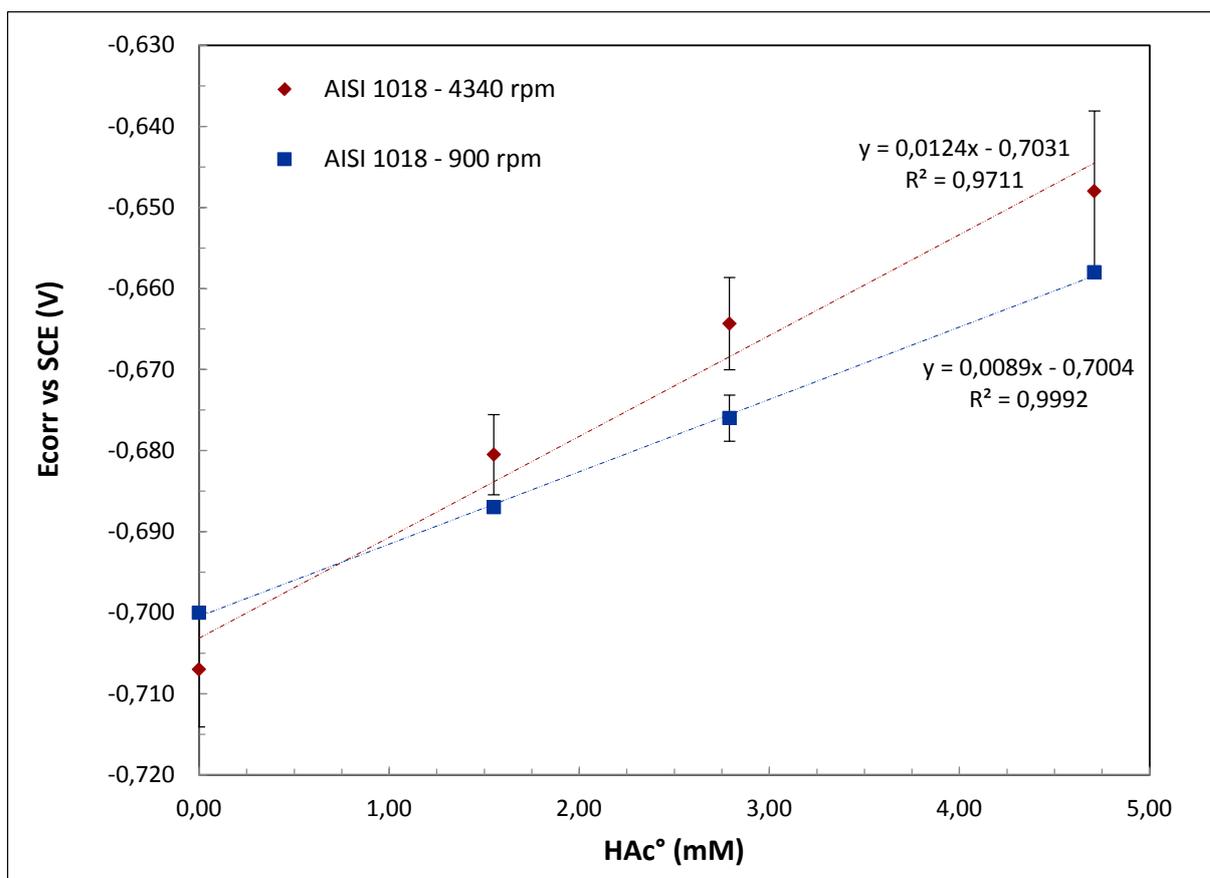


Figura 37 - Potencial de corrosão do aço AISI 1018 à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7. Ensaios de corrosão com adição de Etanol

5.4.7.1 Corrosão Uniforme com Adição de Etanol

5.4.7.1.1 Corrosão Uniforme com Adição de Etanol – Aço St 52-3

Pode-se observar pela Figura 38 que a taxa de corrosão diminuiu na presença do Etanol. Atingindo um mínimo na concentração de 40% V/V.

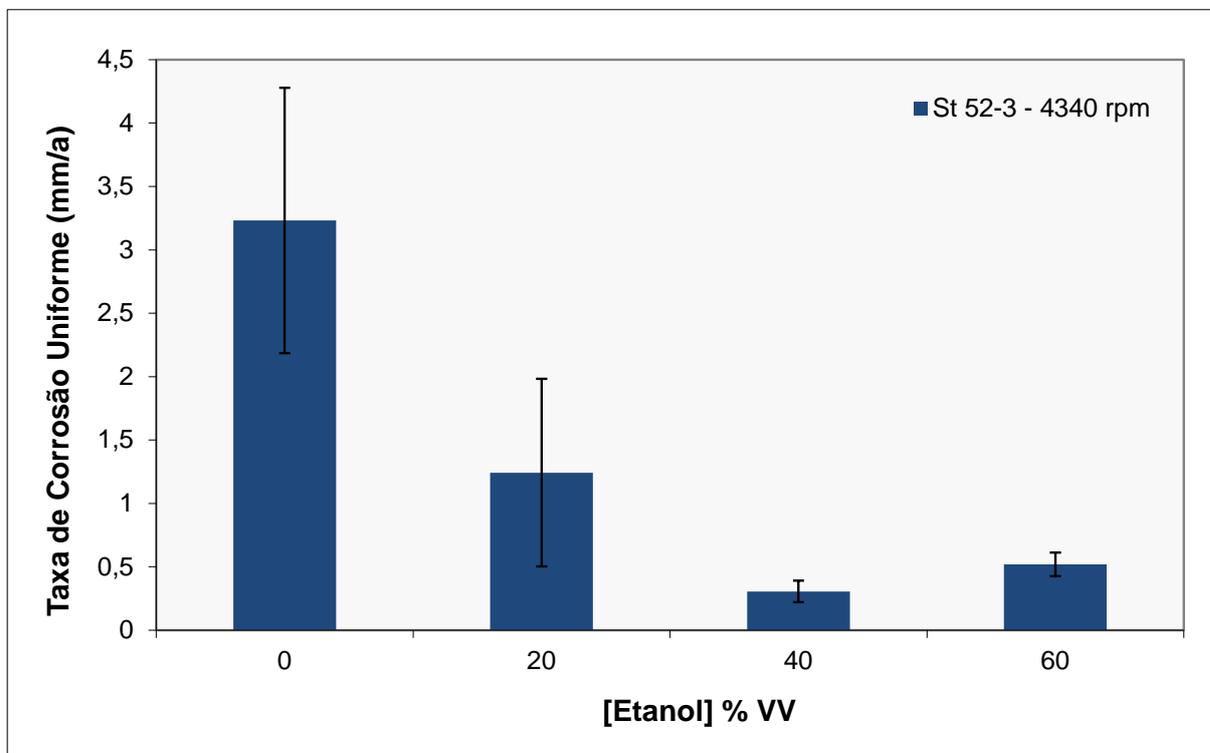


Figura 38 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.1.2 Corrosão Uniforme com Adição de Etanol – Aço AISI 1045

Pode-se observar pela Figura 39 que a taxa de corrosão diminuiu na presença do Etanol. Atingindo um mínimo na concentração de 60% V/V para 900 rpm e na concentração de 40% V/V para 4340 rpm.

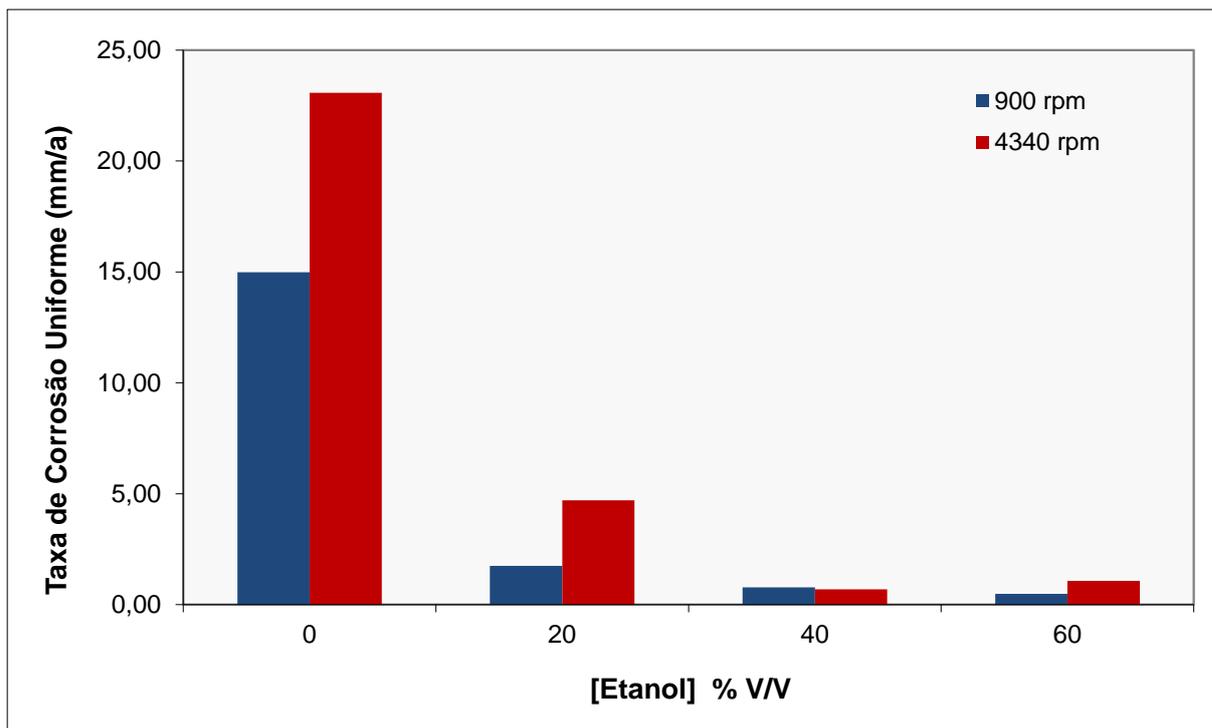


Figura 39 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc^o e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Pode ser observado na Figura 40, que as taxas de corrosão uniforme são maiores para o Aço 1045 em relação às obtidas para o aço St 52-3 na ausência de etanol. No entanto, a adição de etanol faz com que as taxas de corrosão do AISI 1045 caiam a valores próximos às do St 52-3. Já com a adição de 20% V/V de etanol observa-se que à 900 rpm o comportamento é semelhante ao St 52-3 à 4340 rpm. À partir da adição de 40 % V/V observa que as taxas são semelhantes entre os aços para as todas condições ensaiadas.

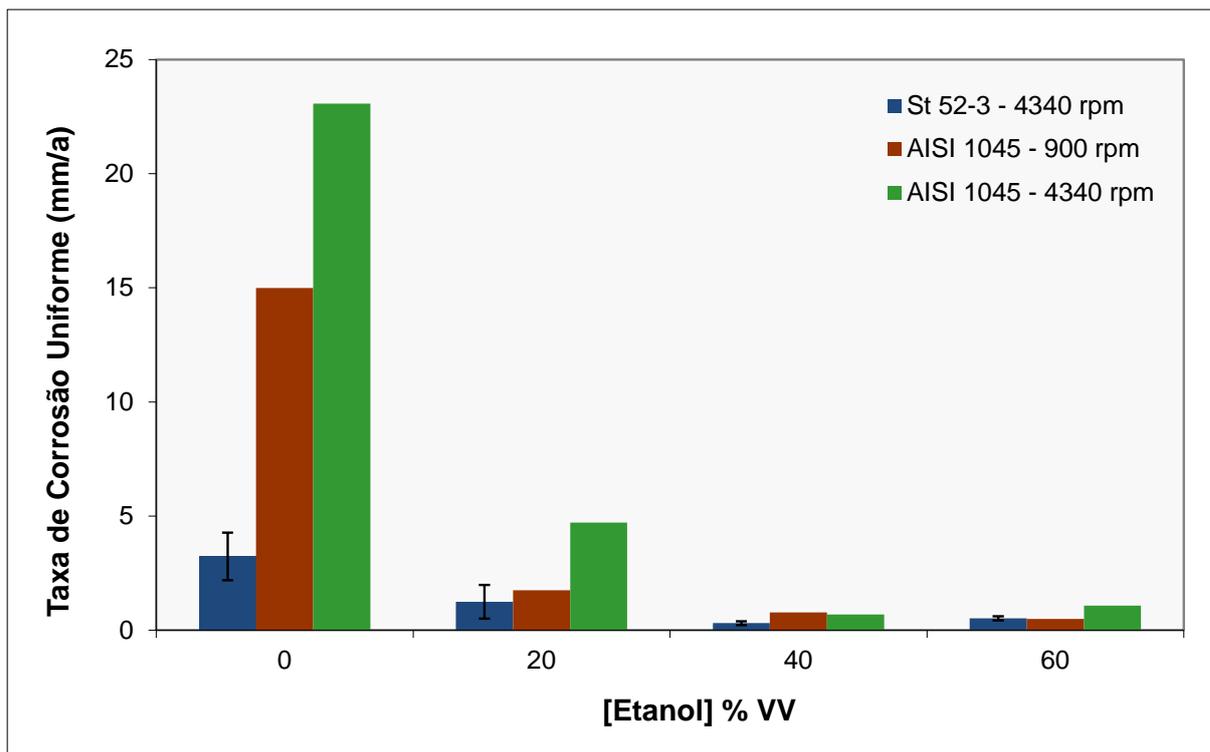


Figura 40 – Comparação das taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa dos aços St 52-3 e AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc^o e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.2 Resistência de Polarização Linear (LPR)

5.4.7.2.1 Resistência de Polarização Linear (LPR) – Ensaios com adição de Etanol – AISI 1018

A Figura 41 e a Figura 42, obtidas nas velocidades de rotação de 900 rpm e 4340 rpm, respectivamente, apresentam a evolução das taxas de corrosão do aço AISI 1018 para a solução de 4,71 mM de HAc a diferentes adições de etanol, ao longo da duração de alguns ensaios. Pode ser observado um comportamento uniforme ao longo do tempo para a maioria das medidas realizadas nas diferentes condições estudadas, o que caracteriza a não formação de filme protetor. A curva de LPR a 20% V/V de etanol apresenta um aumento da taxa de corrosão ao longo do ensaio, o que está de acordo com a maior variação dos resultados de perda de

massa (Figura 38 e Figura 39) e também com o maior valor de perda de massa medido para esta condição.

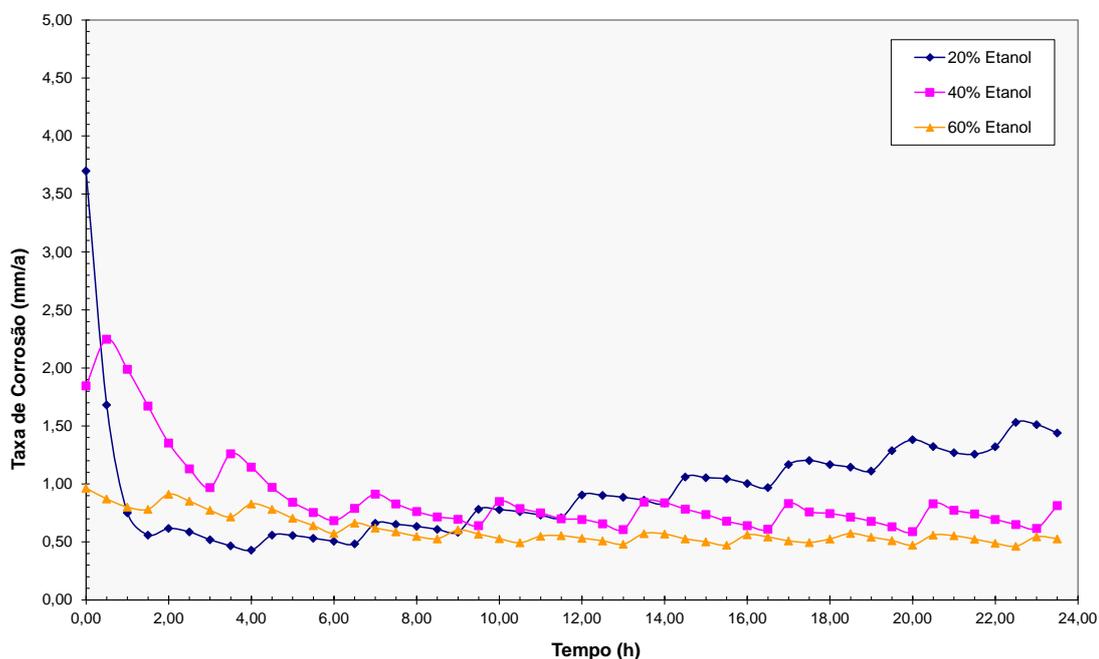


Figura 41 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR ($B = 26$ mV) à 900 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

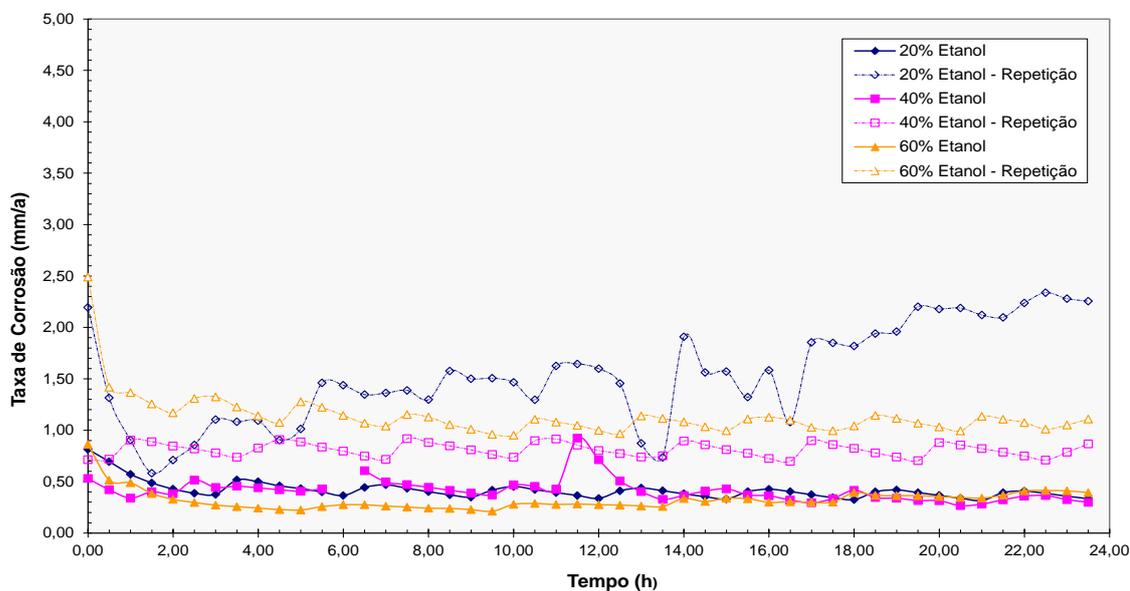


Figura 42 - Evolução das taxa de corrosão do aço AISI 1018 ao longo do ensaio, calculadas através da técnica LPR ($B = 26$ mV) à 4340 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

5.4.7.2 Comparação entre taxas de corrosão obtidas por Resistência de polarização linear (LPR) medida para o Aço AISI 1018 e por perda de massa do Aço St 52-3 – Ensaios com Etanol

As taxas de corrosão obtidas pela técnica de resistência de polarização linear apresentam a mesma tendência que as medidas a partir da perda de massa, ou seja uma redução do processo de corrosão uniforme após adição de etanol. Contudo, os valores apresentaram diferenças entre os métodos. Diferenças relevantes foram observadas para as soluções sem o álcool (maior discrepância) e com etanol (50% em média), o que pode ser explicado pela presença de corrosão localizada, a qual foi verificada em todos os corpos de provas estudados nestas condições (5.4.7.3 - Corrosão Localizada com Adição de Etanol).

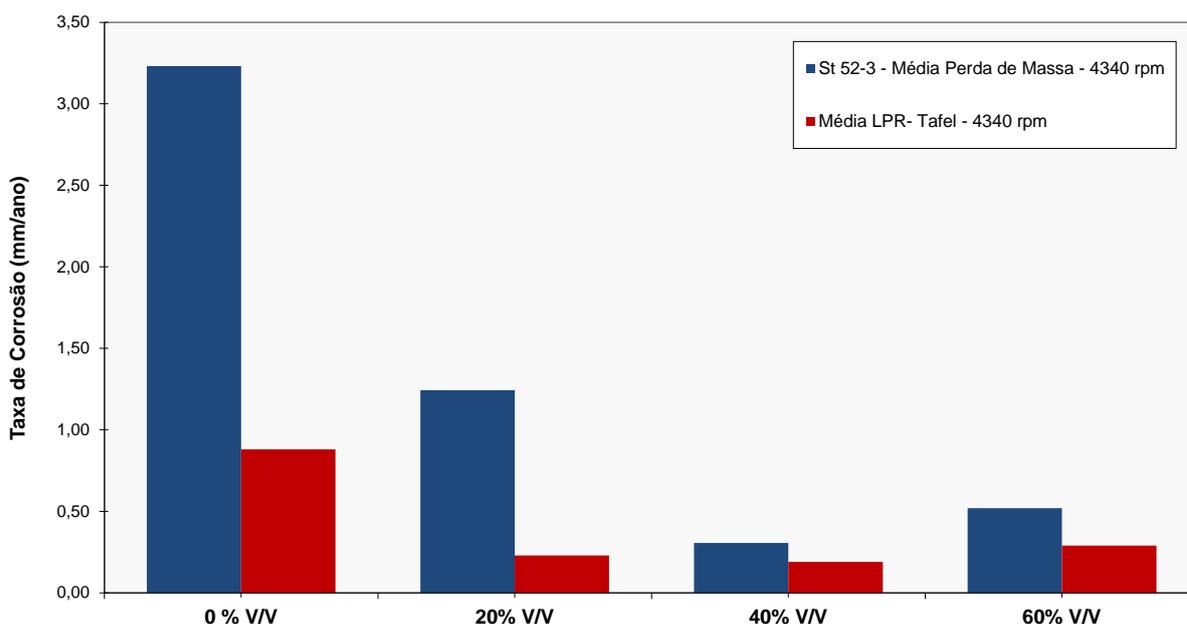


Figura 43 - Comparação das taxas de corrosão uniforme do aço St 52-3 à 4340 rpm calculadas por perda de massa e LPR (B = Ba de Tafel) para diferentes concentrações de Etanol. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.3 Corrosão Localizada com Adição de Etanol

5.4.7.3.1 Corrosão Localizada com Adição de Etanol – Aço St 52-3

5.4.7.3.1.1 Taxa de Penetração Máxima com Adição de Etanol – Aço St 52-3

De acordo com a Figura 44 pode ser verificado que o etanol inibe a corrosão localizada na concentração de 4,71 mM de HAc°. O menor valor da taxa de penetração máxima (pite) foi observado para adição de 20% de etanol V/V. Para adições de 40% V/V e 60% V/V observou-se aumento na taxa de penetração em relação à adição de 20% V/V. Mesmo para 60% V/V a taxa de penetração máxima foi menor do que a solução sem etanol. Contudo, cabe destacar que as densidades de pites, avaliadas qualitativamente pelas micrografias, são superiores as observadas nos ensaios sem etanol.

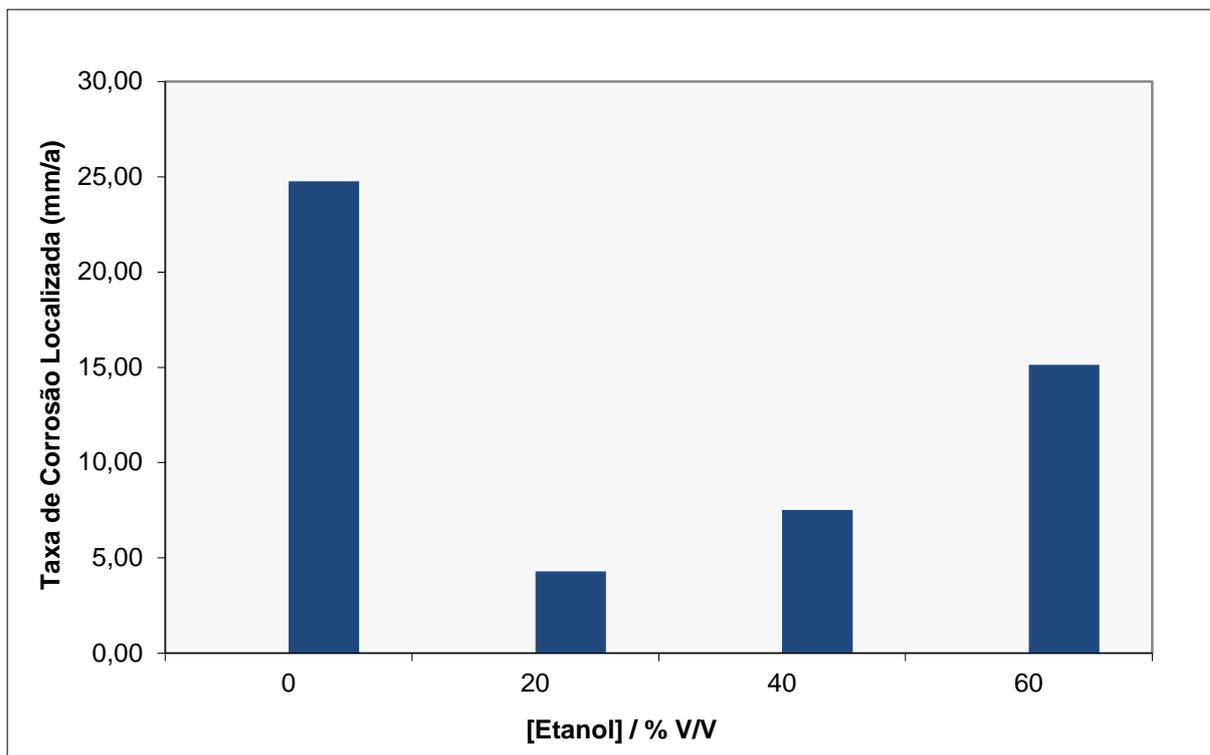


Figura 44 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc^o e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – Aço St 52-3 com Adição de Etanol

Foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (Figura 45, Figura 46, Figura 47 e Figura 48), os corpos de prova das soluções de 4,71 mM e 4340 rpm para 40% e 60% de etanol. Nas imagens obtidas por foram observados os pites em ambos os corpos de prova, assim como anteriormente havia sido observado na amostra ensaiada à 4,71 mM de HAc na mesma velocidade, mas sem etanol (Figura 23). Na Figura 45 e Figura 46 abaixo podem ser observadas maiores densidades de pites em comparação com a Figura 23. Foi constatado, via Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), um aumento do teor de carbono em relação à composição química do aço em algumas regiões dos corpos de prova, o que será discutido nos parágrafos seguintes.

Além disto, podem ser observadas marcas de polimento ou usinagem, as quais poderiam ser sítios de iniciação dos pites, no entanto, ao analisar a imagem em maior ampliação (Figura 46) da região central da Figura 45, pode ser verificado que nem sempre há pites nas marcas. Outra evidência da não relação direta entre os pites e as marcas observadas, pode ser obtida na Figura 23, onde um pite isolado surge no meio da superfície corroída e não há mais sinais das marcas de preparação da amostra. Isto provavelmente foi devido a maior taxa de corrosão uniforme no ensaio sem etanol que faz as marcas desaparecerem, por outro lado, na presença de etanol as marcas ficam ainda visíveis, pois a corrosão uniforme foi bem menor.

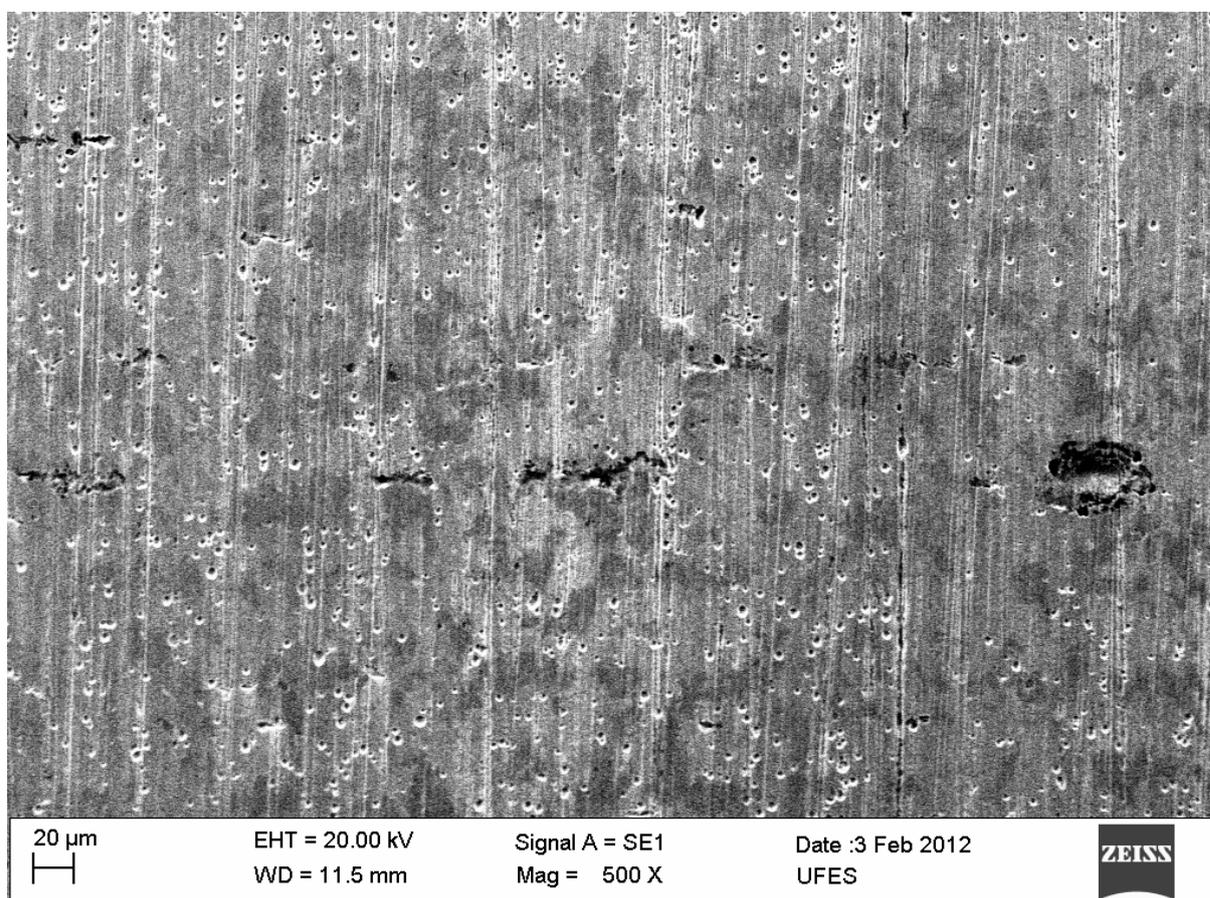


Figura 45 - Detalhe da superfície sem produto de corrosão e vários pequenos pites no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 40% V/V de Etanol. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do detalhe apresentado na Figura 46 indicou um teor de carbono de 1,5 % e de oxigênio de 1,9%, os quais podem ser atribuídos à presença de produto de corrosão no que parece ser uma trinca nucleada pelo coalescimento de pites ou produzida durante a confecção das amostras.

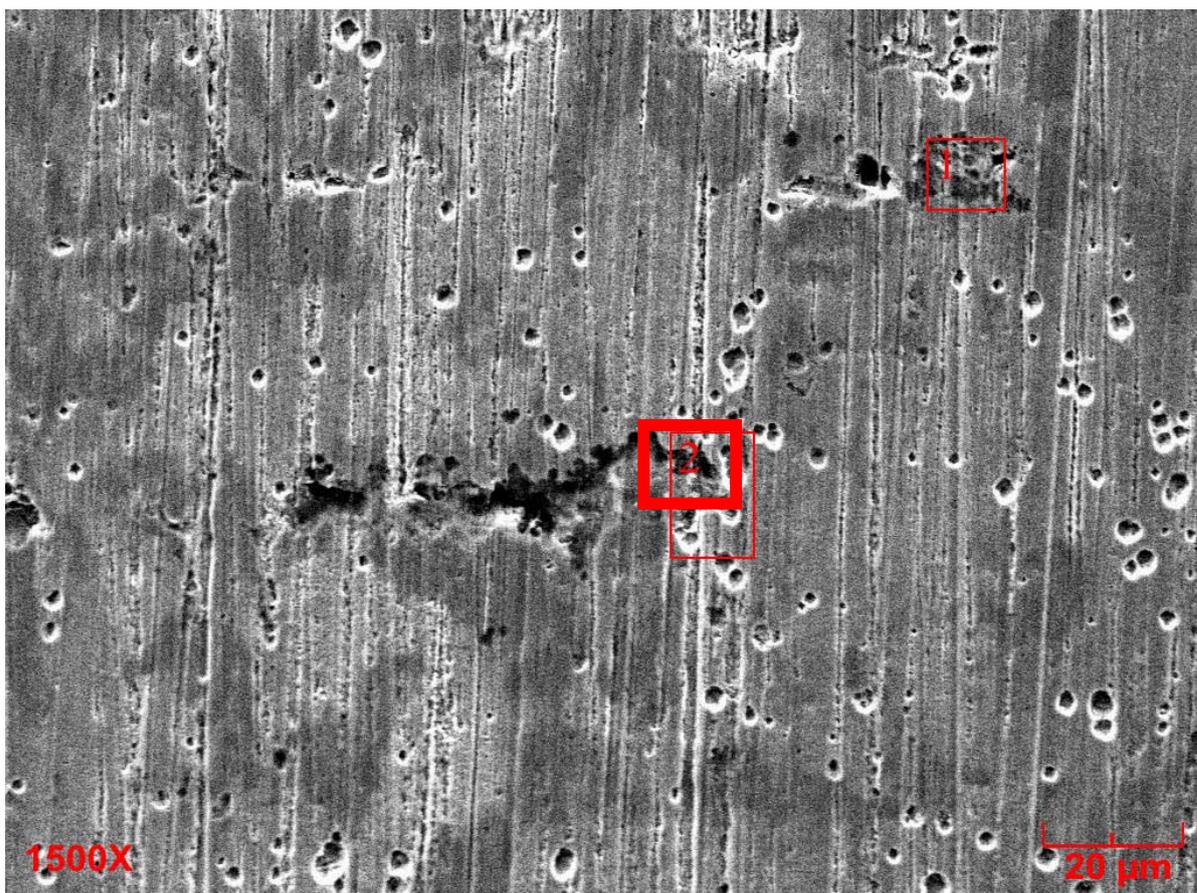


Figura 46 - Detalhe da superfície e região com teor de carbono de 1,5 % no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 40% V/V de Etanol. Ampliação: 1500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2

A Figura 47 abaixo mostra o aspecto do corpo de prova ensaiado com adição de 60% V/V de etanol com aumento de 500 vezes, onde regiões de diferentes colorações podem ser observadas.

Estas regiões foram identificadas como sendo colônias de perlita. Utilizando o programa GSA (desenvolvido na UFES), foi medida uma fração de região mais escura de 19 % que está de acordo com a fração volumétrica teórica esperada para aços com 0,18% em peso de C, que é de 21% do microconstituente perlita.

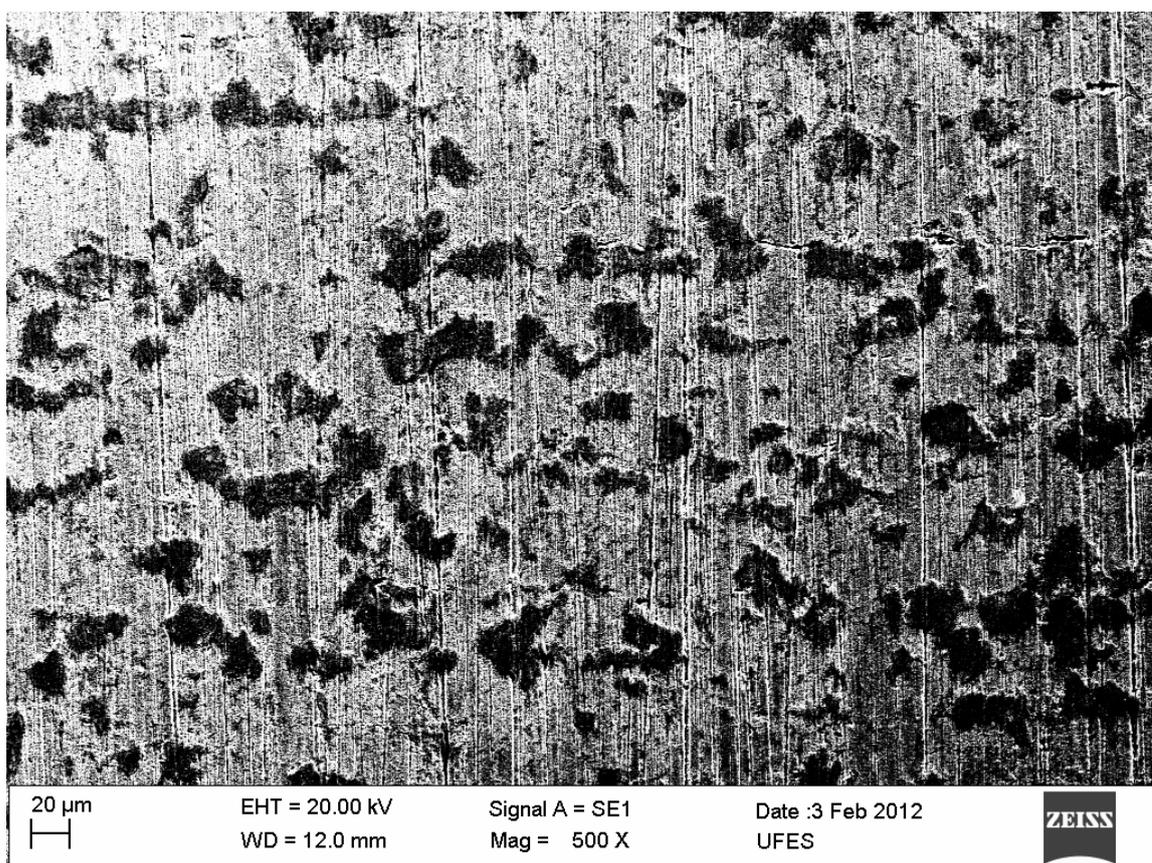


Figura 47 - Detalhe da superfície do aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 60% V/V de Etanol. Ampliação: 500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

Na Figura 48, detalhe da imagem anterior da amostra ensaiada com adição de 60% V/V de etanol com aumento de 3500 vezes, podem ser vistas indicações de diferentes regiões, nas quais foram realizadas as análises por EDS. A região 1 e 2, mais escuras, apresentaram respectivamente teores de carbono de 2,4 % e 3,1 %. Nos mesmos pontos também foi detectado oxigênio nos respectivos teores de 1,8 % e 1,6 %. A região 3 (mais clara) apresentou um teor de carbono de 0,7%. Assim os teores medidos, apesar da imprecisão da técnica de EDS, indicam um maior de

percentual de carbono nas regiões escuras, confirmando os resultados de metalografia quantitativa, assim pode se afirmar que estas regiões são colônias de perlita.

Além disto, estas figuras ressaltam o efeito galvânico da cementita, pois claramente a relevo, onde a ferrita está mais baixa. Outra informação obtida pela análise das figuras é sobre a nucleação preferencial de pites na ferrita.

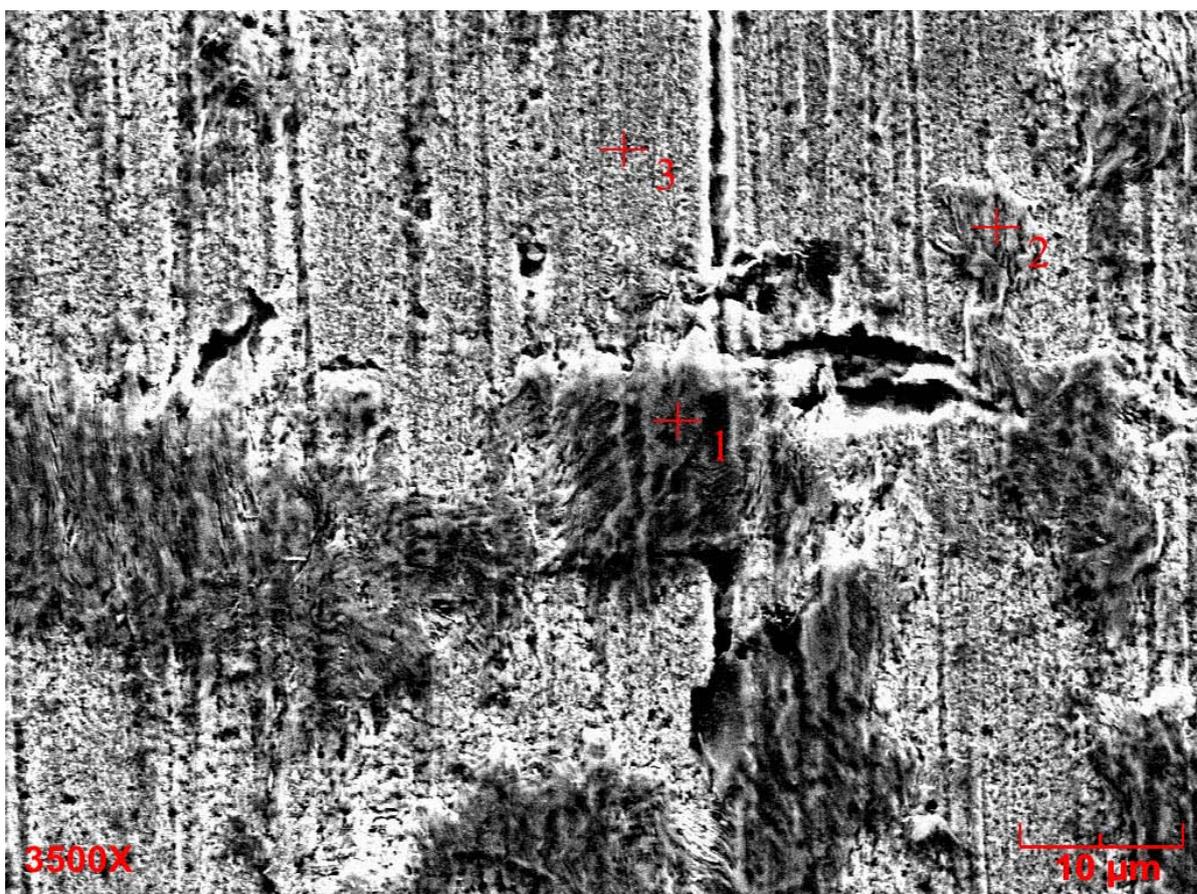


Figura 48 - Detalhe da superfície e região com teores de carbono de 2,4 %, 3,1% e 0,7% (respectivamente nas regiões 1, 2 e 3) no aço AISI 1018 após ensaio à 4340 rpm e 4,71 mM de HAc° com adição de 60% V/V de Etanol. Ampliação: 3500 X. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.3.1.3 Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa e microscopia óptica – Aço St 52-3 com Adição de Etanol

A Figura 49 apresenta as macrografias e micrografias dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço St 52-3, após os testes com adição de etanol, ilustrando a morfologia da corrosão localizada encontrada nas superfícies do aço. Como já dito anteriormente, foram observados pites para todas as concentrações de etanol ensaiadas.

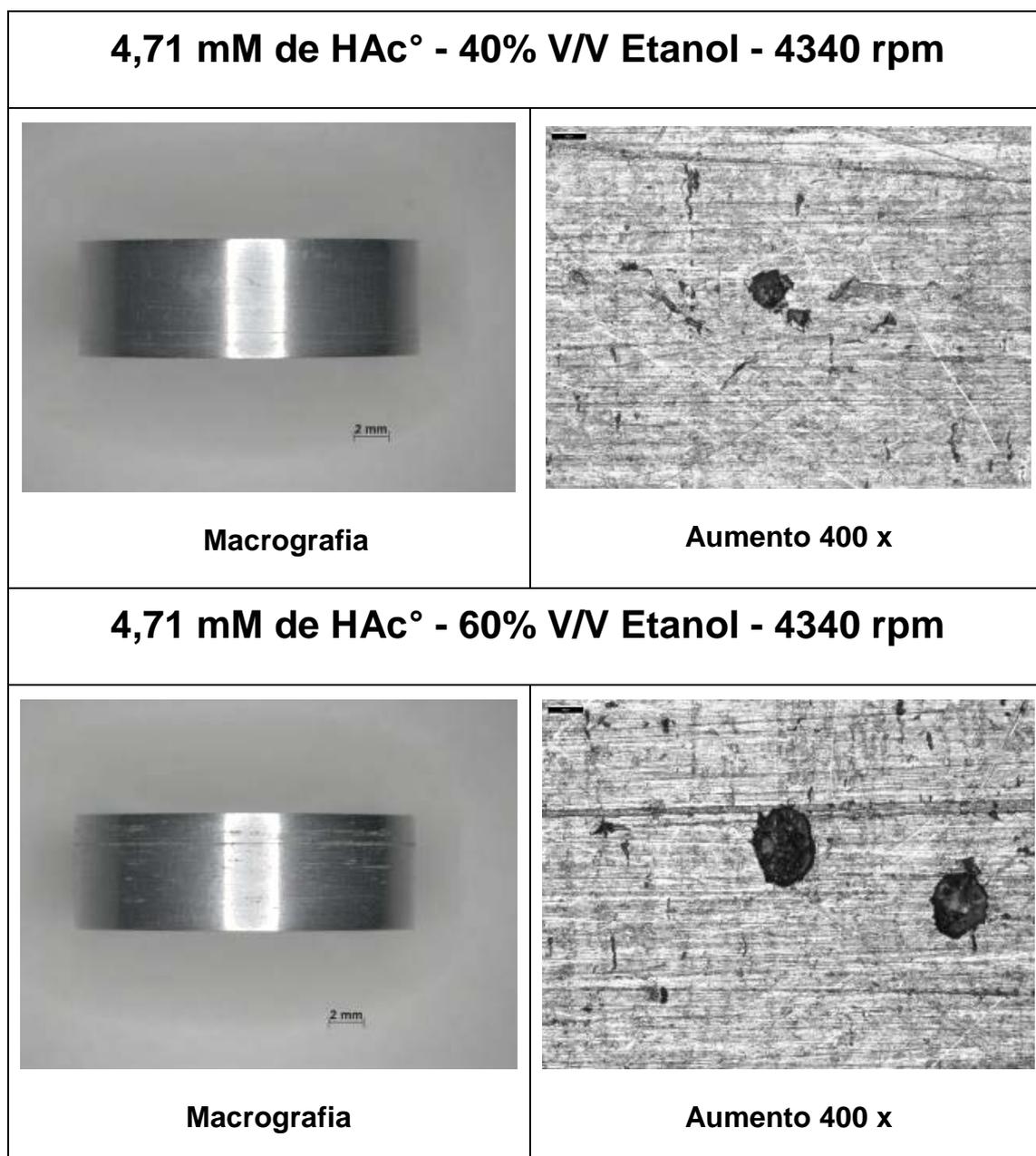


Figura 49 – Macro e micrografias de corpos de prova do aço St 52-3 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.3.1.4 Aspecto dos corpos de prova após ensaios de perda de massa e microscopia óptica – Aço 1045 com Adição de Etanol

A Figura 50 e a Figura 51 apresentam a macrografia e micrografia dos corpos de prova após as análises de perda de massa do aço AISI 1045, ilustrando a superfície do aço em condições onde foi observada corrosão localizada (pites).

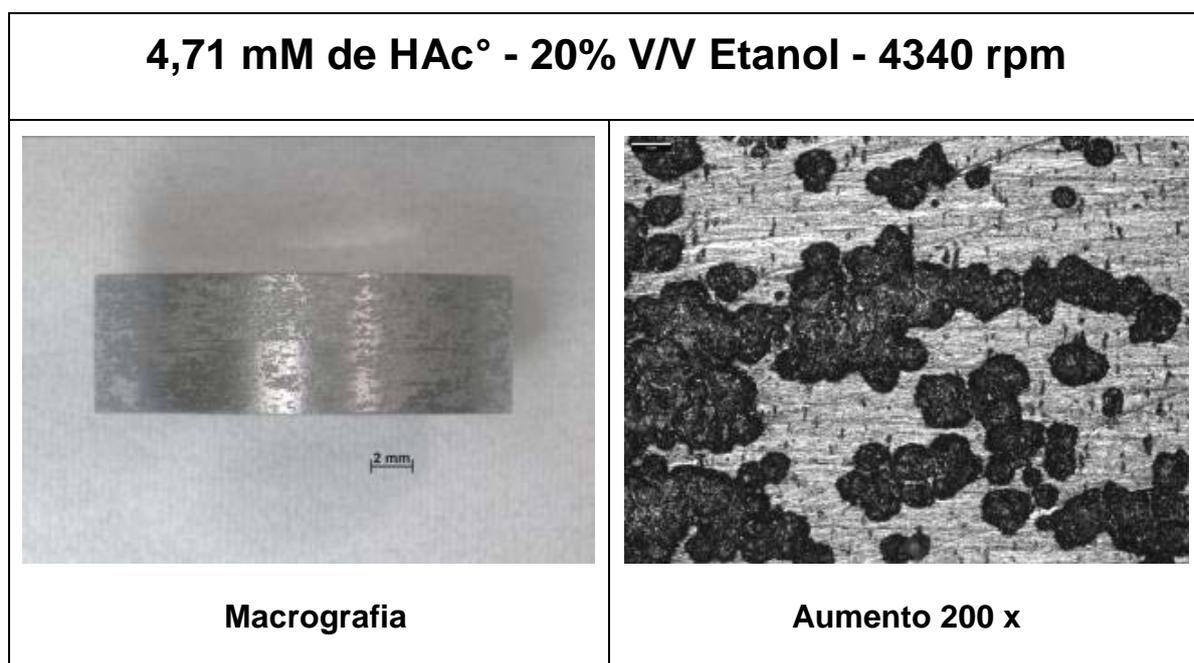


Figura 50 – Macro e micrografia de corpo de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

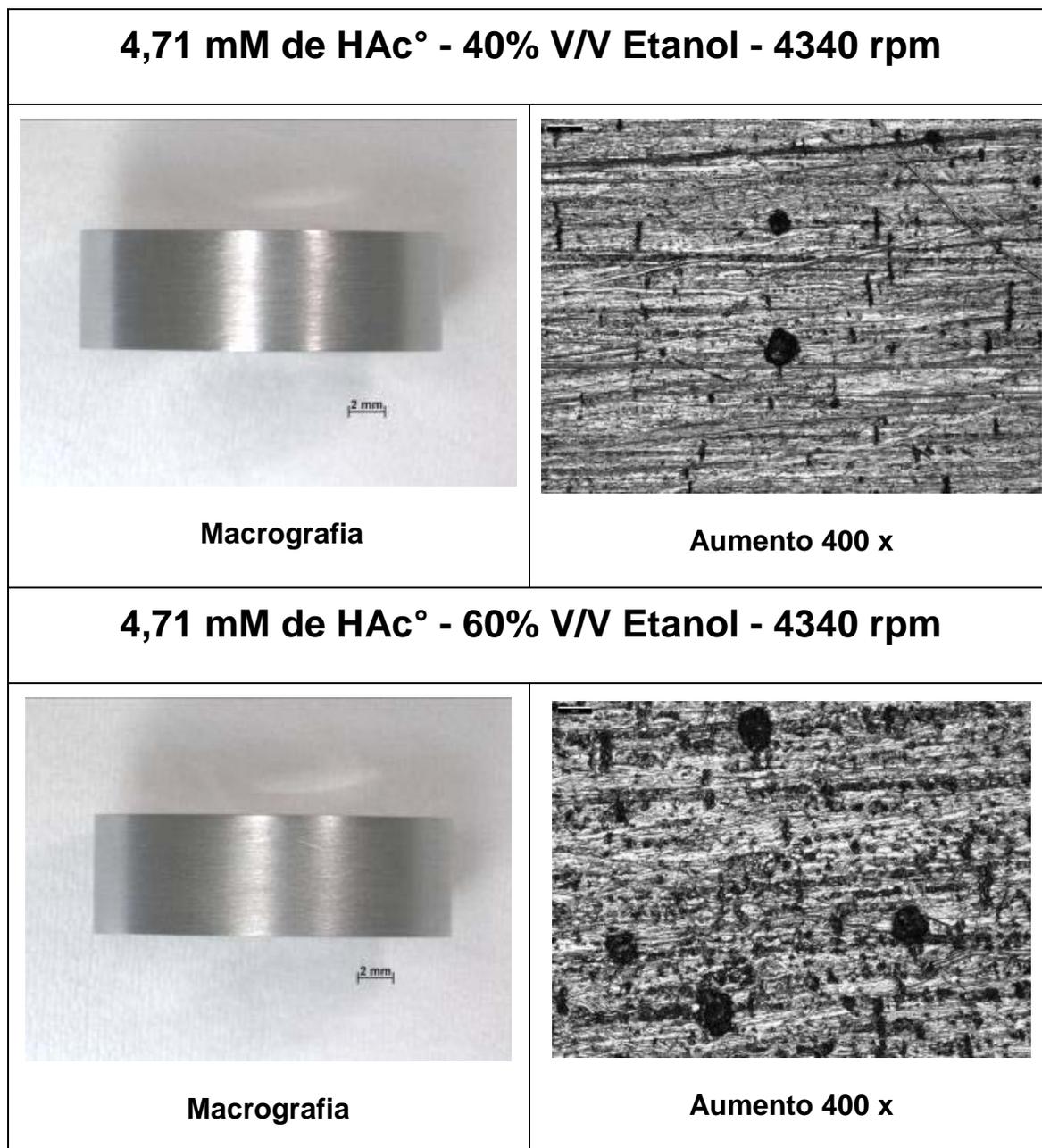


Figura 51 – Macros e micrografias de corpos de prova do aço AISI 1045 após os ensaios de perda de massa, mostrando o detalhe da corrosão localizada. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.3.2 Corrosão Localizada com Adição de Etanol – Aço AISI 1045

5.4.7.3.2.1 Taxa de Penetração Máxima com Adição de Etanol – Aço AISI 1045

De acordo com a Figura 52 pode ser verificado que a 900 rpm, a presença de etanol reduziu a taxa de penetração máxima somente à partir de adições de 40% V/V. Com adição de 20% V/V a taxa de penetração máxima aumentou em relação à solução sem etanol. Observou-se também para 900 rpm que a taxa de penetração máxima começa a aumentar novamente para a adição de 60% V/V de etanol.

Para a velocidade de 4340 rpm também observou-se que o efeito de inibição da corrosão localizada ocorreu somente à partir de 40% V/V. Para a adição de 20% V/V foi observada aumento na taxa de penetração máxima, ficando em um valor próximo ao do ensaio à 900 rpm. A 40% V/V verificou-se o menor valor de taxa de penetração e também apresentou, como nos ensaio à 900 rpm, um aumento para a solução a 60% V/V de etanol. O valor das taxas de penetração máxima para 40 % e 60 % V/V de etanol foram menores do que as apresentadas no ensaio a 900 rpm.

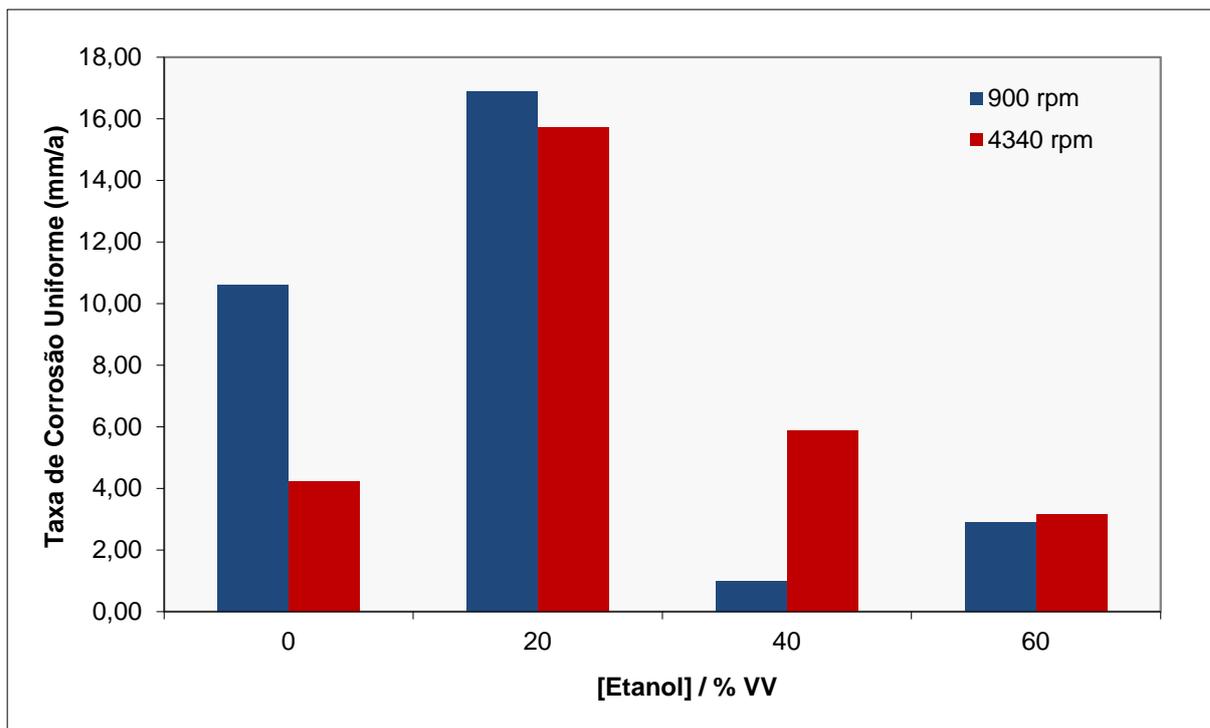


Figura 52 - Taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) massa do aço AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAC^o e 1000 ppm NaCl- 40°C - 1,0 bar CO₂

Na análise da Figura 53, pode ser observado que para a velocidade de 4340 rpm, o comportamento da taxa de corrosão localizada do aço 1045, após adição de etanol, é diferente do apresentado pelo aço St 52-3 à mesma velocidade de rotação. Para o aço de baixo carbono, a adição de etanol à 20 % V/V provocou uma redução da taxa de corrosão localizada em relação aos ensaios sem etanol. Para maiores concentrações de etanol, 40 % e 60 % V/V, a taxa de penetração máxima começa a subir quase que linearmente. Enquanto que para o aço AISI 1045 à 4340 rpm, a adição de 20% V/V de etanol leva a um aumento na taxa de penetração máxima em relação à solução sem etanol. Porém a 40% V/V de etanol, foi observada uma diminuição da taxa de penetração máxima, a qual volta a subir ligeiramente nos ensaios à 60 % V/V de etanol. O aço AISI 1045 à 900 rpm tem comportamento semelhante ao mesmo aço à 4340, porém apresentou menores taxas de penetração máxima para a concentração de etanol de 60% V/V.

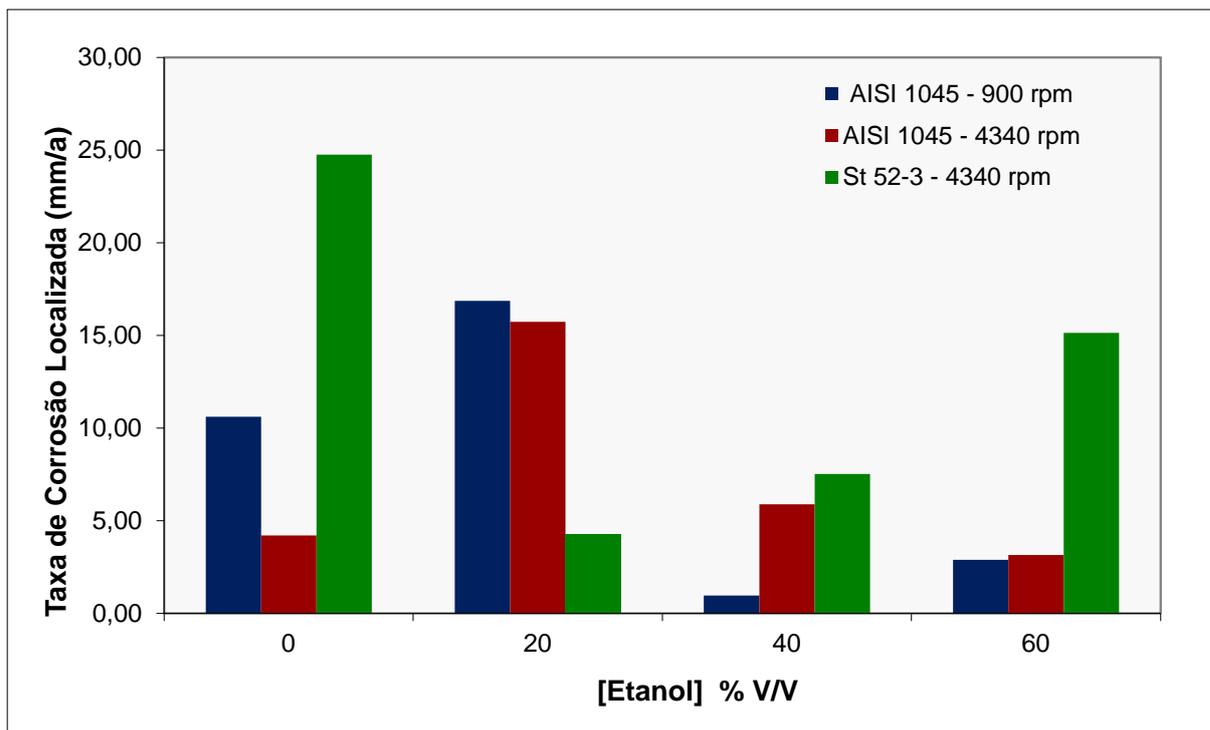


Figura 53 - Comparação das taxas de corrosão localizada (taxa de penetração máxima) massa dos aços St 52-3 e AISI 1045 à 900 rpm e 4340 rpm em função da adição de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc° e 1000 ppm NaCl- 40°C - 1,0 bar CO₂

5.4.7.4 Curvas de Polarização com Adição de Etanol – Aço AISI 1018

Na Figura 54 e na Figura 55 são apresentadas as curvas de polarização do aço AISI 1018 à 900 rpm e 4340 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc.

Tanto para a velocidade de rotação do eletrodo de 900 rpm quanto para a de 4340 rpm, foi observado que o potencial de corrosão aumenta ao se variar a concentração de etanol de 20% V/V para a de 40% V/V, porém, um aumento da concentração de 40% V/V para 60% V/V provoca uma diminuição do E_{Corr} para um valor menor, até mesmo que o medido a 20% V/V de etanol. No entanto, todos os potenciais de corrosão são mais nobres que o obtido sem adição de etanol para a mesma concentração de HAc. Embora a resistividade do eletrólito aumente com o aumento da concentração de etanol, a solução com 60% V/V de etanol não apresentou o E_{corr} mais nobre.

Uma hipótese para este resultado é que existe uma competição entre dois mecanismos, a inibição da corrosão pelo íon acetato e a inibição da corrosão pela menor ação de solvatação de prótons do álcool.

O processo de transferência de prótons é mais difícil a partir de moléculas orgânicas do que da água (Kriaa et al., 2009). Além disso, outro fator que reduziria a corrosão seria a formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio e hidrogênio das moléculas da água e do álcool. Quando a quantidade de água é reduzida, o álcool por ser menos móvel, tenderia se adsorver na superfície, reduzindo área ativa do metal e conseqüentemente a corrosão (Kriaa et al., 2009). Dessa forma, com uma maior concentração de álcool tem-se menos área ativa na superfície do metal e maior resistividade do eletrólito.

Estudos sobre a condutividade do eletrólito em misturas álcool-água mostraram que a constante de dissociação para o ácido acético aumenta com o aumento da concentração de água (Heitz, 1970). Então, quanto maior a quantidade de álcool, menos íons livres de acetato estão disponíveis e são esperados mais íons livres de acetato nos menores teores de etanol.

Além disto, a literatura mostra que o íon acetato atua como inibidor em etanol puro. Um deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos com a adição de ácido acético foi observado por Gonçalves e colaboradores (1992) em soluções desaeradas de etanol hidratado (25 % de água). Segundo estes autores, a adsorção do íon acetato é a causa mais provável da inibição do processo corrosivo.

Por fim, na solução sem adição de etanol não ocorre os processos citados anteriormente que refletem na ação inibidora do álcool.

Logo, a competição entre estes dois mecanismos faz com que, para as soluções estudadas neste trabalho, a capacidade de inibição, em ordem crescente, seja: 0%, 60%, 20% e 40% V/V de etanol.

Contudo, a presença de pites faz com que não haja garantia de alta eficiência da ação inibidora do ácido acético.

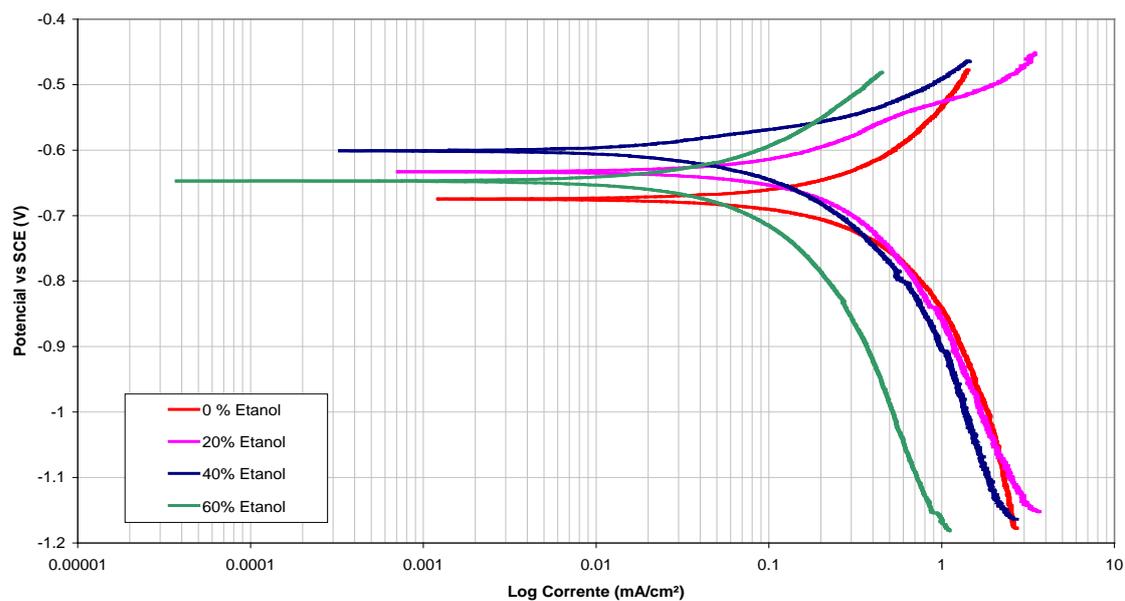


Figura 54 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 à 900 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc^o e 1000 ppm NaCl- 40°C - 1,0 bar de CO₂. Foi incluída a curva obtida com a solução de mesma concentração de Hac, mas sem adição de etanol.

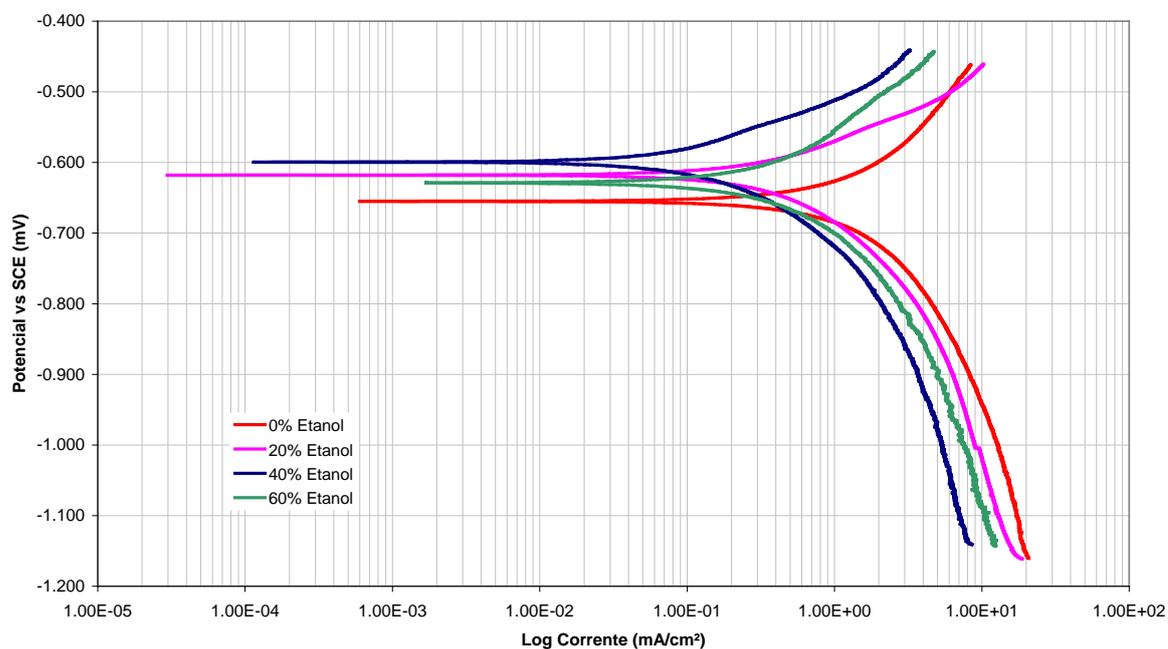


Figura 55 - Curvas de polarização do aço AISI 1018 à 4340 rpm para diferentes adições de Etanol em solução aquosa com 4,71 mM de HAc^o e 1000 ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar de CO₂. Foi incluída a curva obtida com a solução de mesma concentração de HAc, mas sem adição de etanol.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas a partir das condições estudadas neste trabalho são listadas abaixo.

Cálculos e medidas de LPR confirmaram que os ensaios foram realizados em condição não favorável a precipitação de FeCO_3 e formação de filmes protetores.

Foi observada uma redução da taxa de corrosão uniforme à medida que se adiciona ácido acético, para o aço St 52-3.

Foram observados pites nas amostras de aço St 52-3 após ensaios de perda de massa em soluções contendo ácido acético, para as duas velocidades de rotação empregadas. Nas soluções onde não há ácido acético, não foram detectados pites.

A taxa de corrosão localizada é maior que a obtida em corrosão uniforme para o aço St 52-3, para as duas velocidades de rotação empregadas.

A taxa de corrosão uniforme do aço AISI 1045 aumenta com a adição de ácido acético. Além disto, os valores encontrados são superiores aos obtidos para o aço St 52-3. Isto é devido ao efeito galvânico causado pela maior fração volumétrica de cementita.

Pites foram observados nas amostras de aço AISI 1045 após ensaios de perda de massa em soluções contendo ácido acético. A 900 rpm, os pites surgem na concentração de 2,79 mM de ácido acético enquanto na velocidade de 4340 rpm somente na concentração de 4,71 mM.

A taxa de corrosão localizada é menor que a obtida em corrosão uniforme para o aço AISI 1045, para as duas velocidades de rotação empregadas. Isto é devido a aceleração da corrosão uniforme devido a maior fração volumétrica de cementita do aço AISI 1045.

Nas soluções onde não há etanol nem ácido acético, ocorre uma pequena diferença entre as taxas de corrosão medidas por perda de massa e os obtidos por resistência de polarização linear, com correção pela inclinação anódica de Tafel.

Existe uma discrepância entre os valores de taxa de corrosão medidos por perda de massa e os obtidos por resistência de polarização linear, com correção pela inclinação anódica de Tafel. Isto é devido à presença de corrosão localizada nas amostras ensaiadas com adição de ácido acético e sem etanol. O mesmo acontece quando etanol é adicionado em solução contendo ácido acético.

As curvas de polarização realizadas para aço de baixo carbono indicam um aumento do potencial de corrosão e uma aceleração da reação catódica. Esta combinação de efeitos é a provável razão do surgimento de pites no aço St 52-3.

A adição de etanol reduz as taxas de corrosão uniforme, mas também induz a ocorrência de corrosão localizada. Os valores de taxa de penetração máxima são menores que os observados em soluções com ácido acético, mas sem etanol. Contudo, parece haver uma maior densidade de pites.

Existe uma competição entre os efeitos inibidores do etanol e do ácido acético. Isto fez com que a adição de 40% V/V fosse a condição de menor taxa de corrosão uniforme.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1) Acompanhar a evolução no tempo das taxas de corrosão uniforme e localizada através de ensaios em diferentes durações.

2) Realizar ensaios em uma maior faixa e com um maior número de concentrações de ácido acético.

3) Realizar espectroscopia de impedância eletroquímica para obter informações dos mecanismos envolvidos nos processos com ácido acético e etanol.

4) Realizar a quantificação da densidade de pites.

5) Estudar aços com outras frações volumétricas de perlita. Avaliar tendência do efeito galvânico e tentar quantificá-la.

6) Realizar ensaios em menores intervalos de concentrações de etanol.

7) Estudar efeito da adição de outro inibidor de corrosão em conjunto com etanol.

REFERÊNCIAS

ABAYARATHNA, D. NARAGHI, A. **“INHIBITION OF CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL IN THE PRESENCE OF ACETATE”**, CORROSION/2002, PAPER NO. 291, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2002).

AMORIM, PABLO ALTOÉ. **ANÁLISE DOS EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO E PARÂMETROS DE SOLDAGEM GTAW NA SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 11%CR**. VITÓRIA: UFES, 2013.

AMRI, J., GULBRANDSEN, E., NOGUEIRA, R. **PIT GROWTH AND STIFLING ON CARBON STEEL IN CO₂-CONTAINING MEDIA IN THE PRESENCE OF HAC**. ELECTROCHIMICA ACTA 54, 7338–7344 2009

AMRI, J., GULBRANDSEN, E. R.P. NOGUEIRA. **THE EFFECT OF ACETIC ACID ON THE PIT PROPAGATION IN CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL**. ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 10 200–203, 2008.

ANNA, P.L. **CORROS.SCI. 25** (1985) 43.

ARNOLD, K., STEWART, M. **SURFACE PRODUCTION OPERATIONS**. VOL. 2. DESIGN OF GAS-HANDLING SYSTEMS AND FACILITIES. HOUSTON, TX: GULF PUBLISHING, 1989.

ASTM G 185, STANDARD PRACTICE FOR EVALUATING AND QUALIFYING OIL FIELD AND REFINERY CORROSION INHIBITORS USING THE ROTATING CYLINDER ELECTRODE, 2006.

BOCKRIS, J. O. M., DRAZIC, D., DESPIC, A. R. **ELECTROCHIMICA ACTA, 4** (1961): P.325.

BONIS, R. , CROLET, J.-L. **“BASICS OF THE PREDICTION OF THE RISKS OF CO₂ CORROSION IN OIL AND GAS WELLS”**, CORROSION/89, PAPER NO. 466, (HOUSTON TEXAS: NACE INTERNATIONAL, 1989).

BOSCH, C., JANSEN, J.-P., POEPPERLING, R. K. . **“INFLUENCE OF CHROMIUM CONTENTS OF 0.5 % TO 1.0 % ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF LOW ALLOY STEEL FOR LARGE-DIAMETER PIPES IN CO₂ CONTAINING AQUEOUS MEDIA”**, CORROSION'03, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2003, PAPER NO. 118.

BRETHERTON, N., SMITH, R., KEILTY, UBBELS, G. S. **“NAPHTENATE CONTROL: IS ACETIC ACID INJECTION THE ANSWER”**, 2ND INT. SYMPOSIUM ON OILFIELD CORROSION, PAPER NO. SPE 95115, SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, RICHARDSON, TX (2005).

CARVALHO, RAFAEL BRITO. **ANÁLISE DE METODOLOGIA DE CONTROLE DE HIDRATO EM ÁGUAS ULTRA-PROFUNDAS**. RIO DE JANEIRO: UFRJ/ ESCOLA POLITÉCNICA, 2010

CHOI, H. J., CPULIS, R. L., LEE, J. B. **"CORROSION RATE MEASUREMENTS OF L-80 GRAD DOWNHOLE TUBULAR IN FLOWING BRINES"**, CORROSION'88, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1988, PAPER NO. 209.

CROLET, J. L. , BONIS, M.R. **"THE ROLE OF ACETATE IN CO₂ CORROSION"**, CORROSION/83, PAPER NO. 160, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1983.

CROLET, J. L. , BONIS, M.R **"WHY SO LOW FREE ACETIC ACID TRESHOLD IN SWEET CORROSION AT LOW PCO₂"**, CORROSION/2005, PAPER NO. 272, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2005).

CROLET, J. L. , THEVENOT, N., DUGSTAD, A. **"ROLE OF FREE ACETIC ACID ON THE CO₂ CORROSION OF STEELS"**, CORROSION/99, PAPER NO.24, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1999).

CROLET, J. L., THEVENOT, N., NESIC, S. **"ROLE OF CONDUCTIVE CORROSION PRODUCTS ON THE PROTECTIVENESS OF CORROSION LAYERS"**, CORROSION/96, PAPER NO.4, (HOUSTON, TX: NACE, 1996).

DAVIES, H., BURSTEIN, G. T. **CORROSION**, 36 (1980) P. 385.

DELAHAY, P., CHEM, J. **AM. SOC.**, 74, (1952): P. 3497.

DOUGHERTY, J.A **REVIEW OF THE EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON CO₂ CORROSION**.CORROSION/2004, PAPER N° 04376, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2004).

DOUZOU, P. **CRYOBIOCHEMISTRY: AN INTRODUCTION**, ACADEMIC PRESS, 1977.

DRAZIC, D. M. **"IRON AND ITS ELECTROCHEMISTRY IN AN ACTIVE STATE"**, ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY, VOL 19, P.79, PLENUM PRESS, 1989.

DUGSTAD, A."**MECHANISM OF PROTECTIVE FILM FORMATION DURING CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL**", CORROSION/98, PAPER NO.31, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1998).

DUGSTAD, A."**FORMATION OF PROTECTIVE CORROSION FILMS DURING CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL**", EUROCORR'97, NORWAY, TRONDHEIM, 1997.

DUGSTAD, A.."**THE IMPORTANCE OF FECO₃ SUPERSATURATION ON THE CO₂ CORROSION OF CARBON STEELS**", CORROSION'92, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1992, PAPER NO.14

DUGSTAD, A. **FUNDAMENTAL ASPECTS OF CO₂ METAL LOSS CORROSION PART I: MECHANISM**. CORROSION/2006, PAPER N° 06111, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2006).

DUGSTAD, A., LUNDE, L., VIDEM, K. **"PARAMETRIC STUDY OF CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL"**, CORROSION'94, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1994, PAPER NO.14.

DUGSTAD, A., LUNDE, L., VIDEM, K. A. **"INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS UPON THE CO₂ CORROSION RATE OF LOW ALLOYED CARBON STEELS"**, CORROSION'91, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1991, PAPER NO. 473.

DUNLOP, A. K., HASSELL, H. L., RHODES, P. R. **"FUNDAMENTAL CONSIDERATIONS IN SWEET GAS WELL CORROSION"**, ADVANCES IN CO₂ CORROSION, VOL.1, NACE, HOUSTON, TX, 1984, PP. 52-63

DURNIE, W., HARROP, D. **OUR WATER CHEMISTRY CONTAINS ORGANIC ACIDS – SO WHAT DOES IT MEAN?**. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. ABERDEEN: SPE, 2006

ERIKSRUD, E. , SØNTVEDT, T.. **"EFFECT OF FLOW ON CO₂ CORROSION RATES IN REAL AND SYNTHETIC FORMATION WATERS"**, ADVANCES IN CO₂ CORROSION, VOL. 1. PROCEEDINGS OF THE CORROSION/83 SYMPOSIUM ON CO₂ CORROSION IN THE OIL AND GAS INDUSTRY, EDITORS: R. H. HAUSLER, H. P. GODDARD, P. 20, NACE, 1984.

FAJARDO, V., CANTO, C., BROWN, B., NESIC, S.. **EFFECT OF ORGANIC ACIDS IN CO₂ CORROSION**. CORROSION/2007, PAPER N° 07319, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2007).

FARINA, C.A. , FAITA, G., OLIVANI, F. **CORROS. SCI.** 18 (1978) 465.

FISHER, W., SIEDLAREK, W.. **WERKSTOFFE UND KORROSION.** 28 (1978): P. 822.

FOSS, M., BILKOVA, K., GULBRANDSEN, E., KNAG, M., SJÖBLOM, J. **"INTERACTION OF CO₂ CORROSION INHIBITORS WITH CORROSION PRODUCT DEPOSITS"**, SUBMITTED AND ACCEPTED FOR PRESENTATION AT 10TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION AND SCALE INHIBITORS, FERRARA, ITALY (2005).

FU, S.-L., BLUTH, M.J. **"STUDY OF SWEET CORROSION UNDER FLOWING BRINE AND/OR HYDROCARBON CONDITIONS"**, CORROSION '94, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1994, PAPER NO. 31.

GABE, D.R., ROTATING CYLINDER ELECTRODE. J. APPL. 3. ELECTROCHEM. 1974, 4.

GARSANY, Y., PLETCHER, D., HEDGES, B. **“THE ROLE OF ACETATE IN CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL: STUDIES RELATED TO OILFIELD CONDITIONS”**, CORROSION/2003, PAPER NO. 324, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2003).

GARSANY, Y., PLETCHER, D., HEDGES, B. **“SPECIATION AND ELECTROCHEMISTRY OF BRINES CONTAINING ACETATE ION AND CARBON DIOXIDE”**, J. ELECTROANAL. CHEMISTRY, 538-539, P. 285 (2002).

GARSANY, Y., PLETCHER, D., HEDGES, B. **THE ROLE OF ACETATE IN CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL: HAS THE CHEMISTRY BEEN FORGOTTEN?**. CORROSION/2002, PAPER N°02273, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2002).

GARSANY, Y., PLETCHER, D., SIDORIN, D., HEDGES, W.M. **CORROSION**, 60, 1155 (2004).

GARTLAND, P., BICH, N. **INTERNAL CORROSION OF DRY GAS PIPELINES DURING UPSETS**. CORROSION/2004, PAPER N° 04199, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2004).

GEORGE, K., NESIC, S. , WAARD, C. **“ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION AND MODELLING OF CARBON DIOXIDE CORROSION OF CARBON STEEL IN THE PRESENCE OF ACETIC ACID”**, CORROSION/2004, PAPER NO. 379, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2004).

GONÇALVES, R, CORADINI, N., OLIVERA, W. **THE INHIBITION EFFECT OF THE ACETATE ION ON THE CORROSION OF LOW CARBON STEEL IN HYDRATED ETHANOL**. CORROSION SCIENCE, VOL. 33, NO. 11, PP. 1667-1675, 1992.

GONZALEZ, E., MOLINA, A, ESCUDERO, M., ANDRADE, C. **ERRORS IN THE ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF VERY SMALL CORROSION RATES - I. POLARIZATION RESISTANCE METHOD APPLIED TO CORROSION OF STEEL IN CONCRETE**. CORROSION SCIENCE, VOL. 25, NO. 10, PP. 917-930, 1985

GPSA. **ENGINEERING DATA BOOK**, 12TH EDITION, 2004, VOL. 2, 20 -15 E 20-19.

GRAY, L. G. S., ANDERSON, B. G. , DANYSH, M. J. , TREMAINE, P. G. . **“MECHANISMS OF CARBON STEEL CORROSION IN BRINES CONTAINING DISSOLVED CARBON DIOXIDE”**, CORROSION/89, PAPER NO. 464, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1989).

GRAY, L. G. S., ANDERSON, B. G., DANYSH, M. J., TREMAINE, P. R. **“EFFECT OF PH AND TEMPERATURE ON THE MECHANISM OF CARBON STEEL CORROSION BY AQUEOUS CARBON DIOXIDE”**, CORROSION/90, PAPER NO.40, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1990).

GULBRANDSEN, E., BILKOVA, K. **“SOLUTION CHEMISTRY EFFECTS ON CORROSION OF CARBON STEELS IN PRESENCE OF CO₂ AND ACETIC ACID”**,

CORROSION/2006, PAPER NO. 364, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2006).

GULBRANDSEN, E., KVAREKVÅL, J., MILAND, H. **"EFFECT OF OXYGEN CONTAMINATION ON INHIBITION STUDIES IN CO₂ CORROSION"**, CORROSION, 61, 1086 (2005).

GULBRANDSEN, E., NESIC, S., STANGELAND, A., BURCHARDT, T., SUNDFÆR, B., HESJEVIK, S.M., SKJERVE, S. **"EFFECT OF PRECORROSION ON THE PERFORMANCE OF INHIBITORS FOR CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL"**, CORROSION 98, PAPER NO. 13, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1998).

GUNALTUN, TY.M., BELGHAZI, A. **"CONTROL OF TOP OF LINE CORROSION BY CHEMICAL TREATMENT"**, CORROSION/2001, PAPER NO. 33, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2001).

GUO, X.P., CHEN, Z.Y., LIU, D. , BANDO, K. , TOMOE, Y..**"THE EFFECT OF ACETIC ACID AND ACETATE ON CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL"**, CORROSION/2005, PAPER NO. 306, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2005).

HALVORSEN, A.M.K. , ANDERSEN, T.R. **"PH STABILIZATION FOR INTERNAL CORROSION PROTECTION OF PIPELINE CARRYING WET GAS WITH CO₂ AND ACETIC ACID"**, CORROSION/2003, PAPER NO. 329, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2005).

HAMMERSCHMIDT, E.G., **"FORMATION OF GAS HYDRATES IN NATURAL GAS TRANSMISSION LINES"**. IND. ENG. CHEM., UNITED STATES, 26(8); 851-855, 1934.

HEDGES, B., MCVEIGH, L. **"THE ROLE OF ACETATE IN CO₂ CORROSION: THE DOUBLE WHAMMY"**, CORROSION'99, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1999, PAPER NO. 21.

HEITZ, E. **CORROSION OF METALS IN ORGANIC SOLVENTS, IN: ADVANCES IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, PLENUM PUBLISHERS, FONTANA & STAEHLE, 1974, PP. 149–243.

HESJEVIK, S. M., OLSEN, S. **"CORROSION AT HIGH CO₂ PRESSURE,"** CORROSION'03, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2003, PAPER NO. 345.

HUNNIK, E.W.J. VAN, POTS, B.F.M., HENDRIKSEN, E.L.J.A. **"THE FORMATION OF PROTECTIVE FE₂CO₃ CORROSION PRODUCT LAYERS IN CO₂ CORROSION"**.CORROSION/96, PAPER NO.6, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1996).

IKEDA ET AL, **ADV IN CO₂ CORROSION.VOL.1** , NACE 1984.

JASINSKI, R. **“CORROSION OF N80-TYPE STEEL BY CARBON DIOXIDE/WATER MIXTURES”**, CORROSION, VOL. 43, 1987, PP. 214-218.

JOHNSON, B.J. , BETTERTON, E.A., CRAIG, D. **“HENRY’S LAW COEFFICIENTS OF FORMIC AND ACETIC ACID”**, J. ATMOSPHERIC. CHEM., 24, 113 (1996).

JOHNSON, M.L., TOMSON, M.B. **“FEROUS CARBONATE PRECIPITATION KINETICS AND ITS IMPACT ON CO₂ CORROSION”**, CORROSION/91, PAPER NO.268, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1991).

JOOSTEN, M.W., HARRIS, G.D., HUDGINS, R.L., DANIELS, D. A., CLOKE, K.M. **“LOCALIZED CORROSION RESULTING FROM INHIBITION IN OIL AND GAS PRODUCTION ENVIRONMENTS CONTAINING ACETATE”**, CORROSION/2005, PAPER NO. 114, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2003).

JOOSTEN, M.W., KOLTS, J., HEMBRE, J.W. **“ORGANIC ACID CORROSION IN OIL AND GAS PRODUCTION”**, CORROSION/2002, PAPER NO. 294, HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2002).

KANG C., GOPAL M., JEPSON W. P. **“LOCALIZED CORROSION IN MULTIPHASE PIPELINES”**, CORROSION’04, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2004, PAPER NO. 381.

KINSELLA, B., TAN, Y. J., BAILEY, S. **“ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND SURFACE CHARACTERIZATION TECHNIQUES TO STUDY CARBON DIOXIDE CORROSION PRODUCTS,”** CORROSION, VOL. 54, 1998, PP. 835-842.

KRIAA, A., HAMDY, N., JBALI, K., TZINMANN, M. **CORROSION OF IRON IN HIGHLY ACIDIC HYDRO-ORGANIC SOLUTIONS.** CORROSION SCIENCE 51, PG. 668–676 (CORROSION SCIENCE , 2009)

LORENZ, W., HEUSLER, K. **“ANODIC DISSOLUTION OF IRON GROUP METALS”**, IN CORROSION MECHANISMS, ED. F. MANSFELD (MARCEL DEKKER, NEW YORK, 1987).

LOTZ, U. SYDBERGER, T. **“CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL AND 13 CR STEEL IN PARTICLE-LADEN FLUID”**, CORROSION, VOL. 44, 1988, PP. 800-809.

LUO, P. LIU, L., WANG, W., CHEN, H., ZHANG, Y., SONG, F., LI. J..**EXPERIENCE WITH DRY GAS INTERNAL CORROSION DIRECT ASSESSMENT METHODOLOGY FOR A GAS PIPELINE SEGMENT LOCATED IN SOUTHERN CHINA.** CORROSION/2007, PAPER N° 11308, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2011).

MAKRIDES, A.C. **CORROSION**, 29 (1973), P. 148.

MARTIN, R.L., LOGAN, P.D. **“LABORATORY AND FIELD STUDY OF THE INFLUENCE OF SIMPLE CARBOXYLATES ON OILFIELD CORROSION AND**

INHIBITION", 2ND INT. SYMPOSIUM ON OILFIELD CORROSION, PAPER NO. SPE 95092, SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, RICHARDSON, TX (2005).

MÉNDEZ, C., SINGER, M., CAMACHO, A., HERNÁNDEZ, S., NESIC, S., GUNALTUN, Y., JOOSTEN, M., SUN, Y., GABBETTA, P. "**EFFECT OF ACETIC ACID, PH AND MEG ON THE CO₂ TOP OF THE LINE CORROSION**", CORROSION'05, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2005, PAPER NO. 278.

MORAES, F. D. DE., S.A. PETROBRAS, SHADLEY, J. R., CHEN, J., RYBICKI, E. F. "**CHARACTERIZATION OF CO₂ CORROSION PRODUCT SCALES RELATED TO ENVIRONMENTAL CONDITIONS**", CORROSION'00, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2000, PAPER NO. 30.

MUÑOZ, A., GENESCA, J., DURAN, R., MENDOZA, J. "**MECHANISM OF FE₃O₄ FORMATION ON API X70 PIPELINE STEEL IN BRINE SOLUTIONS CONTAINING CO₂**", CORROSION'05, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2005, PAPER NO. 297.

NAFDAY, O. A., NESIC, S. "**IRON CARBONATE SCALE FORMATION AND CO₂ CORROSION IN THE PRESENCE OF ACETIC ACID**", CORROSION'05, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2005, PAPER NO. 295.

NESIC, S., NORDSVEEN, J. M., NYBORG, R., STANGELAND, A. "**A MECHANISTIC MODEL FOR CO₂ CORROSION WITH PROTECTIVE IRON CARBONATE FILMS**", CORROSION/2001, PAPER NO. 1040, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2001).

NESIC, S., LEE, K. L. J. "**A MECHANISTIC MODEL FOR CARBON DIOXIDE CORROSION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF PROTECTIVE CARBONATE LAYERS – PART 3: FILM GROWTH MODEL**", CORROSION, VOL. 59, 2003, PP. 616- 628.

NESIC, S., LEE, K.-L. J., RUZIC, V. "**A MECHANISTIC MODEL OF IRON CARBONATE FILM GROWTH AND THE EFFECT ON CO₂ CORROSION OF MILD STEEL**", CORROSION'02, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2002, PAPER NO. 237.

NESIC, S., LUNDE, L. "**CARBON DIOXIDE CORROSION OF CARBON STEEL IN TWO-PHASE FLOW**", CORROSION, VOL. 50, 1994, P.717.

NESIC, S., POSTLETHWAITE, J., OLSEN, S. "**AN ELECTROCHEMICAL MODEL FOR PREDICTION OF CORROSION OF MILD STEEL IN AQUEOUS CARBON DIOXIDE SOLUTIONS**", CORROSION, 52 (1996), P 280.

NESIC, S., THEVENOT, N., CROLET, J.-L., DRAZIC, D. "**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF IRON DISSOLUTION IN THE PRESENCE OF CO₂ - BASICS REVISITED**", CORROSION/96, PAPER NO. 3, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1996).

NESIC,S. **“A CRITICAL REVIEW OF CO₂ CORROSION MODELLING IN THE OIL AND GAS INDUSTRY”**, 10TH MIDDLE EAST CORROSION CONFERENCE 7-10, 2004.

NOTZ, P., BUMGARDNER, S.B., SCHANEMAN, B.D., TODD, J.L., TEXACO GROUP INC. **APPLICATION OF KINETIC INHIBITORS TO GAS HYDRATE PROBLEMS**. SPE PRODUCTION & FACILITIES, VOLUME 11, NUMBER 4, PAG. 256-260. [HTTP://WWW.ONEPETRO.ORG/DOI.HTM](http://www.onepetro.org/doi.htm): SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, 1996

NYBORG, R. **“INITIATION AND GROWTH OF MESA CORROSION ATTACK DURING CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL”**, CORROSION'98, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1998, PAPER NO. 48.

NYBORG, R., DUGSTAD, A., DRONEN, P. **“EFFECT OF CHROMIUM ON MESA CORROSION ATTACK OF CARBON STEELS”**, EUROCORR 97, NORWAY, 22-25 SEPT, 1997.

NYBORG, R., DUGSTAD, A. **“MESA CORROSION ATTACK IN CARBON STEEL AND 0.5 % CHROMIUM STEEL”**, CORROSION'98, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1998, PAPER NO. 29.

OGUNDELE, G.I , WHITE, W.E. **CORROSION 43** (1987): P. 665.

PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. **“USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2) – A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH REACTION, ONE DIMENSIONAL TRANSPORT AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS”**, U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR DENVER, CO, 1999.

PEAVY, M. A., CAYIAS, J. L., **“HYDRATE FORMATION/INHIBITION DURING DEEPWATER SUBSEA COMPLETION OPERATIONS”**, ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, NEW ORLEANS, LA, USA, 25-28 SEPTEMBER, 1994.

PÖPPERLING, R., SCHWENK, W. **“INVESTIGATION ON STRESS CORROSION CRACKING OF LOW ALLOY PIPELINE STEEL BY CO-CO₂ IN AQUEOUS SOLUTION”**, MATERIALS AND CORROSION, VOL. 46, 1995, PP. 667-673.

RAMACHANDRAN,S. , MANCUSO,S., BARTRIP, K., HAMMONDS, P. **INHIBITION OF ACID GAS CORROSION IN PIPELINES USING GLYCOL FOR HYDRATE INHIBITION**. CORROSION/2006, PAPER N° 06364, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2006).

SCHMITT, G. **“FUNDAMENTAL ASPECTS OF CO₂ CORROSION”**, ADVANCES IN CO₂ CORROSION, VOL. 1, NACE, HOUSTON, TX, 1984, PP. 10-19.

SCHMITT, G., BOSCH, C., MUELLER, M., SIEGMUND, G. **“A PROBABILISTIC MODEL FOR FLOW INDUCED LOCALIZED CORROSION”**, CORROSION'00, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2000, PAPER NO. 49.

SCHMITT, G., GUDDE, T., STROBEL-EFFERTZ, E. **“FRACTURE MECHANICAL PROPERTIES OF CO₂ CORROSION PRODUCT SCALES AND THEIR RELATION TO LOCALIZED CORROSION”**, CORROSION'96, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1996, PAPER NO.9.

SCHMITT, G., FEINEN, S. **EFFECT OF ANIONS AND CATIONS ON THE PIT INITIATION IN CO₂ CORROSION OF IRON AND STEEL**. CORROSION/2001, PAPER N° 00001, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2000).

SCHMITT, G., MUELLER, M. **“CRITICAL WALL SHEAR STRESSES IN CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL,”** CORROSION'99, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1999, PAPER NO.44.

SCHMITT, G., MUELLER, M., PAPENFUSS, M. **“UNDERSTANDING LOCALIZED CO₂ CORROSION OF CARBON STEEL FROM PHYSICAL PROPERTIES OF IRON CARBONATE SCALES”**, CORROSION '99, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1999, PAPER NO. 38.

SCHMITT, G., ROTTMAN, B..**WERKSTOFFE UND KORROSION. 28** (1977): P. 816.

SCHMITT, G., HÖRSTEMEIER, M. **FUNDAMENTAL ASPECTS OF CO₂ METAL LOSS CORROSION – PART II: INFLUENCE OF DIFFERENT PARAMETERS ON CO₂ CORROSION MECHANISMS**. CORROSION/2006, PAPER N° 06112, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2006).

SCHWENK, W..**WERKSTOFFE UND KORROSION. 25** (1974): P. 643.

SHREIR, L.L. **CORROSION**, SECTION 2.2, NEWNES-BUTTERWORDS, SECOND EDITION 1979.

SILVA, J., VAZ, G. **EFEITO DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS E DO ETANOL NA CORROSÃO PELO CO₂ – TAXA DE CORROSÃO**. RT TMEC N° 09/2011. RIO DE JANEIRO: CENPES/ TECNOLOGIA DE MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E CORROSÃO/ PETROBRAS, 2011.

SUN, Y., NESIC, S. **“A PARAMETRIC STUDY AND MODELLING ON LOCALIZED CO₂ CORROSION IN HORIZONTAL WET GAS FLOW”**, CORROSION'04, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2004, PAPER NO. 380.

SUN, Y., GEORGE, K., NESIC, S. **THE EFFECT OF CL- AND ACETIC ACID ON LOCALIZED CO₂ CORROSION IN WET GAS FLOW**. CORROSION/2003, PAPER N° 03327, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2003).

TEBBAL S., HACKERMAN N. **“EFFECT OF BUFFER CAPACITY ON THE CO₂ PITTING OF STEEL”**, CORROSION '99, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1999, PAPER NO. 23.

TRAN, T., BROWN, B., NESIC, S., TRIBOLLET, B. **INVESTIGATION OF THE MECHANISM FOR ACETIC ACID CORROSION OF MILD STEEL**.

CORROSION/2013, PAPER N° 132487, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 2013).

TRESEDER, R. S. **“SOME COMMENTS ON PROPOSED MECHANISMS OF CARBON DIOXIDE CORROSION”**, CORROSION'84, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1984, PAPER NO. 289.

TURGOOSE, S., COTTIS, R. A., LAWSON, K. **“MODELLING OF ELECTRODE PROCESSES AND SURFACE CHEMISTRY IN CARBON DIOXIDE CONTAINING SOLUTIONS”** COMPUTER MODELLING IN CORROSION, ASTM STP 1154, R. S. MUNN, 1992.

TZINMANN, M., KRIAA, A., FIAUD, C. **ELECTROCHIM.ACTA 32** (1987) 887.

UEDA, M., TAKABE, H. **“EFFECT OF ENVIRONMENTAL FACTOR AND MICROSTRUCTURE ON MORPHOLOGY OF CORROSION PRODUCTS IN CO₂ ENVIRONMENTS”**, CORROSION'99, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1999, PAPER NO. 13.

UEDA, M., IKEDA, A. **“EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND CR CONTENT IN STEEL ON CO₂ CORROSION”**, CORROSION'96, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1996, PAPER NO.13.

US DEPARTMENT OF TRANSPORTATION.**REPORTS FROM DOT**, - [HTTP://OPS.DOT.GOV](http://ops.dot.gov), 2004

VAZ, CÉLIO EDUARDO MARTINS , MAIA, JOÃO LUIZ PONCE, SANTOS, WALMIR GOMES DOS. **TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO GÁS NATURAL**. 1ª ED. - SÃO PAULO: BLUCHER, 2008

VIDEM, K. **“THE INFLUENCE OF PH AND CONCENTRATION OF BICARBONATE AND FERROUS IONS ON THE CO₂ CORROSION OF CARBON STEELS,”** CORROSION'93, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1993, PAPER NO. 83.

VIDEM, K. **“FUNDAMENTAL STUDIES AIMED AT IMPROVING MODELS FOR PREDICTION OF CO₂ CORROSION”**, PROGRESS IN THE UNDERSTANDING AND PREVENTION OF CORROSION, PROCEEDINGS FROM 10TH EUROPEAN CORROSION CONGRESS, VOL. 1, P.513 (INSTITUTE OF METALS, LONDON, 1993).

VIDEM, K. , DUGSTAD, A. **“FILM COVERED CORROSION, FILM BREAKDOWN AND PITTING ATTACK OF CARBON STEELS IN AQUAS CO₂ ENVIRONMENTS”** , CORROSION/88, PAPER NO. 186, (HOUSTON, TX: NACE INTERNATIONAL, 1988).

VIDEM, K., DUGSTAD, A. **“EFFECT OF FLOW RATE, PH, FE₂₊ CONCENTRATION AND STEEL QUALITY ON THE CO₂ CORROSION OF CARBON STEELS”**, CORROSION'87, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1987, PAPER NO. 42.

WAARD, C., LOTZ, U., DUGSTAD, A. **“INFLUENCE OF LIQUID FLOW VELOCITY ON CO₂ CORROSION: A SEMI-EMPIRICAL MODEL”**, CORROSION'95, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1995, PAPER NO. 128.

WAARD, C., MILLIAMS, D. **CORROSION**, 31 (1975): P.131

WALTER, G. **PROBLEMS ARISING IN THE DETERMINATION OF ACCURATE CORROSION RATES FROM POLARIZATION RESISTANCE MEASUREMENTS**.CORROSION SCIENCE, VOL. 17, PP. 983 TO 993, 1997.

WANG, S., GEORGE, K., NESIC, S. **“HIGH PRESSURE CO₂ CORROSION ELEKTROCHEMISTRY AND THE EFFECT OF ACETIC ACID”**, CORROSION'04, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 2004, PAPER NO. 375.

WOLYNEC, S. **“TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO”**, SÃO PAULO, EDUSP, 2003.

XIA, Z. , CHOU, K. C., SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **“PITTING CORROSION OF CARBON STEEL IN CO₂-CONTAINING NA₂CO₃ BRINE”**, CORROSION, VOL. 45, 1989, P.636.

ZHANG, R., GOPAL, M., JEPSON, W. P. **“DEVELOPMENT OF A MECHANISTIC MODEL FOR PREDICTING CORROSION RATE IN MULTIPHASE OIL/WATER FLOWS”**, CORROSION'97, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX, 1997, PAPER NO. 601.

**ANEXO A – CORRELAÇÃO ENTRE A TAXA DE CORROSÃO UNIFORME, A
VARIÇÃO DO PH E A VARIÇÃO DO FERRO TOTAL NOS ENSAIOS DO AÇO
ST 52-3**

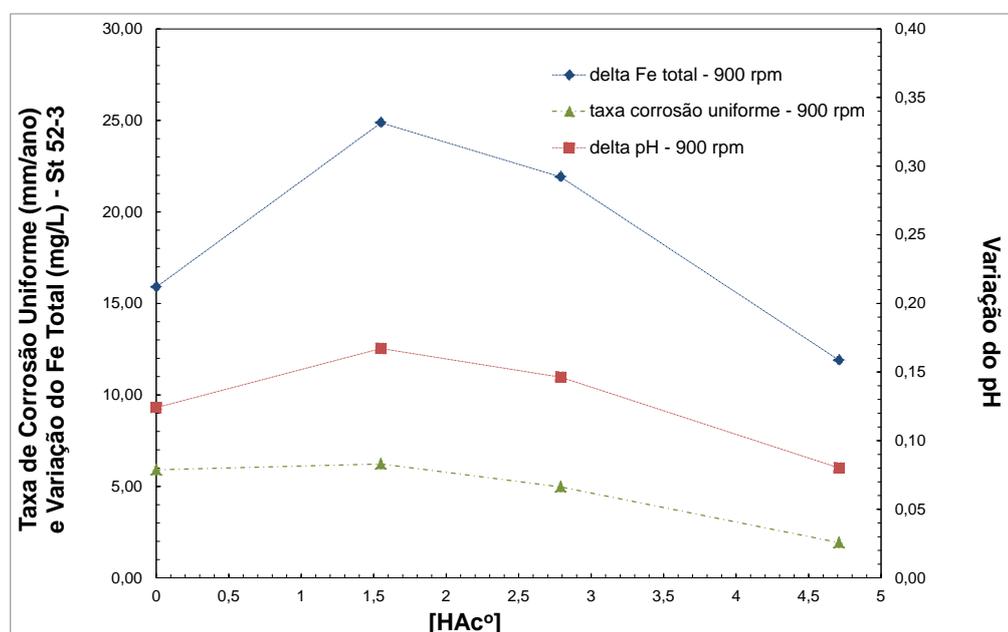


Figura A1 – Correlação entre a taxa de corrosão uniforme, a variação do pH e a variação do ferro total nos ensaios do aço St 52-3 à 900 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂.

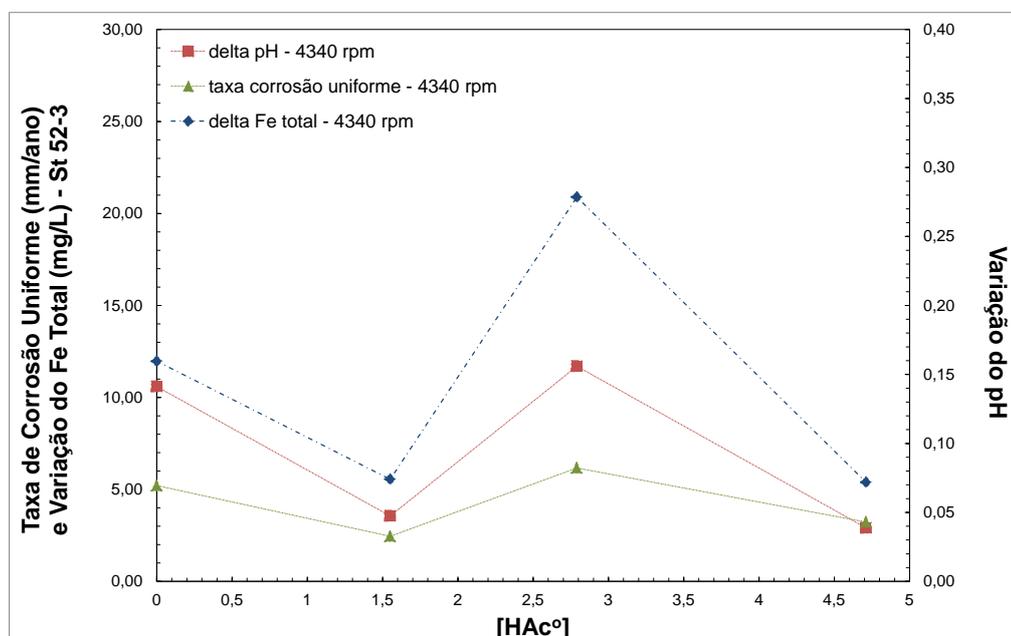


Figura A2 – Correlação entre a taxa de corrosão uniforme, a variação do pH e a variação do ferro total nos ensaios do aço St 52-3 à 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂.

ANEXO B – CORRELAÇÃO ENTRE A TAXA DE CORROSÃO UNIFORME, A VARIÇÃO DO PH E A VARIÇÃO DO FERRO TOTAL NOS ENSAIOS DO AÇO AISI 1045

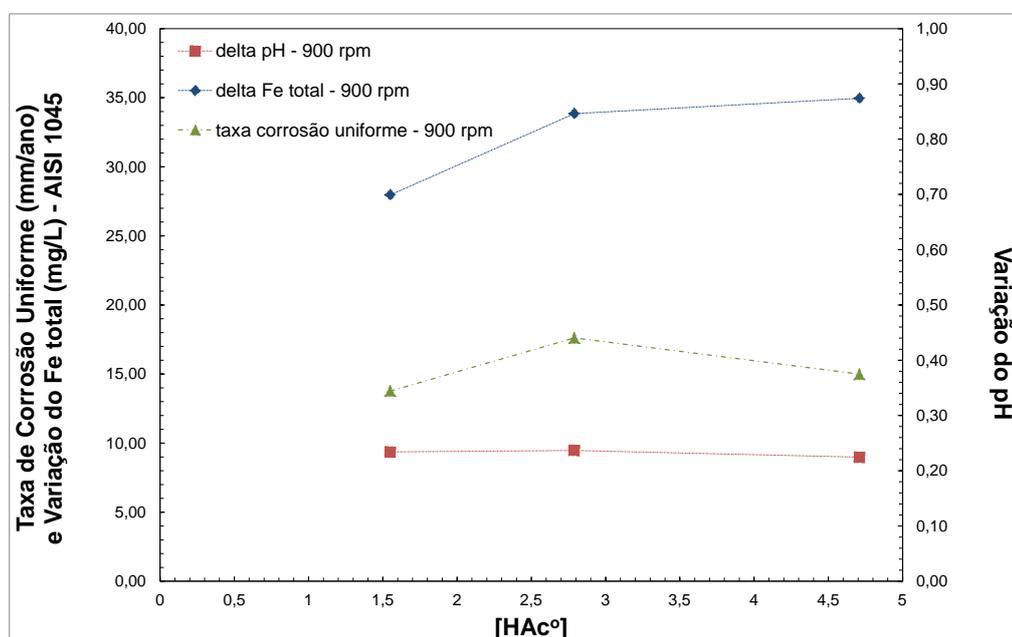


Figura B1 – Correlação entre a taxa de corrosão uniforme, a variação do pH e a variação do ferro total nos ensaios do aço AISI 1045 à 900 rpm em função da quantidade de HAc° . 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2 .

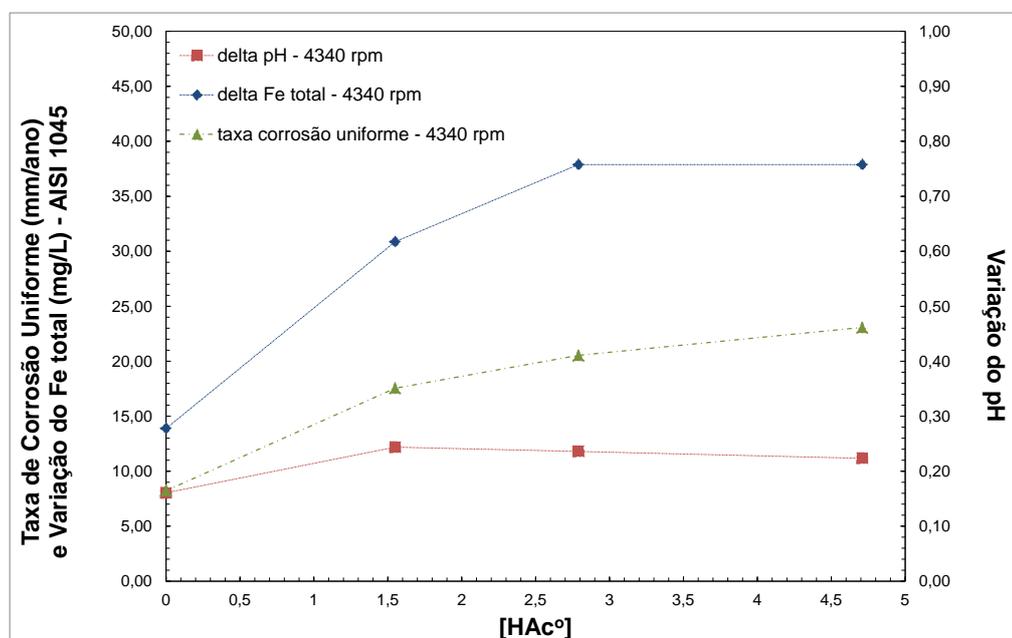


Figura B2 – Correlação entre a taxa de corrosão uniforme, a variação do pH e a variação do ferro total nos ensaios do aço AISI 1045 à 4340 rpm em função da quantidade de HAc° . 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO_2 .

ANEXO C – CORRELAÇÃO ENTRE O ECORR DO AÇO AISI 1018 OBTIDO NAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A TAXA DE CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO ST 52-3

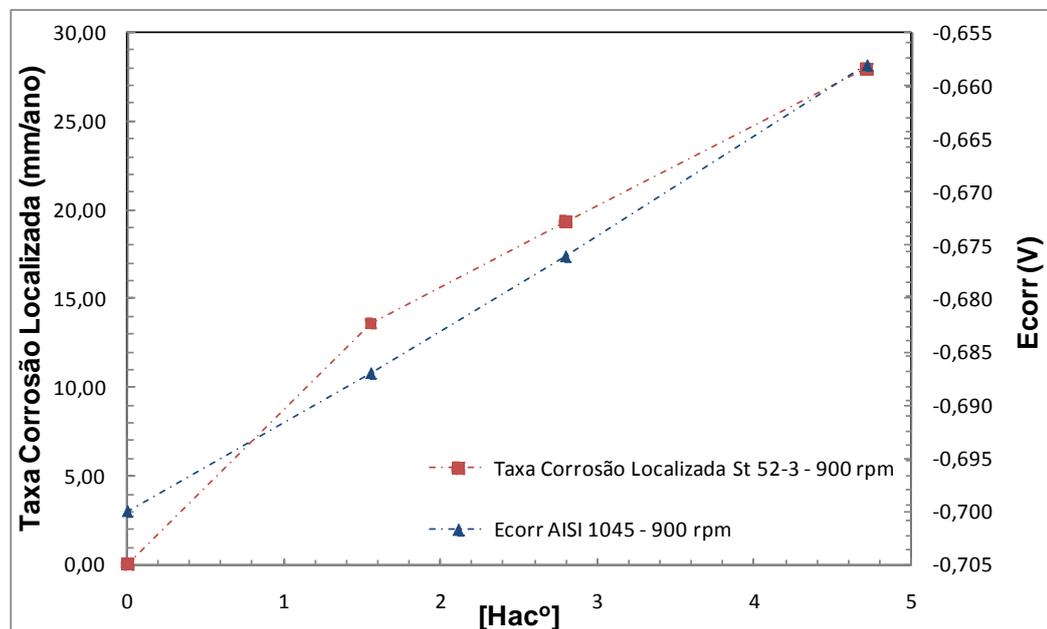


Figura C1 – Correlação entre a taxa de corrosão localizada do aço St 52-3 e o E_{CORR} do aço AISI 1018 à 900 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂.

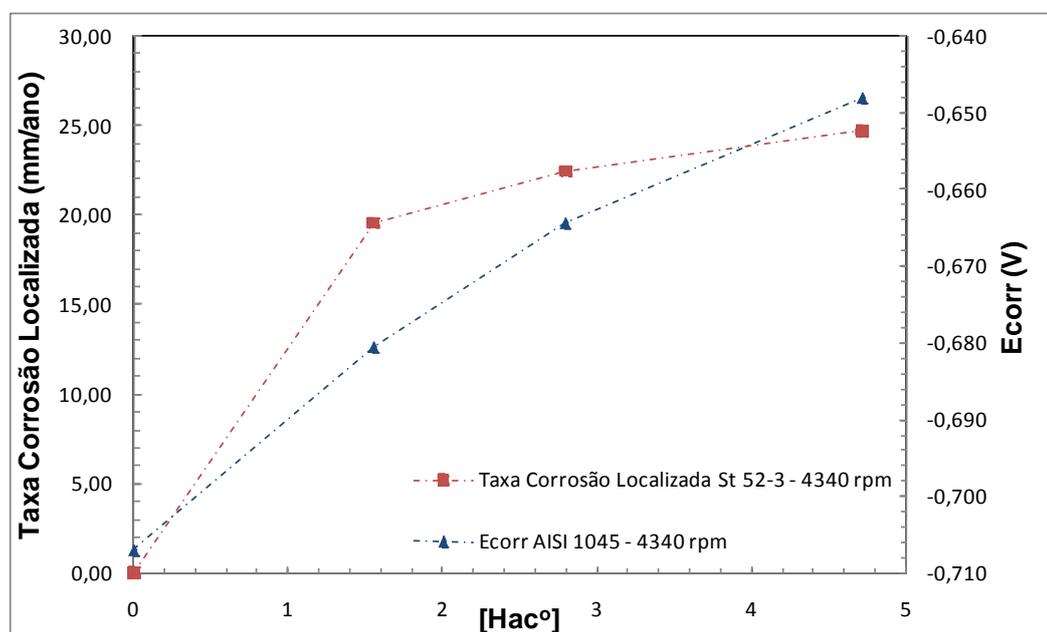


Figura C2 – Correlação entre a taxa de corrosão localizada do aço St 52-3 e o E_{CORR} do aço AISI 1018 à 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO₂.