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

WARLEN ALVES MONFARDINI

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO NA CORROSÃO POR CO₂DOS AÇOS CARBONO SAE 1020 E 1045

Vitória - ES 2015 WARLEN ALVES MONFARDINI

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO NA CORROSÃO POR CO₂DOS AÇOS CARBONO SAE 1020 E 1045

Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

Vitória - ES 2015

#### WARLEN ALVES MONFARDINI

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO NA CORROSÃO POR CO₂DOS AÇOS CARBONO SAE 1020 E 1045

Dissertação de mestrado apresentado na Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovado em 31 de março de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo Orientador UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcio Ferreira Martins Examinador interno UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cezar Henrique Manzini Rodrigues Examinador externo IFES – Instituto Federal do Espírito Santo

> VITÓRIA - ES 2015

# DEDICATÓRIA

A Deus, ao meu pai Gilmar Antonio Salles Monfardini, a minha mãe Luzia da Penha Alves Ferreira Monfardini, aos meus irmãos, a minha noiva Glaice Kelly da Silva Quirino, familiares e amigos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, pelo dom da vida.

A minha família por todo apoio, carinho e amor. Em especial aos meus mestres Gilmar e Luzia.

A minha amada noiva Glaice Kelly da Silva Quirino.

A todos meus familiares.

A todos meus amigos pelo apoio, paciência e carinho, em especial aos amigos do GASPE.

Ao meu estimado orientador Marcelo Camargo Severo de Macêdo, pelo incentivo e orientação.

Aos professores membros da banca examinadora por aceitarem prontamente o convite de serem avaliadores deste trabalho.

À secretária do PPGEM.

A todos os colegas e amigos do IFES (campus Aracruz), em especial à coordenadoria de mecânica.

A toda a equipe do TRICORRMAT.

#### RESUMO

A corrosão por CO<sub>2</sub> é relatada como um grande desafio em diversas indústrias, em especial em indústrias de exploração de óleo e gás. Nesta indústria, o CO<sub>2</sub> está presente em solução na forma gasosa e é hidratado formando o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ácido carbônico), este ácido apesar de ser um ácido fraco diminui consideravelmente o pH da solução e é um dos responsáveis pelo aumento da taxa de corrosão. Um outro fator que está sendo estudado há mais de 20 anos e contribui significativa na corrosão por CO<sub>2</sub>é a quantidade de ácido orgânico em solução, em especial o ácido acético (HAc), pois este é comumente encontrado junto à água de produção em concentrações de alguns mM. Levando em consideração a relevância tanto da presença do CO<sub>2</sub>, a concentração de HAc e o transporte de massa, esse trabalha visa avaliar tanto o efeito do fluxo quanto da concentração de HAc na corrosão por CO<sub>2</sub> dos aços SAE 1020 e 1045. Para possibilitar tal estudo, foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica através de um RDE em soluções com 3% de NaCl, saturadas com  $CO_2(1 \text{ atm})$  e pequenas quantidade de HAc (0, 300, 1000 e 2000 ppm). Através das curvas de polarização foi possível observar uma significativa influencia tanto da concentração de HAc quanto do fluxo nos parâmetros de corrosão analisados, como E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>, I<sub>Lim</sub>, b<sub>a</sub>, b<sub>c</sub> e R<sub>u</sub>. Evidenciando assim uma complexa interação das reações anódicas e catódicas no processo corrosivo quando em presença de HAc. Após cada ensaio de corrosão as superfícies das amostras foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV), sendo observada uma predominância de ataque localizado em praticamente todas as condições.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corrosão por CO<sub>2</sub>, corrosão acelerada pelo fluxo, ácido acético, disco rotatório, RPL, pite.

## ABSTRACT

The CO<sub>2</sub> corrosion is a big concern in many industries, in particular in the oil and gas exploration field. In this industry, the CO<sub>2</sub> is in gaseous form and it is hydrated forming H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(carbonic acid). This acid is a weak acid and it can decrease the pH value and increase the corrosion rate. Another factor that has been studied is the presence of acetic acid (HAc) which is present in small concentration (a few mM). Considering the relevance of concentration of acetic acid, presence of CO<sub>2</sub> and mass transport, this work aim evaluate the flow effect and acid acetic concentration on the CO<sub>2</sub> corrosion of low carbon steels (SAE 1020 and 1045). Were performed the potentiodynamic polarization by a RDE geometry in solution with 3 % NaCl, saturated by CO<sub>2</sub> (1 atm), and small concentration of HAc (0, 300, 1000, 2000 ppm). Through the polarization curves was possible to observe a significant influence of the flow and concentration of HAc on the corrosion parameters like E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>, I<sub>lim</sub>, b<sub>a</sub>, b<sub>c</sub> and R<sub>u</sub>. This behavior evidence a complex interaction between anodic and cathodic reactions on the corrosion process in presence of HAc. After each testing, the superficial surface was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Was observed pitting attack in practically all conditions.

**KEYWORDS:** CO<sub>2</sub> corrosion, flow accelerated corrosion, acetic acid, RDE, LPR, pitting

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção transversal de um tubo, mostrando a condensação de água a qual influencia no processo corrosivo [4]. .....19 Figura 2 - Ilustração das reações catódicas e anódicas de um sistema sofrendo corrosão por CO<sub>2</sub>. Condições pH=4, 20°C, Pco<sub>2</sub>=1 bar, 2 m/s [2].....21 Figura 3 - Corrente limite (i<sub>lim</sub>) para soluções com CO<sub>2</sub> e com HCI, usando um cilindro rotatório, pH=4 e 22°C [5].....22 Figura 4 - Comportamento da taxa de corrosão em um material que sofre passivação. Condições: pH 6,6, T=80°C, P<sub>CO2</sub>=0,54 bar e v= 1m/s[2]......26 Figura 5 - Morfologias e espessuras (vista frontal e transversal) de filmes superficiais na corrosão por CO<sub>2</sub>. Em a) sem ácido orgânico, b) 18 ppm de ácido acético, c) 90 ppm de ácido acético, d) 18 ppm de ácido fórmico. Condições: 240 horas de exposição, P<sub>CO2</sub>= 0,56 bar, pH 6,6 e T=80ºC [26].....27 Figura 6 - Taxa de corrosão do St-52 em função do pH e da velocidade de escoamento. P<sub>CO2</sub>=0,14M Pa T=80°C [29].....29 Figura 7 - Influencia da quantidade de oxigênio na taxa de corrosão. Aço carbono, 120 ppm de CO<sub>2</sub>, 170 ppm de sais (maioria NaCl), pH= 6,9, T=32°C [31].....30 Figura 8 - Representação esquemática do efeito relativo dos elementos micro-Figura 9 - Espessuras das camadas limites para areação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> uma tubulação Figura 10 - Curva de polarização do aço X-65 em solução de 3 % de NaCI + (A) 100 mM NaOAc e (B) 10 mM NaOAC; pH=4,9 T=333 K rotação de 100 rpm[10]......36 Figura 11 - Curvas de polarização do aço inoxidável 304 para diversas concentrações de HAc não dissociado; pH=4, T=25°C, solução com 3% de NaCl, RCE com 1000 rpm, desaerado com N<sub>2</sub>[42].....37 Figura 12 - Efeito do HAc e temperatura na corrosão do aço X-65, saturado com CO<sub>2</sub>, pH=4 e 1000 rpm. A barra de erro representa os valores máximos e mínimos Figura 13 - Curvas de polarização do aço P 110 em uma solução contendo 3,5% de 

Figura 14 - Influencia da concentração de HAc na taxa de corrosão e na penetração por pite de uma solução com 0,3% de NaCl, saturada com  $CO_2(1 \text{ bar})$  a 25°C [45].40 Figura 15 - Influência da concentração de HAc na taxa de corrosão do aço X-65, em uma solução com NaCl saturada com CO<sub>2</sub>, pH=4, T=22°C e 100 rpm [27].....41 Figura 16 - Varredura anódica do aço X-65 de 0-5000 ppm de HAc em solução saturada com CO<sub>2</sub>, pH = 4, 1000 rpm e T=22°C [27].....42 Figura 17 - Varredura catódica do aço X-65 de 0-5000 ppm de HAc em solução saturada com CO<sub>2</sub>, pH = 4, 1000 rpm e T=22°C [27].....42 Figura 18 - Curvas de polarizações do aço X-65, de 500-4000 rpm, em solução saturada com CO<sub>2</sub>, pH = 4, 100 ppm de HAc e T=22°C [27]......43 Figura 19 - Taxa de corrosão em função da concentração de HAc em uma solução de 0,2 M de NaClO<sub>4</sub>. pH=4, 1 bar CO<sub>2</sub>, 4000 rpm, T=22 °C [7].....44 Figura 20 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCI - 40°C - 1,0 bar CO<sub>2</sub>(47)......45 Figura 21- 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 NaCI -Figura 22 - Comparação entre o modelo testado por Nesic e colaboradores e os dados experimentais para as condições com e sem CO<sub>2</sub>, sem adição de Hac [6]....50 Figura 23 - Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de  $CO_2$ , com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 10 ppm de HAc e rotação de 1000 rpm [8]. .....52 Figura 24- Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de CO<sub>2</sub>, com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 100 ppm de HAc e rotação de 1000 rpm [8]. .....53 Figura 25- Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de CO<sub>2</sub>, com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 100 ppm de HAc e rotação de 4000 rpm [8]. .....53 Figura 26 - Eletrodos rotatórios mais comuns: a) arame, b) disco, c) cilindro, d) Figura 27 - Gráfico de Levich para a evolução do hidrogênio em solução saturada com CO<sub>2</sub> e (0,5m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [53].....57

Figura 28 - Variação com o tempo do potencial de circuito aberto (E\*) e da fração de área anodicamente ativa (fa) com o tempo, de um corpo de prova de aço imerso em com 4% de NaCl [55]. .....60 Figura 29 - Curva de polarização exibindo as reações anódicas e catódicas, bem como o potencial de corrosão e a corrente de corrosão [59]. .....61 Figura 31- Corpos de provas em detalhe.....65 Figura 32 - Visão geral do potenciostato com a célula eletroquímica em operação..66 Figura 33 - Célula eletroquímica montada, com a configuração de três eletrodos....67 Figura 35 - Medidor de oxigênio dissolvido modelo HI9146......69 Figura 37 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), laboratório de caracterização de superfície da UFES.....72 Figura 38 a) Micrografia ótica do SAE 1020 (100 X); b) Micrografia ótica do SAE 1020 (500 X). Ataque com soluções de 4% de Picral +2% de Nital por 15 segundos. Figura 39 a) Micrografia ótica do SAE 1045 (100 X); b) Micrografia ótica do SAE 1045 (500 X). Ataque com soluções de 4% de Picral +2% de Nital por 15 segundos. Figura 40 - Variação de oxigênio dissolvido antes e após a saturação de CO<sub>2</sub>......76 Figura 41 - Exemplo típico da evolução do OCP ao longo de 60 minutos (SAE 1020, Figura 43 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações para o aço SAE 1020. Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>......79 Figura 44 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações para o aço SAE 1045. Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>.....80 Figura 45 – Variação da corrente limite de difusão com a velocidade de rotação para os aços SAE 1020 e 1045. Solução saturada com CO<sub>2</sub> com 3% de NaCl......81 Figura 46 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 300 ppm de HAc com a liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.  Figura 47 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 1000 ppm de HAc com a liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.

S3 Figura 48 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 2000 ppm de HAc com a liga SAE 1020......83 Figura 49 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e0 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045......85 Figura 50 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e 900 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.....86 Figura 51 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e 900 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045...86

Figura 53 - Curvas catódicas do SAE 1020 para diversas rotações. a) 0 ppm e b) Figura 54 - Queda ohmica calculada por regressão não linear para diversas concentrações e velocidades......90 Figura 55 - Valores de declives de Tafel anódico obtidos das curvas de polarização, corrigidos por regressão linear......91 Figura 56 - Potencial de corrosão do aço SAE 1020 para diversas concentrações de HAc e diversas rotações......91 Figura 57 - Potencial de corrosão do aço SAE 1045 para diversas concentrações de HAc e diversas rotações......92 Figura 58 - Valores de Icorr calculadas por extrapolação de Tafel, utilizando os valores de Ba corrigidos por regressão não linear para o SAE 1020. \*Condições com 0 ppm de HAc, 900 rpm e 4000 rpm foram obtidas conforme valores de corrente Figura 59 – Valores de corrosão calculados segundo o método de RPL, para diversas concentrações de HAc e rotação para o SAE 1020......94

Figura 60 - Valores de corrosão calculados segundo o método de RPL, para diversas concentrações de HAc e rotação para o SAE 1045......95

Figura 61 - Microscopia ótica do aço SAE 1020 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 1000 ppm de HAc e 0 rpm (aumento de Figura 62- Microscopia ótica do aço SAE 1045 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 0 ppm de HAc e 900 rpm (aumento de Figura 63- Microscopia eletrônica de varreduta do aço SAE 1045 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 0 ppm de HAc e 0 Figura 64- Microscopia eletrônica de varreduta do aço SAE 1020 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 300 ppm de HAc e Figura 65 - Densidade de pite da liga SAE 1020, obtida conforme a norma ASTM Figura 66 - Densidade de pite da liga SAE 1045, obtida conforme a norma ASTM 

# LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 - Espécies tipicamente encontradas no campo de exploração de    | petróleo |
|--|----------|
| [2]  | 25       |
| Tabela 2 - Condições resumidas dos ensaios                               | 70       |
| Tabela 3 - Caracterização preliminar do aço SAE 1020 e 1045              | 75       |
| Tabela 4 - Variação de pH antes e depois da saturação e antes e depois d | a adição |
| de HAc   | 76       |
| Tabela 5 - Dados obtidos através da equação de Levich                    | 81       |

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\delta_d$  espessura da camada limite de difusão
- $\delta_r$  espessura da camada limite de reação
- $\eta_a$  Sobretensão anódica
- $\eta_c$  Sobretensão catódica
- $\tau_s$  tensão de cisalhamento na superfície
- Ac<sup>-</sup>-acetato
- AISI American Iron and Steel Institute
- ANP- Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
- ba Declive de Tafel anódico
- bc Declive de Tafel catódico
- CE Counter Electrode
- D Coeficiente de difusão
- DRX- Difração de raios X
- E<sub>corr</sub>– Potencial de corrosão
- EDS Espectroscopia de dispersão de energia
- EIS- Electrochemical impedance spectroscopy
- F Constante de Faraday
- FAC Flow accelerated corrosion
- FILC-flow induced localized corrosion
- HAc Ácido acético
- icorr corrente de corrosão
- iLim Densidade de corrente limite difusional
- Km coeficiente de transporte de massa
- LPR Linear Polarization Resistance
- MEV- Microscopia eletrônica de varredura
- OCP open loop Potential
- OD- oxigênio dissolvido
- P<sub>CO2</sub> Pressão parcial de CO2
- P<sub>H2</sub> Pressão parcial do Hidrogênio
- ppm- partes por milhão
- RCE Rotating Cylinder Electrode

- RDE Rotating Disk Electrode
- Re Número de Reynolds
- RE Reference Electrode
- RPL Resistência a polarização linear
- Ru Resistência da queda ôhmica não compensada
- SAE Society Automotive Engineers
- Sc Número de Schmidt
- Sh Número de Sherwood;
- TLC Top of Line Corrosion
- WE Working Electrode

# SUMÁRIO

| 1. INTRODUÇÃO   | 16    |
|---|-------|
| 2. OBJETIVOS  | 17    |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                | 18    |
| 3.1 ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO                           | 18    |
| 3.2 REAÇÕES ANÓDICAS DA CORROSÃO POR CO2                | 19    |
| 3.3 REAÇÕES CATÓDICAS DA CORROSÃO POR CO2               | 20    |
| 3.4 PRINCIPAIS TIPOS DE CORROSÃO POR CO <sub>2</sub>    | 23    |
| 3.5 FATORES IMPORTANTES NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> | 24    |
| 3.5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA                        | 25    |
| 3.5.2 CAMADAS SUPERFICIAIS                              | 26    |
| 3.5.3 TEMPERATURA                                       | 28    |
| 3.5.4 PH 28   |       |
| 3.5.5 PRESSÃO PARCIAL DE CO2                            | 29    |
| 3.5.6 OXIGÊNIO DISSOLVIDO                               | 30    |
| 3.5.7 MATERIAL E MICROESTRUTURA                         | 31    |
| 3.5.8 FLUXO (ESCOAMENTO)                                | 32    |
| 3.5.9 ÁCIDOS ORGÂNICOS                                  | 34    |
| 3.5.10 OUTROS PARÂMETROS                                | 34    |
| 3.6 EFEITO DO ÁCIDO ACÉTICO (HAC)                       | 34    |
| 3.6.1 TAXA DE CORROSÃO X CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO  |       |
| 3.7 MODELOS ELETROQUPIMICOS PARA A CORROSÃO POR CO2     | 46    |
| 3.7.1 REDUÇÃO DO H <sup>+</sup>                         | 46    |
| 3.7.2 REDUÇÃO DO $H_2CO_3$                              | 48    |
| 3.7.3 REDUÇÃO DA ÁGUA ( $H_2O$ )                        | 48    |
| 3.7.4 REDUÇÃO DO OXIGÊNIO (O <sub>2</sub> )             | 49    |
| 3.7.5 DISSOLUÇÃO DO FERRO                               | 50    |
| 3.7.6 CORRENTE LIMITE DEVIDO A REDUÇÃO DO HAC           | 51    |
| 3.8 TRANSPORTE DE MASSA E CORROSÃO ACELERADA PELO FLUXO | 54    |
| 3.8.1 MECANISMOS  | 54    |
| 3.8.2 PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA ESTUDO DA CORROSÃO ACELI | ERADA |
| PELO FLUXO  | 55    |

| 3.8.3 ELETRODOS ROTATÓRIOS                      | 55                 |
|---|--------------------|
| 3.9 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS                     | 58                 |
| 3.9.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)        | 59                 |
| 3.9.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO                     | 60                 |
| 3.9.3 RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)    | 61                 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS                          | 64                 |
| 4.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS    | DE CORROSÃO64      |
| 4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO                         | 65                 |
| 4.2.1 ELETRODOS                                 | 66                 |
| 4.2.2 SOLUÇÕES                                  | 68                 |
| 4.2.3 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA              | 69                 |
| 4.2.4 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS    | 70                 |
| 4.4 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL                   | 71                 |
| 4.4.1 MICROSCOPIA ÓTICA                         | 71                 |
| 4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | )72                |
| 4.4.3 DENSIDADE DE PITES                        | 72                 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO                       | 74                 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS                 | 74                 |
| 5.2 SATURAÇÃO DA SOLUÇÃO                        | 75                 |
| 5.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO                       | 79                 |
| 5.4.1 INFLUÊNCIA DO FLUXO                       | 79                 |
| 5.4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HAC         | 85                 |
| 5.5 POTENCIAL DE CORROSÃO (E <sub>CORR</sub> )  | 91                 |
| 5.6 CORRENTE DE CORROSÃO (I <sub>CORR</sub> )   | 93                 |
| 5.7 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA  | A DE VARREDURA .97 |
| 6. CONCLUSÃO                                    | 102                |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS             | 103                |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                      | 104                |
| APÊNDICE – A                                    | 107                |
| APÊNDICE – B                                    |                    |

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão por CO<sub>2</sub> é atualmente um dos tipos de corrosão que mais desperta a atenção de pesquisadores envolvidos na exploração de óleo e gás (cerca de 25 % dos incidentes na exploração de petróleo estão relacionados com à corrosão, além de 11 % no aumento dos custos com exploração).Desta forma, há mais de duas décadas muitos pesquisadores estudam os mecanismos envolvidos na corrosão por CO<sub>2</sub> através de pesquisas financiadas por agências de petróleo no mundo inteiro. No Brasil tanto a Petrobras quanto a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) possuem diversos programas em parcerias com os centros tecnológicos, universidades e institutos federais que incentivam as pesquisas nesta área.

Muitos trabalhos publicados desde o início do estudo da corrosão por CO<sub>2</sub> até os dias atuais relatam grandes variações nas taxas de corrosão. Além disto, são observados em diversos trabalhos comportamentos contraditórios, que comprovam que existem mecanismos complexos atuando no processo corrosivo, fazendo-se necessário o estudo de diversas variáveis tais como: presença de filmes superficiais, partículas duras presentes no escoamento, efeito do fluxo e presença de ácidos orgânicos [1 e 2], para compreender melhor o comportamento da corrosão por CO<sub>2</sub>.

Em relação aos ácidos orgânicos, a presença destes é muito comum em campo, em especial o ácido acético (HAc). A presença do HAc pode influenciar na corrosão conforme uma série de possíveis interações relatadas na literatura, desde o aumento das reações catódicas até a inibição das reações anódicas, incluindo a possibilidade do HAc afetar na propriedades de filmes superficiais. Esta diversidade de possibilidades da interação do HAc justifica o grande número de resultados contraditórios na literatura. Entretanto até os dias atuais muitos questionamentos ainda carecem de respostas.

Levando em consideração a importância do HAc e do transporte de massa, este trabalho visa avaliar tanto o efeito da concentração de HAc quanto a velocidade de rotação de um RDE na corrosão por CO<sub>2</sub> de ligas tipicamente utilizadas em tubulações e equipamentos industriais.

## 2. OBJETIVOS

- Avaliar o efeito do fluxo na corrosão por CO<sub>2</sub> nos aços SAE 1020 e 1045.
- Avaliar o efeito da concentração de HAc na corrosão por CO<sub>2</sub> nos aços SAE 1020 e 1045.
- Quantificar as densidades de pites observadas nas condições estudadas.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada toda fundamentação teórica necessária para a discussão dos resultados obtidos neste trabalho, revisando assim os conceitos fundamentais da corrosão por CO<sub>2</sub>, bem como o efeito da concentração do ácido acético (HAc), transporte de massa (efeito do fluxo), temperatura, pH e etc. Além disto, serão apresentados alguns dos principais modelos utilizados comumente para a predição da corrosão por CO<sub>2</sub> e as principais técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho para obter os parâmetros de corrosão como o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).

### 3.1 ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO

O mecanismo da corrosão do aço carbono em ambientes contendo CO<sub>2</sub>foi estudado e debatido por décadas. Centenas de artigos relacionados à corrosão por CO<sub>2</sub> foram publicados e uma grande variedade de taxas de corrosão e mecanismos foram citados [1].

O processo eletroquímico da corrosão aquosa do aço carbono por CO<sub>2</sub> envolve a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica do hidrogênio, conforme a seguinte reação geral [2].

$$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2 \tag{1}$$

A corrosão por  $CO_2$  envolve diversos mecanismos complexos, podendo haver formação de filmes superficiais, como são os casos do  $Fe_3O_4$  (óxido de ferro)e/ou  $FeCO_3$  (carbonato de ferro) [2]. O surgimento e as propriedades dos filmes dependem de diversos fatores ambientais, em especial da temperatura e do pH.

O estudo da corrosão por  $CO_2$  é de interesse prático, pois a mesma tem uma substancial importância econômica na indústria de produção e transporte de óleo e gás [3]. Tal corrosão é geralmente observada na fase líquida no fundo de tubulações de aços, entretanto esta pode também ser observada no topo de tubulações, sendo chamada comumente de *top of line corrosion (TLC)* [4]. A TLC é um típico caso de

corrosão por CO<sub>2</sub>, entretanto esta denominação é comumente utilizada quando há presença de HAc em solução. Geralmente a taxa de corrosão no topo da tubulação é superior a do fundo devido aos inibidores ficarem concentrados na fase líquida, não alcançando o topo da mesma. A figura 1 ilustra as regiões características presentes na corrosão por CO<sub>2</sub>, enfatizando a região onde ocorre a TLC.



Figura 1 - Seção transversal de um tubo, mostrando a condensação de água a qual influencia no processo corrosivo [4].

Quando dissolvido em água, o  $CO_2$  é hidratado e forma o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) conforme a reação abaixo [1, 2 e 5].

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{2}$$

Este ácido formado é um ácido fraco, entretanto ele é o responsável pelo aumento da corrosão em soluções aquosas com  $CO_2$  [5]. Existem diversos trabalhos de campo e em laboratórios que estudam o comportamento eletroquímico da corrosão por  $CO_2$ , entretanto não há uma completa compreensão do efeito do  $CO_2$  na corrosão de aços em meios aquosos, dentre esses trabalhos podemos citar os trabalhos de revisão [1 e 2].

#### 3.2 REAÇÕES ANÓDICAS DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

A principal reação de dissolução anódica do ferro em soluções ácidas é:

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{3}$$

As medidas de declives de Tafel da reação anódica (ba) geralmente estão entre os valores de 30 a 50 mV/dec [2,6,7,8 e 9]. Entretanto alguns outros trabalhos encontraram valores diferentes a este, como 60 mV/dec [10 e 11] e 28 mV/dec [12]. Alguns trabalhos relataram que o valor de ba se modifica com a adição de HAc[12], entretanto há caso que não foi observado alterações significativas nos valores de ba com a adição de HAc [13]. As supostas alterações nos declives de Tafel comprovam que o CO<sub>2</sub> pode afetar a dissolução do ferro [14]. Além disto, é importante ressaltar que o valor de ba na corrosão por CO<sub>2</sub> depende de diversos fatores, como pH, temperatura e presença de filmes superficiais. A revisão feita por Nesic [2] cita diversos trabalhos que exemplificam diversos mecanismos para a dissolução do ferro em soluções com CO<sub>2</sub>.

Em um trabalho mais recente, Nesic e colaboradores [15] relataram que a presença de CO<sub>2</sub> proporciona um mecanismo onde o CO<sub>2</sub> age como um ligante, catalisando a dissolução do ferro. Este mecanismo é apresentado abaixo e é válido desde que o  $H_2CO_3$  e o CO<sub>2</sub> sejam as únicas espécies carbônicas em solução. Pode ser observado que o ligante Fe<sub>L</sub> fica adsorvido à superfície metálica e é formado por uma reação de múltiplas etapas, conforme ilustrado abaixo.

$$Fe + CO_{2} \leftrightarrow Fe_{L}$$

$$Fe_{L} + H_{2}O \leftrightarrow Fe_{L}OH_{ad} + H^{+} + e^{-}$$

$$Fe_{L}OH_{ad} \rightarrow Fe_{L}OH_{ad}^{+} + e^{-}$$

$$Fe_{L}OH_{ad}^{+} + H_{2}O \leftrightarrow Fe_{L}(OH)_{2ad} + H^{+}$$

$$Fe_{L}(OH)_{2ad} \leftrightarrow Fe_{L}(OH)_{2sol}$$

$$Fe_{L}(OH)_{2sol} + 2H^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_{2} + 2H_{2}O$$
(4)

#### 3.3 REAÇÕES CATÓDICAS DA CORROSÃO POR CO2

A presença de CO<sub>2</sub> aumenta a taxa de corrosão devido ao aumento da taxa de evolução do hidrogênio. Em ácidos fortes onde o hidrogênio é completamente dissociado, a taxa de reação é controlada por transporte de massa. Entretanto, em

pH> 4 a presença do  $H_2CO_3$  é mais significativa do que a presença do íon  $H^+[2]$ . Até os dias atuais, há divergências a respeito da redução do  $H_2CO_3$ , muitos autores assumem que há uma redução direta deste ácido [16], já outros assumem que há 2 reações independentes, e a reação catódica total é a soma destas[17].

A reação abaixo ilustra a possível redução direta do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$$H_2CO_3 + e^- \to \frac{1}{2}H_2 + HCO_3^-$$
 (5)

A outra possibilidade de redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é expressa abaixo.

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{6}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{7}$$

$$H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 \tag{8}$$

A figura 2 ilustra a redução do  $H^+$  e do  $H_2CO_3$ , juntamente com a dissolução do ferro, em uma solução saturada com  $CO_2$  (1 bar) e pH=4. Apesar de existirem modelos para analisar separadamente as reduções do  $H^+$  e do  $H_2CO_3$ , experimentalmente é quase que impossível observar estas reações separadamente.



Figura 2 - Ilustração das reações catódicas e anódicas de um sistema sofrendo corrosão por CO<sub>2</sub>. Condições pH=4, 20°C, Pco<sub>2</sub>=1 bar, 2 m/s [2].

Pode ser observado na figura 2, que há uma densidade de corrente limite, tanto para a redução do íon  $H^+$  quanto para a redução do  $H_2CO_3$ , estas densidades de correntes limites resultam em uma densidade de corrente limite da reação catódica total. A densidade de corrente limite da redução do  $H_2CO_3$ é independente do transporte de massa (não varia com a rotação do eletrodo), ou seja, a redução do  $H_2CO_3$  é controlado pela hidratação do  $CO_2$  dissolvido em solução [2 e 5]. Os primeiros a observarem que há um lento processo de hidratação do  $CO_2$  foram Schmitt e Rothman[18].

Nesic e colaboradores [5] observaram a predominância de um "gap" entre as densidades de corrente limite de soluções saturadas com CO<sub>2</sub> e desaeradas com gás inerte, estando ambas com mesmo pH (figura 3). Nota-se que em ambos os casos há um aumento da densidade de corrente limite ( $i_{Lim}$ ) proporcional a velocidade, além disto, pode-se notar que há uma diferença substancial e praticamente constante entre as densidades de corrente limite das soluções com e sem saturação de CO<sub>2</sub>. O aumento proporcional da corrente limite ocorre devido ao aumento da difusão do íon H<sup>+</sup> em ambas as soluções. Já a presença do gap constante entre as  $i_{lim}$ , ocorre devido á uma reação extra presente na solução saturadas com CO<sub>2</sub>(redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), como a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é praticamente independente do processo difusional, o tamanho do gap permanece constante.



Figura 3 - Corrente limite (i<sub>lim</sub>) para soluções com CO<sub>2</sub> e com HCl, usando um cilindro rotatório, pH=4 e 22°C [5].

No mesmo trabalho Nesic e colaboradores[5] mostraram que a espessura da camada limite de reação (química) é dependente do fluxo, e em certas condições a espessura da camada limite de difusão se torna muito semelhante à camada limite de reação, quando isto ocorre o processo difusional se torna importante para a reação.

Em pH> 5, baixas pressões de CO<sub>2</sub> e baixos potenciais, ocorre a direta evolução do hidrogênio da água, e isto pode se tornar um fator importante na corrosão [2]. Por fim, em pH muito elevado (>7) a redução direta do bicarbonato pode também tornar se um fator importante.

Um dos maiores problemas na predição da corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>) para sistemas com CO<sub>2</sub>, é que dificilmente observa se uma região puramente linear (que obedece a equação de Tafel) em potenciais próximos ao potencial de corrosão [5]. Desta forma, o uso de diversas técnicas para estimar a corrente de corrosão é restrito.

### 3.4 PRINCIPAIS TIPOS DE CORROSÃO POR CO2

A corrosão por CO<sub>2</sub> pode se manifestar de diversas formas na indústria de óleo e gás, sendo que há 4 tipos de corrosão que são as mais comuns de serem observadas [4].

- Corrosão por pite (pitting corrosion);
- Corrosão tipo mesa (mesa attack);
- Corrosão acelerada pelo fluxo (flow induced corrosion);
- Corrosão generalizada (general uniform corrosion).

A corrosão por pite ou corrosão localizada é um fenômeno estocástico de difícil predição, que ocorre em pequenas áreas localizadas na superfície metálica [19]. É típica principalmente em situações com baixa velocidade de escoamento e ligas com filmes superficiais.

O ataque tipo mesa também trata se de um fenômeno estocástico. Tal ataque é bem semelhante ao ataque por pites, entretanto este ocorre á altas velocidades de

escoamento e causa dissolução do ferro sob o filme de corrosão. Este ataque ocorre localmente onde há falhas no filme, e posteriormente o ataque segue até romper o filme, após o rompimento do filme a corrosão continua de modo mais severo [4].

A corrosão acelerada pelo fluxo engloba vários mecanismos de um vasto espectro de mecanismos, onde os efeitos mecânicos oriundos do fluxo agem sinergicamente aos efeitos químicos oriundos da corrosão pura. Existem diversos trabalhos publicados que propõe mecanismos e espectros da corrosão-erosão, dentre estes se destaca o trabalho publicado por Poulson [20].

A corrosão generalizada é o tipo de corrosão mais comum de corrosão na indústria de modo geral. Existem inúmeros trabalhos publicados que avaliam este tipo de corrosão, além disto, este é o tipo de corrosão de mais fácil predição [1 e 19].

O tipo de corrosão predominante depende de diversos fatores como: o meio, material e condições ambientais.

Além destes tipos de corrosão, em determinados casos podem ocorrer outros tipos de corrosão como corrosão sob tensão, corrosão em torno do cordão de solda e até mesmo corrosão localizada acelerada pelo fluxo (FILC-flow induced localized corrosion) [21].

### 3.5 FATORES IMPORTANTES NA CORROSÃO POR CO2

A corrosão por  $CO_2$  na indústria de petróleo e gás é influenciada por diversos fatores. Além do  $CO_2$ , muitas vezes há presenças de outros gases dissolvidos como o  $H_2S$  (ácido sulfídrico) que desencadeia diversos outros tipos de corrosão. Na prática dificilmente se encontra soluções com apenas um tipo de gás dissolvido. Um típico exemplo é a água de formação que é transportada junto ao petróleo cru durante a produção de petróleo, tal água contém diversos gases dissolvidos e ácidos orgânicos (em especial o HAc) [2].

Segundo Schmitt e Horstemeier [21], além da presença de gases dissolvidos e ácidos orgânicos, outros fatores podem influenciar na corrosão por CO<sub>2</sub>. Esses fatores podem ser divididos em três grupos: fatores relacionados à interface do material com a solução (temperatura, escoamento, condensação e presença de

filmes), fatores relacionados ao material (composição da liga, microestrutura e tratamento térmico) e fatores relacionados ao meio (pH, pressão parcial de CO<sub>2</sub>, composição química da solução e presença de oxigênio dissolvido). Estes fatores são citados em outros trabalhos de revisão publicados nesta área [2].

### 3.5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA

A composição química da água é certamente um dos fatores mais complexos, e que mais pode influenciar no comportamento da corrosão por CO<sub>2</sub>. As espécies encontradas na água podem ser as mais simples possíveis, ou as mais complexas, apresentando um comportamento não ideal na maioria dos casos. Um exemplo típico de complexidade é o caso da água de formação citado acima. A água de formação muitas vezes escoa em um regime multifásico e possui concentrações de sais dissolvidos acima de 10% em peso [2]. A tabela 1 cita as espécies tipicamente encontradas nos fluidos em campo de exploração de petróleo.

| Espécies                             | Nome                          |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| <i>CO</i> <sub>2</sub>               | Dióxido de carbono dissolvido |
| $H_2CO_3$                            | Ácido carbônico               |
| $HCO_3^-$                            | Íon bicarbonato               |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>        | Íon carbonato                 |
| $H^+$                                | Íon hidrogênio                |
| ОН⁻                                  | Íon hidróxido                 |
| $Fe^{2+}$                            | Íon de ferro                  |
| Cl⁻                                  | Íon cloreto                   |
| $Na^+$                               | Íon de sódio                  |
| $K^+$                                | Potássio                      |
| <i>Ca</i> <sup>2+</sup>              | Íon de cálcio                 |
| $Mg^{2+}$                            | Íon de magnésio               |
| Ba <sup>2+</sup> Íon de bário        |                               |
| <i>Sr</i> <sup>2+</sup>              | Íon de estrôncio              |
| CH <sub>3</sub> COOH (HAc)           | Ácido acético                 |
| $CH_3COO^-(Ac^-)$                    | Íon acetato                   |
| HSO <sub>4</sub>                     | Íon bissulfato                |
| <i>SO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Íon sulfato                   |

Tabela 1 - Espécies tipicamente encontradas no campo de exploração de petróleo [2].

Como pode ser observado na tabela 1, podem coexistir diversas espécies diferentes nas soluções típicas. Muitas vezes estas espécies influenciam na formação de filmes através da precipitação de sais como FeCO<sub>3</sub>e CaCO<sub>3</sub> (carbonato de cálcio). Uma pré-condição para estudar tais meios é conhecer quais são as possíveis espécies presentes em solução e como elas podem afetar o comportamento da corrosão.

#### **3.5.2 CAMADAS SUPERFICIAIS**

Quando a solubilidade de um sal é atingida, o mesmo começa a se precipitar e pode formar um filme superficial. O filme mais comum na corrosão por  $CO_2$  é o FeCO<sub>3</sub>, formado a partir da seguinte reação.

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \to FeCO_3 \tag{9}$$

Além do FeCO<sub>3</sub>, outros filmes podem ser formados, dependendo principalmente da composição química da água, pH e temperatura. Na maioria dos casos a presença de um filme superficial conduz a redução da taxa de corrosão, devido aos seguintes fatores: (i) surgimento de uma barreira difusiva para as espécies envolvidas no processo corrosivo, (ii) inibição (proteção) da superfície metálica [2, 21]. A figura 4 ilustra o comportamento da taxa de corrosão medida por resistência a polarização linear (RPL) de um metal que se passiva após 6 horas, a linha preta representa a predição feita por um modelo desenvolvido por Nesic e Lee [23].



Figura 4 - Comportamento da taxa de corrosão em um material que sofre passivação. Condições: pH 6,6, T=80°C, P<sub>CO2</sub>=0,54 bar e v= 1m/s[2].

Fajardo e colaboradores [26] publicaram um trabalho estudando o efeito de diversos ácidos orgânicos na corrosão por CO<sub>2</sub>. A figura 5 ilustra de maneira resumida a morfologia e espessura dos filmes formados para diversas condições estudadas neste trabalho (inclusive a adição de HAc). É observado que a formação de filme tem relação direta com a quantidade de ácido em solução.



Figura 5 - Morfologias e espessuras (vista frontal e transversal) de filmes superficiais na corrosão por CO<sub>2</sub>. Em a) sem ácido orgânico, b) 18 ppm de ácido acético, c) 90 ppm de ácido acético, d) 18 ppm de ácido fórmico. Condições: 240 horas de exposição, P<sub>CO2</sub>= 0,56 bar, pH 6,6 e T=80°C [26].

Nem sempre a formação de um filme garante que haverá uma reduzida taxa de corrosão. Para que haver uma boa proteção, o filme deve ser bem aderido à superfície metálica, denso e uniforme, caso haja falhas no filme certamente haverá a presença de corrosão localizada [21]. A aderência de filmes a superfícies depende de diversos fatores ambientais e também da microestrutura do metal. Neste contexto nota se que em uma estrutura ferrita/perlita a presença de carbetos age como uma ancoragem do filme ao substrato [24]. Além disto, em alguns casos o filme de FeCO<sub>3</sub> pode se precipitar por meio de outros materiais e filmes como o Fe<sub>3</sub>C [25].

#### 3.5.3 TEMPERATURA

A temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão: reações químicas, eletroquímicas, transporte de massa e etc. Desta forma, há de se esperar que a taxa de corrosão aumente progressivamente com o aumento da temperatura, porém esta afirmativa só é válida em soluções com baixo pH [2].

Apesar do evidente efeito catalisador da temperatura em baixo pH, o maior efeito da mesma está relacionado á formação de filmes, uma vez que, em temperaturas elevadas a solubilidades de sais dissolvidos em solução diminui, favorecendo assim a formação de filme [21].

Sun e colaboradores [27] verificaram uma notável aceleração de ambas as reações, catódica e anódica, com o aumento da temperatura, em soluções com 3% de NaCl contendo 100 ppm de HAc com borbulhamento de gás CO<sub>2</sub>.

3.5.4 pH

O aumento do pH tende a diminuir a taxa de corrosão, pois o mesmo está relacionado com a quantidade de H<sup>+</sup> em solução. Entretanto, assim como a temperatura, o maior efeito do pH da solução está relacionado com a formação de

filmes superficiais. Quanto maior o valor do pH maior a tendência a formação de filmes protetores [5, 21 e 43].

Outro efeito indireto do pH é o aumento da relação Ac<sup>-</sup>/HAc (acetato/ácido acético) com o aumento do pH [2]. Além de afetar a solubilidade do produto de corrosão.

É importante frisar que a taxa de corrosão sempre estará correlacionada a diversos fatores simultaneamente. Na figura 6 pode-se observar como a taxa de corrosão varia com o aumento do pH e com a variação da velocidade de escoamento [29].



Figura 6 - Taxa de corrosão do St-52 em função do pH e da velocidade de escoamento. P<sub>CO2</sub>=0,14M Pa T=80°C [29].

#### 3.5.5 PRESSÃO PARCIAL DE CO2

O aumento da pressão parcial do  $CO_2$  tende a diminuir o pH da solução, pois aumenta a solubilidade do  $CO_2$ , deste modo as reações catódicas são aumentadas devido ao aumento da redução do  $H_2CO_3$  e do aumento das  $I_{Lim}$  da redução do íon H<sup>+</sup>. Já as reações anódicas praticamente não se alteram em pressões parciais entre 3 e 20 bar [21].

Segundo Nesic [2] o aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> aumenta a taxa de corrosão somente nos casos onde não houver o favorecimento para a formação de filmes. Entretanto alguns trabalhos afirmam que haverá um aumento na taxa de corrosão independentemente de haver, ou não condições para formação de filmes superficiais [21].

De modo geral pode se afirmar que a taxa de corrosão será baixa para baixas pressões parciais de CO<sub>2</sub>, a menos que haja uma concentração qualquer de HAc em solução [7].

#### 3.5.6 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A presença de oxigênio dissolvido (OD) em solução pode influenciar consideravelmente a corrosão por  $CO_2$ . A fim de eliminar o OD das soluções estudadas, muitos pesquisadores realizam um longo borbulhamento de um gás inerte (na maioria dos casos N<sub>2</sub>) a fim de eliminar todo oxigênio dissolvido da solução, após disto realiza-se a saturação com o gás de  $CO_2$ [7 e 12]. Porém, em muitos casos, o  $CO_2$ é borbulhado independentemente de haver ou não borbulhamento do N<sub>2</sub> [5, 6, 8, 9 e 30].

A presença de OD na corrosão por  $CO_2$  aumenta a taxa de corrosão e facilita a formação de ataque localizado. Martin [31] mostrou que a presença de OD aumenta a taxa de corrosão em cerca de 0,5 mm/ano por ppm de  $O_2$  (figura 7). Martin relatou também que o oxigênio facilita a redução do  $H_2CO_3$  além de afetar a superfície do filme protetor. Lyle e Schut [32] encontraram resultados semelhantes, e, além disso, encontraram pites na superfície do material devido à presença de OD.



Figura 7 - Influencia da quantidade de oxigênio na taxa de corrosão. Aço carbono, 120 ppm de CO<sub>2</sub>, 170 ppm de sais (maioria NaCl), pH= 6,9, T=32°C [31].

#### 3.5.7 MATERIAL E MICROESTRUTURA

A maioria dos estudos a respeito da corrosão por CO<sub>2</sub> estão relacionados à aços de baixo carbono, um dos prováveis motivos para isto é o fato de a grande maioria das tubulações industriais serem fabricadas por esse, devido a uma série de propriedades como: baixo custo, disponibilidade, facilidade de conformação, facilidade de serem soldados entre outras [33]. Entretanto apesar de serem muitos estudados o efeito da composição química dos aços de baixo carbono ainda não é completamente compreendido [2].

Foi observado por uma série de pesquisadores que a taxa de corrosão é significativamente reduzida com o aumento do teor de cromo [34, 35 e 36], com isso, há um aumento do uso de aços de baixa liga contendo de 3 a 5% de cromo [21]. Além do cromo, elementos micro ligados possuem importante influência no comportamento da corrosão, neste quesito os elementos (V, I, Nb, Mo, Cu e Si) se destacam [36]. A figura 8 ilustra o efeito da adição de elementos micro ligados em uma liga de 3% de Cr na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub>.



Adição de elementos micro-ligados

Figura 8 - Representação esquemática do efeito relativo dos elementos micro-ligados a uma liga contendo 3% de Cr na corrosão por CO<sub>2</sub>[36].

Em casos mais severos de corrosão pode se utilizar aços com mais de 12% de Cr, entretanto para estes aços a resistência a corrosão localizada é menor, e, além disto, estes são susceptíveis a corrosão sob tensão [21]. Em relação ao efeito das microestruturas e dos tratamentos térmicos na corrosão por  $CO_2$ , foram observados muitos comportamentos contraditórios, onde em alguns casos as estruturas ferríticas-perlíticas possuem melhores resistências à corrosão [24 e 37], já em outros trabalhos foram encontradas uma maior resistência a corrosão nas estruturas bainíticas e martensíticas [38 e 39]. De modo geral, assume-se que a fase cementita (Fe<sub>3</sub>C) age como um sítio catódico em relação à ferrita [40]. Outro fator importante relacionado à microestrutura é que as estruturas lamelares têm um efeito de ancoragem aos filmes superficiais [24 e 37].

#### 3.5.8 FLUXO (ESCOAMENTO)

A maioria das reações envolvidas na corrosão por CO<sub>2</sub> são controladas por transporte de massa, sendo a principal reação a redução do H<sup>+</sup>. Desta forma, a velocidade de escoamento torna-se um fator muito importante, pois o coeficiente de transporte de massa (km) está diretamente relacionado com o fluxo.

O estudo do transporte de massa em eletrodos utilizados para análise da corrosão acelerada pelo fluxo (*FAC-flow accelerated corrosion*) é relativamente complexo, e será abordado com mais ênfase na seção 3.8.

Resumidamente, o fluxo pode influenciar de duas maneiras nos processos corrosivos [2 e 21]. No caso de haver filmes superficiais, o fluxo pode introduzir tensões mecânicas no filme e causar a remoção do mesmo. No caso de não haver filmes, o escoamento auxilia no transporte de espécies da solução para superfície metálica, ou vice versa.

Outro importante aspecto em relação ao efeito do fluxo na corrosão por  $CO_{2}$ , é que a espessura da *camada limite de difusão* ( $\delta_d$ ) é proporcional a velocidade de escoamento [5]. Deste modo, em baixas velocidades e temperaturas, a espessura da *camada limite de reação* ( $\delta_r$ ) é menor que a espessura da camada limite de difusão, tornando o processo de transporte de massa desprezível para tal condição [41]. A figura 9 ilustra o comportamento da  $\delta_d e \delta_r$  para a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nota-se ainda na figura 9 que a  $\delta_d$  torna-se compatível a  $\delta_r$  a partir da velocidade de 4 m/s, neste caso o transporte de massa torna se considerável, mesmo em reações

consideradas puramente controladas por ativação como é o caso da redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[5].



Figura 9 - Espessuras das camadas limites para areação do  $H_2CO_3$  uma tubulação de diâmetro de 0,1 m, t= 20°C e  $P_{CO2}$ = 1 bar [5].

Os valores de  $\delta_r e \delta_d$  da redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> podem ser calculados conforme as seguintes equações, respectivamente [5].

$$\delta_r = \sqrt{\frac{D}{K_{-1}}} \tag{10}$$

$$\delta_d = \frac{D}{K_m} \tag{11}$$

Onde K <sub>-1</sub>corresponde á taxa de desidratação do ácido carbônico e D o coeficiente de difusão do mesmo (m<sup>2</sup>/s).

Considerando as equações 10 e 11 pode-se afirmar que as espessuras das camadas limites são extremamente sensíveis a temperatura e ao escoamento [5].

Outro fator que pode tornar ainda mais complexo o efeito do fluxo é o escoamento multifásico. Este tipo de escoamento é muito complexo de ser estudado, pois ativam diversos outros mecanismos. Na indústria de petróleo e gás este tipo de escoamento é muito comum, óleo, gás e água podem escoar em 2 ou 3 fases distintas junto a outras impurezas. Os tipos de escoamentos mais comuns na indústria do petróleo são: *stratified, slug e annular flow* [2].

#### 3.5.9 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Em aplicações práticas quase sempre se encontram pequenas quantidades de ácidos orgânicos escoando junto ao petróleo, em especial o ácido acético (este será enfatizado na seção 3.6), além do ácido fórmico (HCOOH) e propiônico (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH). A maioria dos trabalhos realizados neste contexto foram dedicados á estudar o efeito do HAc, devido sua maior relevância prática. Fajardo e colaboradores [26] comparou o efeito de diversos ácidos orgânicos e relatou que não há diferenças significativas entre eles em relação ao comportamento eletroquímico.

Os principais efeitos dos ácidos orgânicos na corrosão por CO<sub>2</sub> estão relacionados á formação de filmes superficiais e a adição de uma reação catódica extra que diminui o pH da solução e aumenta as reações catódicas já presentes [5 e 26].

Zhang e Cheng [43] relataram que a diminuição do pH advinda do aumento da concentração de HAc impossibilita a formação de filmes protetores.

#### 3.5.10 OUTROS PARÂMETROS

Além dos fatores citados, existem outros fatores importantes que afetam a corrosão por CO<sub>2</sub> como: a presença de H<sub>2</sub>S, inibidores de corrosão, revestimentos, presença de etanol, propriedades físicas do fluido, presença de partículas duras e etc.

### 3.6 EFEITO DO ÁCIDO ACÉTICO (HAc)

O ácido orgânico mais comumente encontrado nos fluidos de produção de óleo e gás é o ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ). Por esse motivo ele é o mais estudado e discutido dentre os ácidos orgânicos que afetam a corrosão por  $CO_2[22]$ . Como o HAc é um
ácido fraco o mesmo fica presente em solução tanto na forma de íons dissociados e não dissociados, consequentemente o mesmo torna a composição química da água mais complexa [1, 2, 10 e 22].

Geralmente o HAc é encontrado em pequenas quantidades em campo (poucos mili M), entretanto em alguns casos reportados foram encontradas concentrações superiores a 10 mM [1]. Apesar de ser estudado a muito tempo, a maioria das informações obtidas a respeito da influência do HAc na corrosão por CO<sub>2</sub> são oriundas de pesquisas de campo, ainda existem diversas dúvidas a serem sanadas por pesquisas sistemáticas em laboratórios, a respeito dos mecanismos envolvendo a corrosão por CO<sub>2</sub> na presença de HAc. Grande parte das pesquisas relacionadas à corrosão por HAc está relacionada com o TLC, pois em muitos casos na indústria de petróleo o HAc está presente na fase gasosa de um escoamento multifásico, onde os inibidores de corrosão não conseguem atuar [2 e 8].

A principal consequência da presença de ácido acético não dissociado em solução é o aumento das reações catódicas. Este aumento ocorre devido à dissociação do HAc conforme as reações abaixo [8, 10 e 22].

$$HAc \leftrightarrow H^+ + Ac^- \tag{12}$$

$$H^+ + e^- \to \frac{1}{2}H_2 \tag{13}$$

Em concentrações similares a do CO<sub>2</sub>, o HAc torna-se a principal fonte de hidrogênio para a solução, pois ele é um ácido mais forte que o  $H_2CO_3$  em temperaturas ambientes (4,76 vs 6,35 pKa) [8]. Além disso, em uma superfície livre de filmes não há como distinguir a redução direta de prótons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) da redução da molécula de HAc não dissociada, pois a reação 12 é muito mais rápida que a reação 13 [10 e 22].

Garsany e colaboradores [10] observaram que a quantidade de HAc em solução influencia no comportamento do potencial de corrosão, devido ao aumento das reações catódicas proporcionada pelo suprimento do íon H<sup>+</sup> oriundos da redução do HAc. Este comportamento pode ser observado na figura 10.



Figura 10 - Curva de polarização do aço X-65 em solução de 3 % de NaCl + (A) 100 mM NaOAc e (B) 10 mM NaOAC; pH=4,9 T=333 K rotação de 100 rpm[10].

Fica evidente na figura 10 que a "condição A" (com maior concentração de acetatos e HAc) possui um potencial de corrosão mais positivo que a "condição B", apesar de ambas as condições possuírem mesma quantidades de prótons livres de H<sup>+</sup>(mesmo pH). Neste caso nota-se que a corrosão é controlada pelas reações catódicas.

Nesic e colaboradores [42] 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 transferência de carga catódica (figura 11). Deste modo, segundo este trabalho, conclui-se que não ocorre a chamada "redução direta" do HAc, e que a presença do HAc afetou o valor de I<sub>Lim</sub> devido à habilidade do mesmo prover íons de hidrogênio por dissociação, os quais são consumidos na superfície do metal. E devido a este aumento de I<sub>Lim</sub> a região ativa também foi aumentada.



Figura 11 - Curvas de polarização do aço inoxidável 304 para diversas concentrações de HAc não dissociado; pH=4, T=25°C, solução com 3% de NaCl, RCE com 1000 rpm, desaerado com N<sub>2</sub> [42].

Como a redução do HAc é realizada por transporte de massa, o efeito da concentração deste fica mais evidente em temperaturas elevadas, pH baixo e elevadas rotações, onde existem condições para uma alta taxa de transporte de massa [2, 8 e 21]. A figura 12 exibe o efeito do aumento da temperatura para uma solução contendo 0 e 100 ppm de HAc, 0 e 1000 rpm de um eletrodo cilindro rotatório ou *rotating cylinder electrode* (RCE).



Figura 12 - Efeito do HAc e temperatura na corrosão do aço X-65, saturado com CO<sub>2</sub>, pH=4 e 1000 rpm. A barra de erro representa os valores máximos e mínimos obtidos [8].

Alguns autores propõem que além agir como uma "fonte" de íons H<sup>+</sup>, tornando a solução com característica de uma solução tampão, há a possibilidade de uma redução do HAc não dissociado diretamente na superfície metálica [7 e 10]. Até o atual momento não há uma perfeita definição se o HAc pode reduzir diretamente na superfície do metal.

Além dos efeitos que o HAc possui nas reações catódicas, o íon Ac<sup>-</sup> advindo da dissociação do mesmo, pode influenciar significativamente nas reações anódicas. Sendo que em condições muito específicas o Ac<sup>-</sup> pode reagir com os íons de Fe<sup>2+</sup> conforme a reação abaixo [2, 7 e 8].

$$Fe^{2+} + 2Ac^- \to Fe(Ac)_2 \tag{14}$$

Entretanto, apesar de ser termodinamicamente possível, a formação de acetato de ferro (FeAc<sub>2</sub>) dificilmente ocorrerá na prática, pois a solubilidade deste é bem superior a do carbonato de ferro [1, 2, 7 e 8].

O principal papel do HAc nos filmes superficiais está relacionado ao fato do íon Acpoder influenciar nas propriedades dos filmes de  $Fe_3C$  [1 e 7]. Crolet e colaboradores [7] conduziram um importante trabalho que reportou presença de acetato de ferro na superfície metálica em soluções que continham pequenas quantidades de HAc, apesar de também haver  $Fe_3C$ .

Alguns trabalhos mais recentes observaram um comportamento de um pseudo-filme no ramo anódico na polarização de aços carbonos, em temperaturas ambientes e altas concentrações de HAc [12 e 44]. A figura 13 exibe um típico caso deste, em um ensaio realizado a 30°C com diversas concentrações de HAc. O pseudo-filme é visto na condição com maior quantidade de HAc (5000 ppm), este comportamento pode estar relacionado com a adsorção de acetato na superfície metálica.



Figura 13 - Curvas de polarização do aço P 110 em uma solução contendo 3,5% de NaCl e diferentes concentrações de HAc, saturado com CO<sub>2</sub>, T=30<sup>o</sup>C[12].

Honavar e colaboradores [45] conduziram um outro importante trabalho a respeito do comportamento de filmes de carbonatos de ferro na presença de HAc. A formação de filmes superficiais foi estudada por meio de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica (EIS). Foi observado que na ausência de HAc há um denso filme superficial de Fe<sub>3</sub>C, já com a adição de HAc este filme se torna cada vez mais poroso, até atingir uma concentração (2000 ppm de HAc) onde o filme superficial é completamente dissolvido, e consequentemente é observado um abrupto aumento da corrente de corrosão nesta condição.

# 3.6.1 TAXA DE CORROSÃO X CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Um dos maiores interesses no estudo do HAc na corrosão por CO<sub>2</sub>é avaliar como a concentração do mesmo pode afetar a taxa de corrosão das ligas metálicas, e se a adição do mesmo induz o surgimento de ataque localizado, em especial a pites. Desta forma serão citados a seguir alguns trabalhos realizados neste contexto e os resultados encontrados em cada caso.

Gulbrandsen e Bilkova [45] avaliaram o comportamento de um tubo de aço X-65 em solução de NaCl saturada com CO<sub>2</sub>(1 bar e 0,5 bar) e HAc (0-600 ppm) através de um RCE a 1900 rpm. Foram realizados testes a 25 °C e 80 °C foi observado tanto em 25°C quanto em 80°C que a taxa de corrosão foi elevada (vários mm/ano). Entretanto em temperaturas de 25°C o HAc inibiu a corrosão generalizada, mas favoreceu o surgimento de pites profundo. Já em 80°C houve um ataque generalizado predominante. Também foi observado que as curvas das reações anódicas foram deslocadas para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de HAc. A figura 14 ilustra o comportamento da taxa de corrosão e da taxa de penetração máxima de pite em função da concentração de HAc encontradas neste trabalho.



Figura 14 - Influencia da concentração de HAc na taxa de corrosão e na penetração por pite de uma solução com 0,3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>(1 bar) a 25°C [45].

Fajardo e colaboradores [26] verificaram que, para um mesmo pH e a mesma concentração de HAc não-dissociado, existe muito pouca diferença no comportamento eletroquímico entre os ácidos, fórmico, acético e propiônico na corrosão por CO<sub>2</sub>. Também foi confirmado que o aumento da taxa de corrosão é devido à redução direta do ácido não dissociado, e não do acetato. Não foi observada uma mudança significativa na taxa de corrosão devido às alterações de concentrações de ácidos, mas foi observada um aumento significativo da taxa de

corrosão com o aumento da temperatura, rotação (transporte de massa) e diminuição do pH.

Sun e colaboradores [27] estudaram o efeito do HAc variando a concentração de 0 a 5000 ppm em soluções saturadas com CO<sub>2</sub>, 3% de NaCI e pH=4. Verificaram que aumentando a concentração de HAc, a I<sub>Lim</sub> da reação catódica foi acelerada e a reação anódica foi retardada. Através de análise de Tafel e RPL foi observado que os níveis das taxas de corrosão foram próximas, independente da concentração de HAc. Sendo assim, concluíram que o HAc atua unicamente como fonte extra de H<sup>+</sup>. O efeito do pH foi estudado na faixa de 4 a 6 em soluções com 100 ppm de HAc . Quando o pH foi aumentado de 4 para 5 foi verificado que a reação anódica aumentou, mas o aumento do pH de 5 para 6 não refletiu no mesmo aumento da reação anódica. A reação catódica foi retardada com o aumento do pH devido à menor disponibilidade de íons H<sup>+</sup> disponíveis para a redução. A figura 15 ilustra o comportamento da taxa de corrosão obtida pela análise de Tafel e RPL segundo a concentração de HAc.



Figura 15 - Influência da concentração de HAc na taxa de corrosão do aço X-65, em uma solução com NaCl saturada com CO<sub>2</sub>, pH=4, T=22°C e 100 rpm [27].

As figuras 16 e 17 exibem as curvas de polarização anódica e catódica obtidas por Sun e colaboradores [27], respectivamente.



Figura 16 - Varredura anódica do aço X-65 de 0-5000 ppm de HAc em solução saturada com  $CO_2$ , pH = 4, 1000 rpm e T=22°C [27].



Figura 17 - Varredura catódica do aço X-65 de 0-5000 ppm de HAc em solução saturada com CO<sub>2</sub>, pH = 4, 1000 rpm e T=22°C [27].

Pode ser observado na figura 16 que o aumento da concentração de HAc não tem influencia significativa no comportamento anódico do aço X-65, apenas um deslocamento das curvas para um potenciais mais positivos. Este deslocamento provavelmente ocorre devido ao aumento do potencial de corrosão.

Já o efeito da concentração de HAc nas reações catódicas é muito mais pronunciado. Pode se observar na figura 17 que o aumento da concentração de HAc acelera as reações, ocasionando um aumento da I<sub>Lim</sub>. Observa-se ainda que, em condições com 0, 10 e 100 ppm de HAc, há uma corrente limite bem definida, entretanto nas concentrações de 1000 e 5000 ppm de HAc estas densidades de corrente limites bem definidas não foram observadas, este comportamento corrobora com o comportamento observado por Zhang e Cheng [43]. O principal motivo do não surgimento de uma corrente limite bem definida nestas condições dá se ao fato que em altas concentrações de HAc, haverá uma grande disponibilidade de íons de HAc não-dissociados em solução, que fornecerá íons H<sup>+</sup> a uma taxa superior a taxa consumida pela superfície do eletrodo, devido esta grande disponibilidade de prótons nestas condições, não há uma limitação da reação devido ao transporte de massa, logo não haverá um limite difusional de corrente. A figura a seguir (figura 18) exibe tanto as reações anódicas quanto as reações catódicas deste trabalho em um mesmo gráfico.



Figura 18 - Curvas de polarizações do aço X-65, de 500-4000 rpm, em solução saturada com  $CO_2$ , pH = 4, 100 ppm de HAc e T=22°C [27].

Na figura 18 observar-se que a I<sub>Lim</sub> é proporcional a rotação (agitação), entretanto em uma condição com uma quantidade mais elevada de HAc, este comportamento pode não ser observado devido ao grande suprimento de H<sup>+</sup>. Além da rotação, a temperatura também possui um comportamento semelhante, pois a mesma também influencia no transporte de massa.

George e colaboradores [8] estudaram o efeito do HAc (0 – 1000 ppm), em solução com 3% em peso de NaCl na faixa de temperatura de 22 – 60 °C através de medidas de perda de massa (24 horas de exposição). Foi observado que as taxas

de corrosão aumentaram substancialmente com a concentração de HAc a 40°C e a 60°C, mas não a 22°C.

Crolet e colaboradores [7] verificaram em seus experimentos que a parte anódica da reação foi inibida pelo HAc. Entretanto não foi encontrada uma relação linear entre a taxa de corrosão e o potencial de corrosão para concentrações inferiores a 1 M de HAc. A mudança da taxa de corrosão com a concentração de HAc foi atribuída ao fato de o HAc afetar a formação e a estabilidade de filmes de Fe<sub>3</sub>C. A figura 19 exibe o comportamento das taxas de corrosão encontradas neste trabalho.



Figura 19 - Taxa de corrosão em função da concentração de HAc em uma solução de 0,2 M de NaClO<sub>4</sub>. pH=4, 1 bar CO<sub>2</sub>, 4000 rpm, T=22 °C [7].

Garsany e colaboradores [10] obtiveram uma relação linear entre a corrente de corrosão obtida por RPL e a concentração de HAc. Neste trabalho, além do controle da quantidade de HAc não-dissociado, foi controlada a quantidade de Ac<sup>-</sup> em solução. Foram realizados testes estáticos e com rotação de 1600 rpm, em ambos os casos a linearidade foi obedecida, entretanto na condição estática os valores de correntes de corrosão foram muito inferiores. Neste trabalho as quantidades de HAc estudadas não ultrapassaram 7 mM.

Guo e colaboradores [46] estudaram o efeito do HAc em temperaturas de 50°C e 100°C e P<sub>CO2</sub> de 1 e 10 bar. As curvas de polarização obtidas mostraram um aumento nas correntes catódicas e indicação de inibição da reação anódica com aumento na concentração de HAc (0 a 360 ppm).

Yin e colaboradores [12] estudaram o comportamento do aço P 110 em soluções com 3,5% de NaCl com quantidades de 0, 1000, 2000, 3000 e 5000 ppm de HAc, saturadas com 1 atm de CO<sub>2</sub>. Foram realizados testes de impedância eletroquímica e levantamento de curvas de polarização a 30 e 60 °C, em condições estagnadas. Foi observado um deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais positivos e um aumento da corrente de corrosão em ambas as temperaturas. Além disto, foi observado que há um controle das reações catódicas no processo corrosivo além de uma aceleração no processo anódico, e, em alguns casos de alta concentração de HAc, foram encontrados indícios de formação de um pseudo-filme (como anteriormente citado), observado nas curvas de polarização.

Um estudo mais recente [47] mostrou um comportamento não linear na perda de massa em soluções saturados por CO<sub>2</sub> com quantidades de 100, 200 e 300 ppm de HAc. As velocidades de rotação empregadas neste trabalho foram de 900 e 4340 rpm. As figuras 20 e 21 exibem as taxas de corrosão em função da concentração de HAc para os aços St 52-3 e AISI 1045 respectivamente.



Figura 20 - Taxas de corrosão uniforme calculadas por perda de massa do aço St 52-3à 900 rpm e 4340 rpm em função da quantidade de HAc°. 1000ppm NaCl - 40°C - 1,0 bar CO<sub>2</sub>(47).



Figura 21- 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 NaCI - 40°C - 1,0 bar CO<sub>2</sub>[47].

#### 3.7 MODELOS ELETROQUPIMICOS PARA A CORROSÃO POR CO2

Os modelos matemáticos são utilizados constantemente por pesquisadores na tentativa de predição da corrosão por CO<sub>2</sub>. Existem basicamente 3 categorias de modelos encontrados na literatura: i) modelos mecânicos (mechanistic models), ii) modelos semi-empírico (semi-empirical models) e iii) modelos empíricos (empiricals models) [2].

Nesic e colaboradores [6] utilizaram um modelo e o validaram nas seguintes condições: T= 20 e 80°C, pH=3 a 6,  $P_{CO2}$ =0 e 1 bar, rotação=0 a 5000 rpm (0 a 2,5 m/s). Os materiais testados neste trabalho foram o aço St-52 e o X-65. Neste trabalho não foram consideradas as reduções do HAc e nem do oxigênio dissolvido (O<sub>2</sub>). As reações consideradas neste trabalho foram: a redução do H<sup>+</sup>, redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, redução da água e a dissolução do ferro.

# 3.7.1 REDUÇÃO DO H<sup>+</sup>

A redução do H<sup>+</sup> foi modelada de acordo com a equação 15.

$$\frac{1}{i_{(H^+)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H^+)}} + \frac{1}{i_{\lim(H^+)}^D}$$
(15)

Onde  $i_{(H^+)}$  é a densidade de corrente da redução total do íon H<sup>+</sup>,  $i_{\alpha(H^+)}$  é a densidade de corrente de ativação (sem resistência ao transporte de massa) e  $i_{\lim(H^+)}^D$  é a densidade de corrente limite determinada pelo transporte de massa.

A  $i_{\alpha(H^+)}$  pode ser determinada conforme a equação 16.

$$i_{\alpha(H^+)} = i_{0(H^+)} x 10^{\frac{\eta_c}{-bc}}$$
(16)

Onde  $i_{0(H^+)}$  é a densidade de corrente de troca, $\eta_c$  é a sobretensão catódica e bc é o declive catódico de Tafel. Sendo que a  $i_{0(H^+)}$ e a  $\eta_c$  são obtidas experimentalmente.

A  $i^{D}_{(lim_{H^+})}$  é definida conforme a equação 17.

$$i_{\lim(H^+)}^D = k_m \cdot F \cdot [H^+]_b \tag{17}$$

Onde  $k_m$  é o coeficiente de transporte de massa da espécie em questão, F é a constante de Faraday e  $[H^+]_b$  é a concentração do íon H<sup>+</sup> em solução (mol/m<sup>3</sup>). O valor do  $k_m$  depende da geometria do eletrodo estudado, do número de Sherwood (Sh) e do coeficiente de difusão (D). O número de Sherwood é um número adimensional que representa a relação entre o transporte de massa efetivo e o transporte de massa por difusão molecular [48]. Nesic e colaboradores utilizaram as seguintes equações para obter o número de Sh e posteriormente o  $k_m$ .

$$Sh = 0,0791 \cdot Re^{0,7} \cdot Sc^{0,356} \tag{18}$$

$$Sh = \frac{Km \cdot l}{D} \tag{19}$$

Onde Re corresponde ao número de Reynold, Sc o número de Schmidt e *l* o comprimento característico da geometria, no caso do disco, *l* corresponderia ao raio do mesmo. O número de Reynolds representa a relação entre as forças viscosas e as forças inerciais no escoamento já o número de Schmidt corresponde à relação entre o transporte por momento e transporte por difusão molecular [48].

Foram considerados os seguintes valores de referências para o coeficiente de difusão do H<sup>+</sup> (9,31x10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s) e para a viscosidade dinâmica da água a 20°C (1,002 Kg/(m s)).

#### 3.7.2 REDUÇÃO DO H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

A redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode ser controlada tanto por ativação, quanto por densidade de corrente limite de reação. Desta forma, a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ocorre de maneira semelhante á redução do íon H<sup>+</sup>.

$$\frac{1}{i_{(H_2CO_3)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H_2CO_3)}} + \frac{1}{i_{\lim(H_2CO_3)}^r}$$
(20)

Onde  $i_{(H_2CO_3)}$  é a densidade de corrente da redução total do  $H_2CO_3$ ,  $i_{\alpha(H_2CO_3)}$  é a densidade de corrente de ativação (sem resistência ao transporte de massa) e  $i_{\lim(H_2CO_3)}^r$  é a densidade de corrente limite determinada pelo camada limite de reação.

A  $i_{\alpha(H_2CO_3)}$  pode ser determinada conforme a equação 21.

$$i_{\alpha(H_2CO_3)} = i_{0(H_2CO_3)} x 10^{\frac{\eta_c}{-bc}}$$
(21)

Assim como na redução do H<sup>+</sup>, a  $i_{0(H_2CO_3)}$  e a  $\eta_c$  são obtidas experimentalmente.

A densidade de corrente limite  $(i_{\lim(H_2CO_3)}^r)$  pode ser obtida através da equação 22.

$$i_{\lim(H_2CO_3)}^r = F \cdot [CO_2]_b \cdot (D_{H_2CO_3} \cdot K_{hyd} \cdot k_{hyd}^f)^{0,5}$$
(22)

Onde  $[CO_2]_b$ é a quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido em solução,  $D_{H_2CO_3}$ é o coeficiente de difusão do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>em água (1,3 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s),  $K_{hyd}$  constante de equilíbrio da hidratação do CO<sub>2</sub> (2,58 x 10<sup>-3</sup>). E por fim,  $k_{hyd}^f$  que também representa uma taxa de hidratação, entretanto esta depende da temperatura ( $K_{hyd} = 10^{169,2-53\log T} - \frac{11,715}{T}$ ).

Como pode ser observada, a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> independe do transporte de massa, pois a camada limite de reação é mais significativa que a camada limite de difusão neste caso (conforme discutido na seção 3.3).

#### 3.7.3 REDUÇÃO DA ÁGUA (H<sub>2</sub>O)

Como há disponibilidade ilimitada de moléculas de água na solução, pode se assumir um controle puramente por ativação da água (comportamento de Tafel). Sendo assim a redução da água obedece a reação 23.

$$i_{(H_2O)} = i_{0(H_2O)} x \, 10^{\frac{\eta_c}{-bc}} \tag{23}$$

A densidade de corrente de troca  $(i_{0(H_2O)})$  foi determinada empiricamente.

O potencial de reversão para a redução do H<sup>+</sup>, do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>e da água são semelhantes e podem ser calculados conforme a equação 24.

$$E_{rev(H^+)} = -\frac{2,303RT}{F} \cdot pH - \frac{2,303RT}{2F} \log(P_{H_2})$$
(24)

Onde P<sub>H2</sub> é a pressão parcial de hidrogênio.

## 3.7.4 REDUÇÃO DO OXIGÊNIO (O<sub>2</sub>)

A redução do oxigênio foi incluída no modelo para estimar o efeito da presença de qualquer quantidade de  $O_2$  em solução. Uma vez que o potencial reversível do oxigênio é muito maior que o potencial das outras reduções, pode se assumir que a redução do  $O_2$  é controlada por transporte de massa nos potenciais onde ocorrem as demais reações catódicas. A densidade de corrente limite da redução do  $O_2$  é obtida através da equação 25.

$$i_{\lim(O_2)}^d = 4 \cdot km \cdot F \cdot [O_2]_b \tag{25}$$

A densidade de corrente limite de difusão do  $O_2(i_{\lim(O_2)}^d)$  depende dos coeficiente de transferência de massa (Km) do  $O_2$ , constante de Faraday (F) e concentração de  $O_2([O_2]_b)$ . Assim como no caso do H<sup>+</sup>, o coeficiente de transporte de massa do  $O_2$  depende do número de Sherwood. O valor do coeficiente de difusão do  $O_2$  considerado foi ( $D_{O_2}=2,09 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

#### 3.7.5 DISSOLUÇÃO DO FERRO

A dissolução do ferro para as ligas estudadas por Nesic e colaboradores [6] foram claramente controladas por um processo de ativação entre os potenciais de corrosão até potenciais de 200 mV acima do potencial de corrosão. Desta forma a dissolução do ferro pode ser expressa conforme a equação 26.

$$i_{(Fe)} = i_{0(Fe)} x \ 10^{\frac{\eta_a}{ba}}$$
 (26)

Onde  $i_{(Fe)}$  é a densidade de corrente de dissolução do ferro,  $i_{0(Fe)}$  é a densidade de corrente de troca da dissolução do ferro,  $\eta_a$  o sobrepotencial anódico e ba o declive de Tafel anódico. O valor de ba adotado por Nesic foi de 40 mV.

A figura 22 ilustra um resultado obtido por Nesic e colaboradores [6], comparando os dados experimentais junto ao modelo empregado. As condições do ensaio e da simulação foram: pH=4, solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>(1bar), T=20°C, 1000 rpm para o aço St-52. Tanto para condições com e sem CO<sub>2</sub> o pH foi ajustado com HCl.



Figura 22 - Comparação entre o modelo testado por Nesic e colaboradores e os dados experimentais para as condições com e sem CO<sub>2</sub>, sem adição de Hac [6].

Como pode ser observado o modelo testado, é eficiente na comparação com os dados experimentais, observa-se que os potenciais onde surge uma densidade de corrente limite (devido à reação do H<sup>+</sup>) não sofreram alterações com a saturação de CO<sub>2</sub>. Além disto, nota-se que há um aumento considerável nas correntes de corrosão para o caso com CO<sub>2</sub>, esse aumento é devido à redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Por fim, pode se observar que a redução da água é insensível a saturação de CO<sub>2</sub>.

Apesar de refletir as principais reações que ocorrem na corrosão por CO<sub>2</sub>. O modelo [6] não prevê a redução do HAc. Desta forma, lançaremos mão do modelo utilizado por George e Nesic [8] a fim de acrescentar a redução do HAc no modelo até então estudado.

#### 3.7.6 CORRENTE LIMITE DEVIDO A REDUÇÃO DO HAC

A redução do ácido acético não dissociado fornece íons H<sup>+</sup> conforme a reação 12. Levando em conta esta produção de íons, e o fato de o HAc ser o maior fornecedor destes em soluções com baixa pressão de CO<sub>2</sub>. Há de se esperar que se estabeleça uma densidade de corrente limite difusional para a redução do HAc. Tal densidade de corrente limite pode ser obtida pela equação abaixo.

$$i_{\lim(Hac)}^{D} = K_m \cdot F \cdot [Hac]_b \tag{27}$$

A equação 27 possui a mesma forma que a equação 17 e 25. Neste caso,  $i_{lim(Hac)}^d$  corresponde a densidade de corrente limite de difusão do HAc e  $[Hac]_b$  corresponde a disponibilidade do ácido acético não-dissociado em solução. O coeficiente de difusão para considerado foi de HAc é de 1,24x10<sup>-19</sup>.

Como consequência do surgimento da corrente limite de difusão do ácido acético não dissociado, a densidade de corrente total da redução do H<sup>+ ( $i_{(H^+)}$ ) será influenciada. Desta forma a equação 15 tomará a seguinte forma.</sup>

$$\frac{1}{i_{(H^+)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H^+)}} + \frac{1}{i_{\lim(H^+)}^D + i_{\lim(Hac)}^D}$$
(28)

Como pode ser observado na equação 28, a  $i_{lim(Hac)}^{D}$  proporciona um aumento no valor da  $i_{(H^+)}$ , pois todos os íons produzidos pela redução do HAc serão somados aos íons H<sup>+</sup> já presente em solução, aumentando assim a disponibilidade do mesmo. As figuras 23, 24 e 25 ilustram os resultados obtidos por George e Nesic [8]. As condições de ensaios e simulação foram pH=4 e T=22 °C para os 3 casos seguintes. A figura 23 possui 10 ppm de HAc e 1000 rpm, a figura 24 possui 100 ppm de HAc e 1000 rpm e a figura 25 possui 100 ppm de HAc e 4000 rpm. A geometria utilizada neste trabalho foi a de um cilindro rotatório (RCE).



Figura 23 - Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de CO<sub>2</sub>, com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 10 ppm de HAc e rotação de 1000 rpm [8].



Figura 24- Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de CO<sub>2</sub>, com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 100 ppm de HAc e rotação de 1000 rpm [8].



Figura 25- Comparação entres os dados experimentais e as curvas de polarização simuladas em soluções saturadas com 1 bar de CO<sub>2</sub>, com 3% de NaCl, pH =4, T=22°C, 100 ppm de HAc e rotação de 4000 rpm [8].

As figuras 23, 24 e 25 ilustram claramente o comportamento das reduções presentes na corrosão por CO<sub>2</sub> com adição de HAc. Nota-se que tanto a redução do

 $H_2CO_3$ quanto a redução da  $H_2O$ , são insensíveis as mudanças de rotações e quantidade de HAc. Entretanto pode se observar que tanto a redução do H<sup>+</sup> quanto a redução do HAc são sensíveis a velocidade de rotação.

Outro fator importante a se observar é que, quanto maior for a quantidade de HAc e a velocidade de rotação, a densidade de corrente limite tenderá a ser atingida em potenciais mais negativos, onde a redução da água é importante, sendo assim, nestes casos a visualização de correntes limites é dificultada.

## 3.8 TRANSPORTE DE MASSA E CORROSÃO ACELERADA PELO FLUXO

A corrosão acelerada pelo fluxo (ou corrosão erosão) ocorre quando um material é exposto a um escoamento com agentes corrosivos [49]. Atualmente, a corrosão erosão é considerada um dos fenômenos de perda de material mais crítico na indústria de petróleo [50].

Os mecanismos de perda de massa do material são muito complexos e até os dias atuais gera debate entre muitos pesquisadores. Qualquer tentativa de simplificação dos mecanismos de corrosão acelerada pelo fluxo é muito limitada. E além de possuir mecanismos complexos, a corrosão erosão pode ter um alto efeito sinergético.

#### 3.8.1 MECANISMOS

Não existe um mecanismo geral para todos os casos onde o fluxo afeta a dissolução do metal, desta forma surge um espectro de mecanismos que depende de diversos fatores químicos e mecânico. Poulson [20] publicou um trabalho que cita um vasto espectro de mecanismos, nos dois extremos deste espectro pode se notar uma predominância das ações puramente químicas ou puramente mecânicas.

Os principais fatores hidrodinâmicos que afetam a corrosão acelerada pelo fluxo são: velocidade de fluxo, número de Reynolds (Re), tensão cisalhante na superfície ( $\tau_s$ ) e o coeficiente de transporte de massa (Km) [20].

Basicamente, a maioria dos casos onde ocorre a corrosão erosão há presenças de partículas duras escoando, porém isto não ocorre em todos os casos, em muitos casos a influência mecânica pode advir de tensões cisalhantes provocadas pelo fluxo, turbulências, escoamento multifásico e etc [51].

# 3.8.2 PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA ESTUDO DA CORROSÃO ACELERADA PELO FLUXO

Um grande número de instalações está disponível para testes de resistências à corrosão sobre escoamento e eficiência de inibidores de corrosão. Entretanto a seleção de qual método de estudo deve ser adotado não é simples, e depende de diversos fatores, pois existem limitações práticas e teóricas que limitam o uso de cada técnica. Os trabalhos de Schmitt e Bakalli [48] e Efird [51] instruem a respeito dos méritos e limitações dos principais métodos para estudo do efeito do fluxo na corrosão de materiais metálicos.

Os principais dispositivos para análise da corrosão sobre condições de escoamento são os eletrodos rotatórios, jato impigmento e canais (looping) [48 e 51].

## 3.8.3 ELETRODOS ROTATÓRIOS

Os eletrodos rotatórios são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados. Diversos trabalhos têm estudado as distribuições de corrente e de potencial em diversas geometrias, assim como as condições para transporte de massa, em situações distintas.

Os eletrodos rotatórios mais comuns são: o disco rotatório ou *rotating disk electrode* (RDE), cilindro rotatório ou *rotating cylinder electrode* (RCE). Porém como pode ser observado na figura 26, existem muitas outras geometrias disponíveis para o estudo das reações eletroquímicas [52].



Figura 26 - Eletrodos rotatórios mais comuns: a) arame, b) disco, c) cilindro, d) cônico e e) hemisfério [52].

O RDE é preferencialmente usado no estudo dos efeitos sobre condições de escoamento laminar, pois este regime se faz presente em discos rotatórios mesmo quando operam em altas velocidades angulares [48]. Além dos ensaios eletroquímicos, podem ser realizados testes de perda de massa no mesmo, desde que não haja diâmetros muito pequenos. Quando não se deseja avaliar a perda de massa do eletrodo, pode-se utilizar discos com diâmetro de até 1 mm.

O RDE é predominantemente usado a fim de investigar o fenômeno do transporte de massa segundo os estudos de Levich. Tal estudo provou que o transporte de massa em um RDE é proporcional a raiz quadrada da velocidade de rotação, em um sistema controlado. Desta forma, a taxa de transporte de massa em um disco rotatório pode ser calculada conforme a equação 29 [51 e 48].

$$w = a + k\sqrt{\omega} \tag{29}$$

Onde w é a taxa de transporte de massa (g/m<sup>2</sup>h), K é um coeficiente que está diretamente relacionado com o coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/s) e  $\omega$  é a velocidade angular (rad/s). Em diversos casos onde há um significante transporte de massa a

variável w pode ser alterada pela densidade de corrente limite. O valor da constante *a* representa a parcela de reação que é independente do transporte de massa.

A figura 27 ilustra um exemplo clássico do "gráfico de Levich" que corresponde a um gráfico correlacionando valores experimentais de  $I_{Lim} e \sqrt{\omega}$ .



Figura 27 - Gráfico de Levich para a evolução do hidrogênio em solução saturada com CO<sub>2</sub> e (0,5m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [53].

A figura 27 ilustra que há um aumento na densidade de corrente limite com o aumento da velocidade de rotação, isto é esperado, pois a velocidade de rotação favorece o transporte de massa, aumentando então a corrente de difusão. Além disto, pode se observar que quanto maior for a concentração de CO<sub>2</sub> em solução, maior é a corrente limite, isto ocorre uma vez que a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acontece paralelamente a redução do hidrogênio. Como discutido nas seções iniciais, esta redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é praticamente independente do fluxo, sendo assim se observarmos novamente o gráfico da figura 27, veremos que mesmo em situações estagnadas (0 rad/s) haverá uma "corrente limite teórica".

O gráfico de Levich é muito útil no estudo eletroquímico de espécies que são controladas por difusão, entretanto muitos fatores experimentais podem influenciar neste comportamento linear, entre os fatores mais comuns, destacam-se as vibrações no eixo durante e o ensaio e surgimento de pequenos vórtices [48].

Os aparatos para estudar as demais geometrias são muito semelhantes e estão sujeitos aos mesmos problemas experimentais. Um dos principais motivos em se utilizar o RDE, deve se principalmente ao fato de que o mesmo é de fácil fabricação e fácil modelagem. Segue a seguir as principais correlações existentes para o RDE.

A primeira e talvez a mais importante correlação para o a maioria das geometrias estudadas é a equação para obtenção do número de Sherwood. O número de Sherwood pode ser obtido conforme a equação 30.

$$Sh = a \cdot Sc^b \cdot Re^c \tag{30}$$

As constantes a, b e c variam para cada geometria e cada regime de escoamento. Os valores adotados neste trabalho foram a=0,6, b=1/3 e c=1/2. Estas constantes são válidas para o escoamento laminar e foram usadas em outros trabalhos [48 e 51].

Vale ressaltar que o número de Sherwood se correlaciona com o coeficiente de transporte de massa e com o coeficiente de difusão conforme a equação 31 [48 e 55].

$$Sh = \frac{K \cdot l}{D}$$
(31)

Onde l é o comprimento característico da geometria, no caso do disco l é igual ao raio do mesmo.

A segunda correlação utilizada para o caso do disco rotatório é a correlação da tensão de cisalhamento na superfície metálica. Tal tensão pode ser calculada conforme a equação 32 [48].

$$\tau_s = 6,302 \cdot \upsilon \cdot \rho \cdot \omega \cdot \sqrt{Re} \tag{32}$$

Onde v é a viscosidade cinemática e  $\rho$  é a densidade do fluido.

A densidade de corrente limite pode ser obtida conforme a equação 33 [48 e 56].

$$i_{Lim} = constante \, \frac{nFD}{d} Re^{x} Sc^{y} = 0.6205 \cdot n \cdot F \cdot D^{0.66} \cdot v^{-0.167} \cdot \omega^{0.5} \cdot C_{b}$$
(33)

Onde  $C_b$  é a concentração do íon a ser reduzido, em solução.

#### **3.9 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

As técnicas utilizadas para monitoração da corrosão por  $CO_2$  neste trabalho foram: medição do potencial de circuito aberto ou *open loop potential (OCP)*, varredura potenciodiâmica (curvas de polarização) e resistência a polarização linear (RPL) ou linear polarization resistance (LPR). Após os ensaios eletroquímicos diversos parâmetros foram obtidos como: potencial de circuito aberto, declives de Tafel anódico e catódico (ba e bc), potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>) e densidade de corrente limite de difusão (i<sub>Lim</sub>).

#### 3.9.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

A obtenção OCP é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil aquisição. A medição do mesmo corresponde na medida direta da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho ou *working electrode (WE)* e o potencial de um eletrodo de referência ou *reference electrode (RE)*, ambos imersos em mesmo meio [55].

O monitoramento do OCP muitas vezes pode ser considerado como o potencial de corrosão e seu monitoramento tem diversas aplicações práticas e na investigação dos processos corrosivos. Um dos exemplos mais típicos do monitoramento do OCP está relacionado ao surgimento ou dissolução de filmes superficiais. Quando um filme superficial é formado ou diluído nota-se uma mudança progressiva no potencial. Além desta, existem muitas outras aplicações como acompanhamento da eficiência de inibidores de corrosão a aplicação de proteção catódica.

A figura 28 ilustra um exemplo típico do comportamento do OCP para um sistema que não forma e nem dilui filmes superficiais. A mudança de potenciais nestes casos não é significativa e ocorrem principalmente devido a variações das frações das áreas anódicas ativas [55].



Figura 28 - Variação com o tempo do potencial de circuito aberto (E\*) e da fração de área anodicamente ativa (fa) com o tempo, de um corpo de prova de aço imerso em com 4% de NaCI [55].

### 3.9.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização ajudam no entendimento dos mecanismos e das reações envolvidas em cada condição. As curvas de polarização podem ser obtidas em uma configuração típica de 3 eletrodos, com auxilio de um equipamento chamado potenciostato/galvanostáto, podendo utilizar os métodos potenciostático ou potenciodinâmico [19, 55 a 59].

Geralmente os potenciais são aplicados a partir do OCP e os conjuntos de valores de potenciais e correntes medidas fornecem as curvas de polarização. A figura 29 ilustra uma típica curva de polarização exibindo os trechos onde ocorrem as reações anódicas e catódicas, o potencial de corrosão e a corrente de corrosão.



Figura 29 - Curva de polarização exibindo as reações anódicas e catódicas, bem como o potencial de corrosão e a corrente de corrosão [59].

Pode-se observar na figura 29 que o eixo da corrente é exibido em escala logarítmica a fim de se observar um comportamento linear. Na figura 29 as reações catódicas e anódicas correspondem respectivamente à evolução do hidrogênio e a dissolução de um metal. Nota-se também que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) são obtidos através da extrapolação das retas de Tafel. Apesar de ser bem simples e eficiente, a extrapolação das retas de Tafel só podem ser utilizadas com eficiência em sistemas controlados exclusivamente por ativação (trechos lineares bem definidos próximo ao  $E_{corr}$ ). Contudo, a maioria dos sistemas apresenta uma não linearidade nas curvas de polarização, advindas principalmente de outros tipos de polarizações, como a polarização por concentração e ôhmica [55 a 59]. Nestes casos outros métodos precisam ser utilizados para estimar a corrente de corrosão do sistema.

## 3.9.3 RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)

O método de RPL requer o conhecimento prévio dos declives de Tafel anódico e catódico. De modo geral a RPL pode ser empregado em praticamente todos os casos aplicando pequenos deslocamentos (até 50 mV) em relação ao OCP [55 e 56].

O método de RPL se baseia em calcular a reta tangente (do gráfico E x i) no OCP. A equação de Stern & Geary (equação 34) foi a primeira equação desenvolvida com intuito de calcular a reta tangente no OCP[55].

$$\frac{d\Delta E}{d\Delta i} = i \cdot \left[\frac{2,303}{ba} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{ba}\right) - \frac{2,303}{bc} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{bc}\right)\right]$$
(34)

Considerando  $\Delta E = 0$  no OCP, a equação 34 se reduz a:

$$\left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i \cdot \left(\frac{1}{ba} + \frac{1}{|bc|}\right) = R_p \tag{35}$$

Rearranjando os termos da equação 35, temos.

$$i = \frac{ba \cdot |bc|}{2,303(ba + |bc|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$
(36)

Onde Rp é a resistência de polarização ( $\Omega$ ) e *i* é a corrente de corrosão. A equação 36 pode ser simplifica tomando a forma da equação 37.

$$i = \frac{B}{R_p} \tag{37}$$

Onde:

$$B = \frac{ba \cdot |bc|}{2,303(ba+|bc|)}$$
(38)

O termo B é um termo denominado como corrodância.

Os valores de Rp podem ser obtidos com apenas uma medida desde que os potenciais não estejam muito afastados do potencial de corrosão (menor que 10 mV) [55].

O uso da técnica de RPL é constantemente questionado por diversos pesquisadores, entretanto esta técnica é muito utilizada nas indústrias de modo geral, uma vez que, em muitos casos o maior interesse industrial é saber se a taxa de corrosão aumentou ou diminui após uma determinada intervenção, não sendo

importante em muitos casos a necessidade de se conhecer o valor exato da taxa de corrosão.

Como o cálculo da resistência de polarização é uma aproximação, muitos erros estão acoplados a sua obtenção, desta forma a equação 39 é utilizada como tentativa de reduzir os erros devido às aproximações lineares [55].

$$R_p = \frac{2\Delta E}{\Delta i_1 - \Delta i_2} \tag{39}$$

Os valores  $\Delta i_1 - \Delta i_2$  são os valores de correntes medidas quando se aplica os potenciais  $\Delta E_1$ -  $\Delta E_2$ . Os valores obtidos por esta equação são muito mais próximos do que os calculados pela equação 35.

Quando em um dos declives de Tafel tende a um valor muito alto (corrente limite) a equação 38 pode ser reduzida a equação 40.

$$B = \frac{b}{2,303}$$
(40)

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais analisados neste trabalho foram aços comerciais utilizados comumente em processos de usinagem e caldeiraria. O primeiro material analisado foi um aço de baixo carbono, o SAE 1020 (0,18-0,23% C, 0,30-0,60% Mn e  $\leq$  0,10%Si). O segundo aço analisado foi um aço de médio carbono, o SAE 1045 (0,43-0,48% C, 0,60-0,90% Mn e 0,15-0,30 %Si) [58].

## 4.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS DE CORROSÃO

As amostras metálicas foram preparadas de modo que obtivessem uma face circular com 9 mm de diâmetro (63,61mm<sup>2</sup>), e embutidas em uma resina de Nylon em formato de sino que continha um diâmetro da base igual a 20 mm, os objetivos do embutimento foram: (i) isolar as laterais e a parte superior do eletrodo metálico, (ii) evitar interações do fluxo com regiões acima e abaixo do disco e (iii) eliminar o efeito de borda do disco [61].

Segue na figura 30 um esquema representativo das etapas da fabricação das amostras. Os desenhos técnicos detalhados encontram-se no APÊNDICE-A.



Figura 30 - Esquema básico para preparação das amostras.

Foi utilizada uma fita "veda rosca" de teflon na borda do metal para evitar que haja frestas entre a superfície metálica e o revestimento de nylon, esse isolamento foi também realizado em outros trabalhos [10].

Após o embutimento a superfície da amostra foi lixada com as lixas #150, #400, #600, #1200 e posteriormente polida com alumina 1 µm. O polimento foi realizado com o intuito de facilitar a avaliação macroestrutural das amostras após os ensaios de corrosão.

Antes de cada ensaio as amostras foram limpas com o uso de água destilada e álcool etílico, e com o auxílio de um lavador ultrassom, após a limpeza as superfícies das amostras foram secas com o uso de um soprador de ar quente. A figura 31 exibe os corpos de provas em detalhe, prontos para serem ensaiados.



Figura 31- Corpos de provas em detalhe.

#### 4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão e de corrosão acelerada pelo fluxo foram realizados no potensiostato/galvanostato PGSTAT 302N da Autolab, conectado ao software Nova 1.8 utilizado para aquisição e gerenciamento de dados. A figura 32 apresenta uma

visão geral do potenciostato em operação conectado a célula eletroquímica, juntamente com o rotor e a mangueira para alimentação de CO<sub>2</sub>.



Figura 32 - Visão geral do potenciostato com a célula eletroquímica em operação.

#### 4.2.1 ELETRODOS

A configuração utilizada nos ensaios de corrosão foi a configuração de três eletrodos, sugerida por diversos pesquisadores para o levantamento de curvas de polarização [19, 54 a 57]. Neste trabalho foram utilizados os aços SAE 1020 e 1045 em forma de disco como WE, o RE escolhido foi o eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCI) e o CE utilizado foi um eletrodo inerte de platina em forma de arame.

Foi utilizado um capilar de Luggin a fim de reduzir a queda ôhmica, apesar de a solução possuir considerável condutividade elétrica (devido a íons de Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup>), além disto, a maioria dos ensaios foi realizada em condições dinâmicas (fluido em movimento relativo). As figuras 33 e 34 mostram respectivamente a célula eletroquímica montada com os eletrodos, e os eletrodos dispostos em detalhe,

juntamente a outros acessórios. Em todos os ensaios foi verificada a temperatura do fluido na célula, por um termômetro de imersão, em todos os casos a temperatura se manteve em 21°C±1°C.



Figura 33 - Célula eletroquímica montada, com a configuração de três eletrodos.



Figura 34 - Eletrodos e acessórios utilizados na célula eletroquímica.

### 4.2.2 SOLUÇÕES

As soluções utilizadas foram soluções salinas, saturadas com CO<sub>2</sub>, com adições de pequenas quantidades de HAc. Ao todo foram estudadas 4 diferentes soluções:

- 1- Água deionizada + 3% de NaCl;
- 2- Água deionizada + 3% de NaCl + 300 ppm de  $C_2H_4O_2$ ;
- 3- Água deionizada + 3% de NaCl + 1000 ppm de  $C_2H_4O_2$ ;
- 4- Água deionizada + 3% de NaCl + 2000 ppm de  $C_2H_4O_2$ .

Os reagentes utilizados foram reagentes PA da marca Vetec com pureza de 99% min. para o NaCl e 99,7% min. para o CH<sub>3</sub>COOH. O gás CO<sub>2</sub> utilizado foi da marca Linde com pureza de 99,9% na fase líquida.

As soluções foram saturadas através do borbulhamento com gás de CO<sub>2</sub> por 60 minutos antes do início dos ensaios, a vazão do gás durante o borbulhamento foi regulada em 5 L/min. Durante o ensaio (após a saturação), o gás continuou sendo injetado na célula eletroquímica, porém acima da solução. Tal injeção foi realizada a fim de produzir uma atmosfera rica em CO<sub>2</sub>, evitando que o mesmo tendesse a sair da solução por difusão.

Em todos os ensaios as soluções foram substituídas, a fim de evitar alterações no comportamento eletroquímico devido contaminação da solução por íons ferrosos ou perda de CO<sub>2</sub>.

O pH e a quantidade OD foram medidos a fim de observar o efeito do borbulhamento e da adição de HAc na solução. O medidor de oxigênio dissolvido utilizado foi um da marca Hanna, modelo HI 9146, já o medidor de pH utilizado foi um do modelo mPA 210, com um eletrodo de Ag/AgCI. O medidor de pH foi calibrado previamente com duas soluções tampão com pH de 4,00 e 7,00. Segue abaixo nas figuras 35 e 36 os medidores de oxigênio dissolvido e pH, respectivamente.



Figura 35 - Medidor de oxigênio dissolvido modelo HI9146.



Figura 36 - Medidor de pH e soluções para calibração do medidor.

## 4.2.3 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Foram levantadas curvas de polarização catódica e anódica para as condições estáticas e para as condições com transporte de massa envolvido, desta forma foram realizados ensaios com três velocidades de rotação diferentes: 0, 900 e 4000 rpm. A polarização potenciodinâmica iniciou-se em um potencial de -750 mV a partir do OCP e prosseguiu até um potencial de +400 mV. Tal range de potencial foi escolhido de forma que todas as principais reações catódicas e anódicas pudessem

ser observadas. A taxa de varredura utilizada foi de 2 mV/s, a qual foi escolhida a fim de minimizar as alterações de área do metal durante o ensaio (Garsany e Pletcher [10] utilizaram uma taxa de varredura de 5 mV/s). Todos os ensaios de corrosão foram realizados no laboratório TRICORRMAT (laboratório de tribologia, corrosão e materiais) da UFES (Universidade Federal do Espírito Santo). O *script* com as linhas de comando do programa utilizado nos ensaios encontra-se no APÊNDICE-B.

Na tabela abaixo (tabela 2) podem ser observadas as principais condições de ensaios de maneira resumida. Cada condição foi repetida de 3 a 5 vezes a fim de se conseguir obter parâmetros bem representativos.

| CONDIÇÕES DE ENSAIOS                |                      |                            |   |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------------|---|
| Tempo de OCP                        | 60 minutos           | Pressão de CO <sub>2</sub> | 1 atm   |
| Intervalo de<br>polarização         | -750 mV -400 mV      | Tempo de<br>borbulhamento  | 60 minutos                                    |
| Taxa de varredura                   | 2 mV/s               | Vazão de CO <sub>2</sub>   | 5L/min  |
| Eletrodo de referência              | Ag/AgCl              | Temperatura                | 21°C±1°C                                      |
| Contra eletrodo                     | Platina              | Soluções                   | 3%NaCl +<br>(0,300,1000 e 2000<br>ppm) de HAc |
| Material do eletrodo<br>de trabalho | SAE 1020 e 1045      | Velocidades                | 0, 900, 4000 rpm                              |
| Área exposta                        | 63,61mm <sup>2</sup> | Volume de<br>solução       | 500 ml  |
| Tipo da amostra                     | Disco                |                            |   |

Tabela 2 - Condições resumidas dos ensaios.

# 4.2.4 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS
Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização foram o OCP, o potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>), declives de Tafel anódicos e catódicos (ba e bc) e densidade de corrente limite difusionais (I<sub>Lim</sub>).

O valor de OCP foi obtido coletando o último valor de potencial registrado no potenciostato (em relação ao potencial do RE) durante o tempo de 60 minutos de imersão do WE em solução, antes de iniciar as polarizações. Todos os valores de OCP foram obtidos em condições estáticas (com eletrodo de trabalho em 0 rpm).

O  $E_{corr}$  foi obtido diretamente do software Nova 1.8 como o potencial onde ocorre a transição das curvas catóticas-anódicas (ou seja, o potencial onde a corrente medida tende ao seu menor valor). Os declives de Tafel e a  $I_{Lim}$  foram também obtidos com o auxilio do software Nova 1.8.

A i<sub>corr</sub> foi obtida conforme a equação 37, onde o valor de Rp foi calculado segundo a equação 39, onde o valor de  $\Delta E$  foi de  $\pm 6$  mV. O valor de B foi obtido conforme as equações 38 e 40.

As I<sub>Lim</sub> foram obtidas diretamente das curvas de polarização observando as regiões onde os valores de corrente permaneciam inalterados para uma grande variação de potencial aplicado.

#### 4.4 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

Após os ensaios de corrosão as amostras foram observadas com auxilio de microscópios ótico e eletrônico com o intuito de verificar o comportamento da corrosão localizada e uniforme.

#### 4.4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica foi realizada com o uso do microscópio Nikon Eclipse MA 200, e o software utilizado foi o NIS-Elements D32. Foram utilizados aumentos de 50, 100,

200, 500 e 1000 vezes utilizando tanto campo claro, campo escuro e em alguns casos lente polarizada. A seleção do tipo de lente e aumento foram selecionados conforme conveniência os contrastes e o tamanho da regiões a serem analisadas.

### 4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo EVO 40, operando a uma tensão de 20 KV.

As imagens foram geradas por elétrons secundários e elétrons retro espalhados e em alguns casos foi utilizado o acessório espectroscopia de dispersão de energia (EDS). O uso do EDS objetivou em identificar inclusões e impurezas que poderiam estar relacionadas com o surgimento de pites. Os aumentos utilizados foram de 500 a 2000 vezes, a distância de trabalho variou entre 8,5 a 9,0 mm. A figura 37 ilustra o MEV do laboratório de caracterização de superfície da UFES.



Figura 37 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), laboratório de caracterização de superfície da UFES.

### 4.4.3 DENSIDADE DE PITES

Após obtenção das imagens metalográficas foi medido a densidade de pites na maioria das amostras conforme a norma ASTM E562-11 (60), que estabelece padrões para determinação de quantidades de fases por contagem manual de pontos. Para cada condição foram selecionadas 5 amostras com aumento de 500 X, a malha gerada para a realização da contagem dos pontos foi de 10 X 10 (10 linhas por 10 colunas), totalizando um total de 100 pontos por imagem.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através das curvas de polarização foram organizados de modo que fosse possível analisar separadamente a influência do fluxo e da concentração de HAc nos principais parâmetros de corrosão. Além disso, também foi analisada a influência do tipo de material nas curvas de polarização.

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nas figuras 38.a e b e 39.a e b são apresentadas as microestruturas dos respectivos materiais. As amostras foram atacadas durante aproximadamente 15 segundos por uma solução de 4% Picral + 2% Nital, conforme [61]. Observa-se uma revelação do microconstituinte perlita com tal solução (coloração mais escura), além disto, os contornos de grãos também foram revelados. As quantidades de cada microconstituinte e suas respectivas durezas estão expostas na tabela 3.



Figura 38 a) Micrografia ótica do SAE 1020 (100 X); b) Micrografia ótica do SAE 1020 (500 X). Ataque com soluções de 4% de Picral +2% de Nital por 15 segundos.



Figura 39 a) Micrografia ótica do SAE 1045 (100 X); b) Micrografia ótica do SAE 1045 (500 X).Ataque com soluções de 4% de Picral +2% de Nital por 15 segundos.

Segue na tabela 3 a porcentagem de perlita e a dureza de ambos os materiais analisados. Os valores observados na tabela 3 estão de acordo com os previstos no catálogo do fabricante e no nos padrões de dureza cedidos pelos durômetros utilizados.

| Tabela 3 - Cara | cterização p | oreliminar do a | aço SAE | 1020 e 1 | 045 |
|-----------------|--------------|-----------------|---------|----------|-----|
|-----------------|--------------|-----------------|---------|----------|-----|

| MATERIAL | Porcentage<br>m de perlita | Porcentagem de<br>perlita (teórico) | Dureza<br>Vickers (300g) | Micro-dureza<br>Vickers (10 g)<br>– perlita | Micro-dureza<br>Vickers (10 g)<br>– ferrita |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---|---|
| SAE 1020 | 21,43 ± 4,5%               | 23%                                 | 138,11± 4,1%             | 150,78± 7,9%                                | 96,68 ± 3,6%                                |
| SAE 1045 | 58,55 ± 7,2%               | 57 %                                | 279,03 ± 2,8%            |   |   |

## 5.2 SATURAÇÃO DA SOLUÇÃO

A figura 40 ilustra a variação de OD antes e após o borbulhamento de CO<sub>2</sub>.Como pode ser observado, o teor de OD é reduzido após 1 hora de borbulhamento. Os valores típicos de OD antes do borbulhamento giram em torno de 5 ppm, entretanto após o borbulhamento este valor diminui para aproximadamente 1 ppm. Apesar desta diminuição na quantidade de OD, é provável que a reação de redução do

oxigênio ocorra nos sistemas estudados, podendo ser significativa no surgimento de pites [21 e 32]. Alguns outros trabalhos encontraram quantidades de OD em cerca de 0,5 ppm, após 60 minutos de borbulhamento [25, 30 e 64].



Figura 40 - Variação de oxigênio dissolvido antes e após a saturação de CO<sub>2</sub>.

A tabela 4 ilustra a variação de pH antes e após o borbulhamento, e também o valor de pH após a adição de pequenas concentrações de HAc.

| SOLUÇÃO  | pH antes do<br>borbulhamento | pH após o<br>borbulhamento | pH após a<br>adição de HAc |
|--|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Água destilada + 3% de NaCl                      | 7,5                          | 4,1                        | Х                          |
| Água destilada + 3% de NaCl<br>+ 300 ppm de HAc  | -                            | -                          | 3,5                        |
| Água destilada + 3% de NaCl<br>+ 1000 ppm de HAc | -                            | -                          | 3,2                        |
| Água destilada + 3% de NaCl<br>+ 2000 ppm de HAc | 6,3                          | 4,0                        | 3,1                        |

Tabela 4 - Variação de pH antes e depois da saturação e antes e depois da adição de HAc.

Nota-se na tabela 4 uma considerável redução nos valores de pH após 60 minutos de borbulhamento. A diminuição de pH para valores próximo a 4 deve se ao fato de

haver uma hidratação do  $CO_2$  formando  $H_2CO_3$  em solução, que posteriormente é dissociado gerando  $H^+$  [1, 2 e 5]. Observa-se também reduções nos valores de pH com adições de 300, 1000 e 2000 ppm de HAc. Nota-se neste caso que não há diferenças significativas entre os valores de pH para soluções com 1000 e 2000 ppm de HAc. Provavelmente os valores de pH em soluções com 1000 e 2000 ppm de HAc sejam próximos devido ao fato do HAc ser um ácido fraco não dissociando-se completamente [1,2,10 e 22].

#### 5.3 VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Durante o período que o OCP foi monitorado (60 minutos) não foram observadas mudanças significativas em seu valor, deste modo a possibilidade de formação ou diluição de filmes superficiais pode ser descartada [57]. A figura 41 ilustra um típico comportamento observado durante a monitoração do valor OCP ao longo dos 60 minutos. Nesta condição a variação foi de 5 mv em 60 minutos.



Figura 41 - Exemplo típico da evolução do OCP ao longo de 60 minutos (SAE 1020, 0 ppm de HAc)

A figura 42 ilustra os valores médios dos OCP nas condições estáticas estudadas, e como pode ser observado a adição de HAc produz um aumento moderado no valor médio do OCP, tornando-o menos negativo para ambas as ligas.



Figura 42-Valores médios de OCP obtido após 1 hora de imersão.

Foi observada uma diferença de aproximadamente 50 mV entre as condições com 0 e 1000 ppm de HAc, entretanto não há diferenças significativas entre as condições com 1000 ppm e 2000 ppm. O deslocamento dos valores de OCP para valores mais nobres podem está correlacionadas ao aumento dos valores das correntes limites de difusão do H<sup>+</sup>, que está relacionado à diminuição de pH da solução (conforme tabela 5), tal comportamento também é observado em outros trabalhos [10, 12 e 42].

Além do aumento das reações catódicas, há de se ressaltar que muitos autores observaram uma inibição das reações anódicas com a presença de HAc [7 e 45]. Deste modo, podemos afirmar que há uma competição entre os mecanismos de aumento das reações catódicas e inibição das reações anódicas.

Por fim, considerando os desvios padrões, não há diferenças de comportamento entre os dois materiais, com ou sem HAc.

#### 5.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios realizados em condições dinâmicas foram realizados em duas velocidades de rotação, 900 e 4000 rpm, representando velocidades angulares de 94,24 e 418,88 rad/s, respectivamente 9427 e 41900 Reynolds.

São apresentadas a seguir, as curvas de polarização para as diversas rotações e para diversas quantidades de HAc. Além disto, é apresentada uma correlação entre a I<sub>Lim</sub> e a velocidade angular.

### 5.4.1 INFLUÊNCIA DO FLUXO

Segue abaixo nas figuras 43 e 44 as curvas de polarização para ambas os aços SAE 1020 e SAE 1045, respectivamente em condições onde não há presença de HAc. Todas as curvas de polarizações exibidas foram selecionadas de maneira que fossem mostrados todos os fenômenos da maneira mais representativa possível.



Figura 43 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações para o aço SAE 1020. Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>.



Figura 44 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações para o aço SAE 1045. Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>.

De modo geral pode se observar nas figuras 43 e 44 que há aumento no  $E_{corr}$  com o aumento da velocidade de rotação (para ambas as ligas). Além disto, observa se um nítido aumento das reações catódicas com o aumento da rotação (ocasionado pelo aumento da I<sub>Lim</sub>), este mesmo comportamento é observado em outros trabalhos [27 e 43].

No ramo anódico, praticamente não há diferenças entre as curvas das velocidades de 900 e 4000 rpm, entretanto, se comparadas estas curvas com a de condição estática, observa-se um deslocamento da mesma para potenciais menos negativos. Em relação às reações catódicas, pode se observar um comportamento difusional predominante para as condições dinâmicas, devido ao aumento das correntes limites de difusão, que podem ser observadas tanto na figura 43 e quanto na figura 44 (entre os potenciais de -1 a -0,7 V aproximadamente). Este trecho reto indica que a taxa máxima de redução do íon H<sup>+</sup> é controlada por um processo difusivo, paralelo a redução do H+ ocorre a redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e do O<sub>2</sub>. Neste contexto, observa-se um considerável aumento no valor absoluto das I<sub>corr</sub> com o aumento da rotação, entretanto em condições estáticas, não há a presença de trechos retos. Tal comportamento é observado em diversos outros trabalhos e modelos [5, 6, 8, 26 e

27]. Isto ocorre, pois nesta condição o transporte de massa é relativamente baixo de modo que a quantidade de íons em solução não atinja a taxa máxima de reação.

A figura 45 correlaciona a corrente limite de difusão com a raiz quadrada da velocidade angular do eletrodo para ambos os materiais.



Figura 45 – Variação da corrente limite de difusão com a velocidade de rotação para os aços SAE 1020 e 1045. Solução saturada com CO<sub>2</sub> com 3% de NaCl.

Os dados obtidos na figura 45 estão resumidos e expostos na tabela 5.

| Dados obtidos da equação de Levich |         |                          |                          |          |                |                  |  |
|------------------------------------|---------|--------------------------|--------------------------|----------|----------------|------------------|--|
|                                    | Rotação |                          | I <sub>Lim</sub> (A/cm²) | Desv.    |                |                  |  |
| Material                           | (rpm)   | I <sub>Lim</sub> (A/cm²) | (teórica)                | Padrão   | Coef. Variação | K(A/(rad/s)^1/2) |  |
| 1020                               | 900     | 3,84E-04                 | 2,94E-04                 | 4,11E-05 | 0,11           | 2,86E-01         |  |
|                                    | 4000    | 6,92E-04                 | 6,20E-04                 | 3,36E-05 | 0,05           |                  |  |
| 1045                               | 900     | 3,98E-04                 |                          | 5,54E-05 | 0,14           | 2,56E-01         |  |
|                                    | 4000    | 6,75E-04                 |                          | 7,00E-05 | 0,10           |                  |  |

Tabela 5 - Dados obtidos através da equação de Levich.

A figura 45 e a tabela 5 mostram que aumentando a rotação do eletrodo de 900 para 4000 rpm, há um acréscimo de cerca de 80% no valor médio da  $I_{Lim}$ . Ou seja,

consideração os valores experimentais da tabela 5, observa-se que os valores de  $I_{Lim}$  aumentaram a uma proporção de 2,1 para o aço SAE 1020 e 1,7 para o aço SAE 1045, sendo que o aumento da raiz quadrada da rotação foi de 1,8. De fato há de se esperar uma boa correlação entre a velocidade de rotação e a  $I_{Lim}$ , uma vez que as quantidade de  $O_2$  e  $H_2CO_3$  permaneceram constantes na solução. Além disto, considerando as barras de desvio padrão, observa-se que não há diferenças entre os valores médios de  $I_{Lim}$  entre ambas ligas estudadas.

As figuras de 46, 47 e 48 exibem a influência do fluxo nas curvas de polarização para as condições com 300, 1000 e 2000 ppm de HAc, respectivamente.



Figura 46 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 300 ppm de HAc com a liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.





Figura 47 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 1000 ppm de HAc com a liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.



Figura 48 - Influência do fluxo nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, 2000 ppm de HAc com a liga SAE 1020.

Nota-se nas figuras 46, 47 e 48 que as reações catódicas são aumentadas em condições dinâmicas, havendo pouca diferença entre as condições de 900 e 4000 rpm. Outra observação que pode ser feita é em relação ao não surgimento de trechos retos horizontais que caracteriza a ausência de uma I<sub>Lim</sub> do íon H<sup>+</sup>. O fato de não haver a presença de I<sub>Lim</sub> nas condições estudadas acima, deve se ao fato de que há íons H<sup>+</sup> em "abundância" devido a pequenas quantidades de HAc não dissociado em solução que se dissocia posteriormente em H<sup>+</sup>. Tal comportamento é também observado nos trabalhos [8, 27 e 42]. No trabalho de Sun e colaboradores[27] é observado que a partir da adição de 100 ppm de HAc já não ocorre uma nítida I<sub>Lim</sub> nas curvas de polarização catódica na corrosão por CO<sub>2</sub>. Segundo Zhang e Cheng [43] este desaparecimento ocorre pois, após a adição de certa quantidade de HAc, o controle de reação não depende somente do transporte de massa, e sim do controle misto ou somente por ativação, uma vez que a partir de certas quantidades de HAc há íons H<sup>+</sup> em abundância para serem reduzidos.

Em relação às reações anódicas, é possível observar diferenças mais acentuadas em soluções com maiores quantidades de HAc, do que as exibidas nas figuras 43 e 45. Neste caso pode-se notar o surgimento de mais de um trecho linear, com inclinações diferentes, que sugerem que há mais que uma reação anódica ocorrendo. Tais reações provavelmente são afetadas pelos íons Ac<sup>-</sup>[7], e também são observadas em outros trabalhos [12 e 44]. Em alguns casos acredita-se que possa haver uma formação de um "pseudo-filme" na superfície metálica em casos onde haja soluções com altas quantidades de HAc. Uma possibilidade para este comportamento deve-se a adsorção do acetato na superfície metálica que pode influenciar no processo de diluição do Fe [44 e 46].

O uso da extrapolação da reta de Tafel para determinar os parâmetros como  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  nos casos acima foi limitado, pois as condições para o uso desta técnica não foram integralmente observadas, por ser tratar de um sistema onde não há um controle puramente por ativação [56 a 59].

Novamente, não foram observadas diferenças significativas entre os dois tipos de materiais estudados.

# 5.4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HAc

As figuras 49, 50 e 51 ilustram a influência da quantidade de HAc nas curvas de polarização para as condições estáticas, com 900 e 4000 rpm.



Figura 49 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e0 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.



Figura 50 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e 900 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.





Figura 51 - Influência da concentração de HAc nas curvas de polarizações: Solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub> e 4000 rpm, liga a) SAE 1020 e b) SAE 1045.

Pode ser observado nas figuras 49 a 51 que não há uma relação bem definida entre os valores de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  com o aumento da adição de HAc. O único caso onde houve um deslocamento proporcional no  $E_{corr}$  tornando-o mais positivo com a adição de HAc, enquanto que a  $I_{corr}$  diminui foi observado na condição sem agitação, figura 50.a (SAE 1020 e 0 rpm).

Em relação às reações anódicas, novamente pode se observar um comportamento distinto entre condições com e sem HAc. Neste contexto, o aumento da quantidade de HAc acentua a diferença na forma das curvas anódicas quando comparado a condições sem adição de HAc, novamente deve-se ressaltar que tal alteração de forma deve-se a provável interação dos íons de Ac<sup>-</sup> na dissolução do Fe na superfície do metal, como citado por [7,10,12, 27 e 46].

As figuras 52, 53.a e 53.b ilustram separadamente as curvas das reações anódicas e catódicas, respectivamente. Tais curvas foram selecionadas de modo que a maioria dos processos envolvidos na corrosão por CO<sub>2</sub> fossem ilustrados.



Figura 52 - Curvas anódicas do SAE 1020 para diversas concentrações de HAc e 0 rpm.





Figura 53 - Curvas catódicas do SAE 1020 para diversas rotações. a) 0 ppm e b) 2000 ppm.

É observado na figura 52 que nas condições sem HAc e com 300 ppm de HAc há apenas um trecho inclinado, sugerindo que há apenas uma reação ocorrendo no ramo anódico. Entretanto quando observadas as condições com 1000 e 2000 ppm de HAc nota-se duas "curvas" consecutivas que sugerem que há mais de uma reação ocorrendo no ramo anódico. Alguns trabalhos, utilizando a técnica de EIS, observaram um "loop indutivo" que pode representar a presença de um filme de intermediário adsorvido na superfície metálica [12, 43 e 46]. Por exemplo, Zhang e Cheng [43] observaram que a partir de 3000 ppm de HAc há uma significativa influência de filmes adsorvidos na superfície, por outro lado altas concentrações de HAc diminui o pH da solução e dificulta a formação de filmes. Guo e colaboradores [46] afirmam que o Ac<sup>-</sup> pode afetar a dissolução do ferro, entretanto o comportamento da curva anódica depende da condição superficial do material.

Na figura 53.a, são observadas diferenças entre as curvas catódicas para as condições estáticas e dinâmicas, é visto um surgimento (aumento) da I<sub>Lim</sub> conforme àrotação aumenta. Já na figura 53.b, a única alteração observada foi o deslocamento das curvas para potenciais mais nobres, sugerindo que há diferentes mecanismos envolvidos nos casos com e sem HAc. No caso da ausência de HAc há um nítido controle do transporte de massa, contudo, a medida que se aumenta a concentração de HAc tal controle passa a ser misto e posteriormente por ativação [27 e 43].

Novamente fica nítido que há diversos mecanismos e reações agindo simultaneamente na corrosão por CO<sub>2</sub>, tornando o sistema de fato complexo, ocasionando até os dias atuais controvérsias entre renomados pesquisadores do tema.

Os resultados das curvas anódicas foram corrigidos por regressão não linear utilizando o programa Origin 8.0. A figura 54 mostra que tanto o escoamento quanto a adição de HAc tem efeito na resistência da queda ôhmica não compensada (Ru), cujos maiores valores foram calculados na condição estática com pouca ou nenhuma adição de HAc (0 e 300 ppm). Com a adição de 1000 e 2000 ppm de HAc, a maior disponibilidade de íons faz com que Ru se aproxime dos valores das condições com escoamento. Para 900 e 4000 rpm, os valores de Ru estão na faixa de 10-12  $\Omega$  sendo que para as duas velocidades o maior valor é na condição sem HAc assim como para a condição estática.



Figura 54 - Queda ohmica calculada por regressão não linear para diversas concentrações e velocidades.

Os resultados exibidos na figura 54 corroboram com a possibilidade de formação de filmes superficiais, uma vez que o valor de Ru pode ser afetado por surgimentos ou diluição de filmes adsorvidos, mudanças de resistividade da solução ou por outros fatores experimentais [54 e 55].

Na figura 55 são apresentados os valores dos declives de Tafel anódico obtidos e corrigidos por regressão não linear.

Observando a figura 55, nota-se em termos de valores médios, que na condição estática há um suave aumento dos valores de declives de Tafel anódico. Porém não há diferenças entre as condições com 900 e 4000 rpm, estando tais condições com valores muito semelhante ao valor teórico da dissolução do ferro (0,035V/dec).



Figura 55 - Valores de declives de Tafel anódico obtidos das curvas de polarização, corrigidos por regressão linear.

## 5.5 POTENCIAL DE CORROSÃO (E<sub>CORR</sub>)

As figuras 56 e 57 ilustram a variação do  $E_{corr}$  com a adição de HAc para as condições dinâmicas e estáticas, para os aços SAE 1020 e 1045 respectivamente.



Figura 56 - Potencial de corrosão do aço SAE 1020 para diversas concentrações de HAc e diversas rotações.



Figura 57 - Potencial de corrosão do aço SAE 1045 para diversas concentrações de HAc e diversas rotações.

A figura 56 mostra que há um deslocamento do valor médio de  $E_{corr}$  do aço SAE 1020 para valores mais positivos (cerca de + 100 mV) em condições dinâmicas. Entretanto, considerando a barra de desvio padrão, pode se observar que não há diferenças significativas nos potenciais de corrosão para as condições de 900 e 4000 rpm, com exceção dos casos com 0 e 300 ppm de HAc que apresentam uma pequena diferença no valor de  $E_{corr}$ .

Também pode ser notado que há um ligeiro deslocamento no valor médio do potencial de corrosão quando comparada as condições com e sem adição de HAc, porém não foram observadas diferenças significativas entre as diversas concentrações de HAc, com exceção da condição com 300 ppm de HAc nas condições dinâmicas.

Como apresentado na figura 57, o material SAE 1045 também apresenta um ligeiro deslocamento nos E<sub>corr</sub> para valores mais positivos em condições dinâmicas, entretanto neste caso as diferenças de potenciais foram de aproximadamente 150 mV. Novamente, não foram observadas diferenças significativas entre os E<sub>corr</sub> para as diversas concentrações de HAc.

Muitos pesquisadores associaram a variação do E<sub>corr</sub> diretamente as alterações nas reações catódicas e a inibição das reações anódicas proporcionadas pela adição de

HAc [6, 7, 8, 10, 27 e 43]. Garsany e colaboradores[10] atribui o aumento do  $E_{corr}$  com o aumento da concentração de HAc devido a excesso de reagentes para o número de sítios ativos disponíveis. Cheng e Zhang [43] relataram que a partir de concentrações de 500 ppm de HAc em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> há um controle por ativação e o efeito do transporte de massa pode ser desprezível em alguns casos.

Entretanto, em relação à mudança do  $E_{corr}$  devido à alteração da rotação, a maioria dos estudos reportou um deslocamento de cerca de 50 mV. Neste caso, sugere-se que os menores valores de  $E_{corr}$  para condições estáticas, estão relacionados com a redução do  $O_2$  dissolvido em solução, uma vez que os valores de OD neste trabalho foram de aproximadamente 1 ppm enquanto em outros trabalhos são estabelecidos quantidades de algumas ppb.

Novamente não foram observadas mudanças significativas entres ambos os materiais.

### 5.6 CORRENTE DE CORROSÃO (I<sub>CORR</sub>)

As figuras 58 a 60 ilustram as correntes de corrosão estimadas de ambas as ligas, pelo método da extrapolação de Tafel e pelas equações do método de RPL. Apesar da RPL não ser o método mais adequado para a medição de I<sub>Corr</sub> onde se tem um controle misto, lançaremos mão das equações referentes à esta técnica (seção 3.9). Muitos pesquisadores assim o fazem e comparam seus valores de I<sub>Corr</sub> com os valores obtidos por perda de massa.



Figura 58 - Valores de Icorr calculadas por extrapolação de Tafel, utilizando os valores de Ba corrigidos por regressão não linear para o SAE 1020. \*Condições com 0 ppm de HAc, 900 rpm e 4000 rpm foram obtidas conforme valores de corrente limite.



Figura 59 – Valores de corrosão calculados segundo o método de RPL, para diversas concentrações de HAc e rotação para o SAE 1020.



Figura 60 - Valores de corrosão calculados segundo o método de RPL, para diversas concentrações de HAc e rotação para o SAE 1045.

Observa-se na figura 58 que há uma grande discrepância entre os valores de  $I_{Corr}$  das condições sem HAc em condições dinâmicas em relação as demais, nota-se nestes dois casos (0ppm, 900 rpm e 4000 rpm) que o controle da corrosão é puramente por difusão, onde não há outros mecanismos agindo simultaneamente (como por exemplo a inibição das reações anódicas). Já para os demais casos observam-se valores de  $I_{corr}$  muito próximos (considerando as barras de desvios padrão) onde há competição de diversos mecanismos.

Na figura 59 pode se observar que não há uma relação linear entre a corrente de corrosão e a concentração de HAc. Além disto, pode se observar que não há uma mudança significativa nos valores médios das densidades de corrente de corrosão em todas nas condições com HAc, sugerindo que não há formação ou diluição de filmes de filmes protetores nas condições estudadas. Nas condições sem HAc e com 300 ppm de HAc, há um comportamento semelhante entre a condição estática e com 900 rpm. Já para condições com quantidades maiores de HAc, ambas as condições dinâmicas têm valores de I<sub>corr</sub> muito semelhantes, enquanto que a condição estática apresenta considerável redução no valor de I<sub>corr</sub>.

Pode se observar que a condição com maior valor médio de  $I_{corr}$  é a condição com 4000 rpm e 0 ppm de HAc, este comportamento pode ser previsto observando a figura 43 onde nota-se um significativo aumento nas reações catódicas devido ao maior transporte de massa de do íon H<sup>+</sup>.

A figura 60 mostra que também não foram observadas mudanças significativas nas I<sub>corr</sub> em todas as condições estudas, sugerindo que assim como no caso da figura 59, não há formação ou diluição de filmes superficiais. Também foi observado que a condição com maior I<sub>corr</sub> foi a condição com 4000 rpm e 0 ppm de HAc, desta forma os mesmos comentários feitos para o caso anterior, também se faz jus neste caso. Por fim observa-se na figura 60 que há uma grande proximidade entre os valores de I<sub>corr</sub> para todas as condições com adição de HAc, somente na condição de 0 ppm que há uma discrepância entre a condição de 4000 rpm e as demais.

Os resultados expostos nas figuras 58, 59 e 60 estão em desacordo com os obtidos por [22] e por Nesic e colaboradores [8] que investigaram e modelaram a corrosão do aço carbono por  $CO_2$  na presença de HAc e observaram que, a 40°C e 60°C, na faixa de 0 a 5000 ppm de HAc não dissociado, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de HAc, assim como Garsany e Pletcher [10] que encontraram uma relação linear entre  $I_{corr}$  e concentração de HAc, tanto em condições estáticas quanto dinâmicas. Yin e colaboradores[12] também observaram uma relação linear entra  $I_{corr}$  e a quantidade de HAc em solução, em temperaturas entre 30 e 60°C e concentrações de 0 a 5000 ppm de HAc em condições estáticas.

No entanto, os resultados deste trabalho concordam com os obtidos por diversos outros trabalhos [7, 27, 45 e 47].

Dentre os trabalhos que não observaram uma relação linear entre  $I_{corr}$  e concentração de HAc, destaca-se o trabalho de Crolet e colaboradores [7] com soluções contendo de 0,00001 a 1 M de HAc.Foi verificado que a parte anódica da reação foi inibida pelo HAc. A mudança da taxa de corrosão com a adição de HAc foi atribuída ao fato de HAc afetar a formação e a estabilidade de filmes de Fe<sub>3</sub>C. Sun e colaboradores [27] observaram um aumento contínuo na taxa de corrosão em concentrações de 0 a 100 ppm de HAc, de 100 a 1000 ppm de HAc não foi observado alterações significativas e de 1000 a 5000 ppm de HAc foi observado uma diminuição no valor de I<sub>corr</sub>, tal estudo foi conduzido em soluções semelhantes a deste trabalho e pH 4 (constante). Gulbrandsen e Bilkova [45], observaram que a

taxa de corrosão uniforme alcança um máximo a 60 ppm de HAc não dissociado, decrescendo significativamente após esse valor. Por fim, Fajardo e colaboradores[26] observaram que não há uma mudança significativa na taxa de corrosão devido alterações na concentração de ácidos orgânicos, entretanto outros fatores como temperatura, rotação (transporte de massa) e pH podem ter forte influência na I<sub>corr</sub>.

#### 5.7 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Analisando as superfícies das amostras antes e após os ensaios de corrosão foram observados um alto ataque uniforme, em especial nos contornos de grãos, além disto, em praticamente todas as condições, para ambos os materiais foram observados pites com diâmetros variando entre 1,5 a 15 µm.

As maiores quantidades de pites foram observados nas condições onde havia HAc, entretanto também foi observado pequenas quantidades de pites nas condições onde não havia presença de HAc.

Estes resultados não estão de acordo com os resultados de Amri e colaboradores [63], pois o mesmo não observou crescimento de pites em soluções saturadas com 0,01 M, NaCl saturada com 1 bar de CO<sub>2</sub> sem adição de HAc, neste trabalho foi considerado que os pites podem surgir devido as inibições das reações anódicas. Entretanto como foi encontrada uma quantidade de aproximadamente 1,0 ppm de O<sub>2</sub> em solução, a presença de pite nas condições sem HAc pode estar associado a presença de O<sub>2</sub>. Schmitt [21] e Lyle e Schutt [32] relataram a influência da presença do oxigênio dissolvido na corrosão localizada.

Outro fator que favorece o aparecimento de pites em todas as condições é o baixo valor de pH (menor que 4), que dificulta a formação de filmes protetores na superfície do material [7 e 67].

As figuras 61 e 62 ilustram típicas imagens obtidas no microscópio ótico após os ensaios de corrosão dos aços SAE 1020 e 1045, respectivamente, pode se observar as regiões onde ocorrem ataques localizados, uniforme e nos contornos de grãos.



Figura 61 - Microscopia ótica do aço SAE 1020 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 1000 ppm de HAc e 0 rpm (aumento de 500x).



Figura 62- Microscopia ótica do aço SAE 1045 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 0 ppm de HAc e 900 rpm (aumento de 500x).

As figuras 63 e 64 ilustram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura que exibe nitidamente a presença de pites em condições sem e com adição de HAc.



Figura 63- Microscopia eletrônica de varreduta do aço SAE 1045 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 0 ppm de HAc e 0 rpm (aumento de 2000x).



Figura 64- Microscopia eletrônica de varreduta do aço SAE 1020 após ensaio de corrosão em solução com 3% de NaCl, saturada com CO<sub>2</sub>, com 300 ppm de HAc e 900 rpm (aumento de 2000x).

As densidades de pites obtidas a partir das imagens metalográficas estão ilustradas nas figuras 65 e 66.



Figura 65 - Densidade de pite da liga SAE 1020, obtida conforme a norma ASTM E562-11.



Figura 66 - Densidade de pite da liga SAE 1045, obtida conforme a norma ASTM E562-11.

Pode se observar na figura 65 que há um suave aumento no valor médio de densidade de pites com o aumento da concentração de HAc. Entretanto foi observado na figura 66 um valor médio praticamente constante de densidade de

pites para todas as concentrações, apresentando apenas pequenas variações no valor médio devido a alterações na velocidade de rotação.

Estes resultados estão parcialmente em desacordo com os resultados obtidos por Guisso [47], pois o mesmo não encontrou pites em nenhuma condição na ausência de HAc. Entretanto Schimitt e Feinen [64] investigaram os efeitos de ânions e cátions na iniciação de pites para aços carbono baixa liga e ferro puro, e segundo estes autores, a corrosão por pite pode ser causada principalmente pela presença do íon bicarbonato e não por HAc.

Além da densidade de pites, através do MEV utilizando a técnica de EDS, foram identificadas inclusões e impurezas, que podem ter influenciado o ataque localizado além da presença de oxigênio. Os principais elementos encontrados nos EDS foram AI, Ca, Si, Mg, Mn e S.

# 6. CONCLUSÃO

As principais conclusões deste trabalho evidenciam que há uma complexa interação entre as reações catódicas e anódicas, tanto em relação à concentração de HAc quanto em relação ao fluxo.

Em relação ao fluxo, foi observada uma diferença significativa nos valores dos  $E_{corr}$ , para as condições dinâmicas foram observados valores mais positivos de  $E_{corr}$  para ambas as ligas estudadas, tal comportamento é atribuído ao aumento das reações catódicas em questão dependendo também da redução do oxigênio dissolvido em solução. Foi também observado um controle puro por difusão em condições dinâmicas sem HAc, ocasionando valores maiores de I<sub>corr</sub> nestas condições.

Em relação à concentração de HAc não foram observadas mudanças consideráveis tanto nos valores de E<sub>corr</sub> quanto nos valores de I<sub>corr</sub>, sugerindo que, apesar do HAc agir como fornecedor de íons H<sup>+</sup>, o mesmo também pode influenciar nas reações anódicas envolvidas, devido principalmente a presença do íon Ac<sup>-</sup>.

Por fim foram observados pites em praticamente todas as condições, inclusive nas condições sem HAc, sugerindo que os pites podem ser nucleados a partir de pequenas quantidades de O<sub>2</sub> em solução, inclusões, impurezas e também pelo íon bicarbonato.

# 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetir os ensaios mantendo o pH da solução fixo, comparando-os com os dados atuais, afim de verificar se as alterações nas curvas catódicas deve-se somente a mudança de pH da solução.
- Realizar testes de perda de massa a fim de compará-los com os dados obtidos por RPL e extrapolação da reta de Tafel.
- Realizar ensaios em outros regimes de escoamento (turbulento e de transição).
- Repetir os ensaios em temperaturas superiores e/ou com pH superior, a fim de avaliar a influência da concentração de HAc e do fluxo em condição de formação de filme protetor.
- Realizar ensaios de Impedância Eletroquímica para as condições estudadas.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. DUGSTAD, A.**Fundamental Aspects of CO2 Metal Loss Corrosion**. NACE 06111. Kjeller, Norway : NACE, 2006.

2. NESIC, S.Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. Corrosion Science. 2007.

3. DUGSTAD, A.; LUDE, L.; NESIC, S. Control of Internal Corrosion in Multi-Phase Oil and Gas Pipelines. s.l. : Gulf Publishing, 1994.

4. FOSBOL, P. L.Carbon Dioxide Corrosion: Modelling and Experimental Work Applied to Natural Gas Pipelines. Kongens Lyngby : s.n., 2008.

5. NESIC, S.; POTS, B. F. M.; POSTLETHWAITE, J.; e THEVENOT N.Superposition of difusion and chemical reaction controlled limiting currentsapplication to CO2 corrosion. The Journal of Science and Engineering. 1995.

6. NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; THEVENOT, N.; OLSEN, S.**An Eletrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions.**Corrosion Science. 1996.

7. CROLET, J-L.; THEVENOT J.;THEVENOT N.; e DUGSTAD, A.**Role of Free** Acetic Acid on the CO2 Corrosion of Steels. Corrosion. 1999.

8. GEORGE, K.; NESIC, S.; de WAARD, C.**Eletrochemical Investigation and Modeling of Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Acetic Acid.** Corrosion. 2004.

9. NORDSVEEN, M.; NESIC, S.; NYBORG, R.; STANGELAND A.**A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part1: Theory and Verification**. Corrosion Science. 2001, Vol. 59.

10. GARSANY, Y.; PLETCHER, D.; HEDGES, B.**The Role of Acetate in CO2 Corrosion of Carbon Steel: Has the Chemistry Been Forgotten?**Corrosion. 2002.

11. GARSANY, Y.;PLETCHER, D.**The Role of Acetate in CO2 Corrosion of Carbon Steel: Studies Related to Oilfield Conditions**. Corrosion. 2003.

12.YIN, Z. F.; BAI, Z. Q.; ZHOU W. J.; LI B.**Effect of Acetic Acid on CO2 Corrosion** of Carbon Steel in NaCl Solution. Surface and Interface Analysis. 2010.

13.NAZARI, M. H.; ALLAHKARAM, S. R. The effect of acetic acid on the CO2 corrosion of grade X70 steel. Material and Design. 2010.

14. HURLEN, T.; GULVADSEN, R.; TUNOLD, F.; BLAKER, P. G.; LUNDE, J.**Effects** of **Carbon Dioxide on Reactions at Iron Electrodes in Aqueous Salr**. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1984.

15. NESIC, S.; THEVENOT, N.; CROLET, J-L.Eletrochemical Properties of Iron **Dissolution in CO2 Solutions-basics revisited**. Corrosion. 1996.

16. de WAARD, C.;WILLIAN, D. E.**Carbonic Acid Corrosion of Steel**. Corrosion. 1975.

17. GRAY, L. G. S.; ANDERSON, B. G.; DANYSH, M. J.; TREMAINE, P. R. Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4. Corrosion.1989.

18. SCHMITT, G.; ROTHMAN, B.Werkst Korros. 1977.

19. GENTIL, V.Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 1996.

20. POULSON, B.Complexities in predicting erosion corrosion. WEAR. 1999.

21. SCHMITT, G.; HORSTEMEIER, M.Fundamental Aspects of CO2 Metal Loss Corrosion-PartII:Influence of Different Parameters on CO2 Corrosion Mechanism. Corrosion. 2006.

22.DOUGHERTY, J. A.A Review of the Effect of Organic Acids on CO2 Corrosion. Corrosion. 2004.

23. NESIC, S.; LEE, K-L J. A Mechanistic Model for CO2 Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Scales-Part 0: Scale Growth Model. Corrosion. 2003.

24. UEDA, M.; TAKABE, H.Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO2 Environments. Corrosion.1999.

25. CROLET, J-L.; THEVENOT, N.; NESIC, S.Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers. Corrosion. 1998.

26. FAJARDO, V.; CANTO, C. BROWN, B.; NESIC, S.Effect of Organic Acid in CO2 Corrosion. Corrosion. 2007.

27. SUN, .; GEORGE, K.; NESIC, S.The Effect of CL- and Acetic Acid on Localized CO2 Corrosion in Wet Gas Flow. Corrosion. 2003.

28. MOISEEVA, L. S.**Carbon Dioxide Corrosion of Oil and Gas Field Equipment**. Protection of Metals. 2005.

29. DUGSTAD, A.; LUNDE, L.; VIDEM, K.**Parametric Study of CO2 Corrosion of Carbon Steel**. Corrosion. 94.

30. GOMES, A. C. T.ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO COM NaHCO3 e CO2. Dissertação de Mestrado. Curitiba : s.n., 2005.

31.MARTIN, R. L.Corrosion Consequences of Oxygen Entry into Oilfield Brines. Corrosion. 2002.

32. LYLE, F. F.; SCHUTT, H. U.**CO2 / H2S Corrosion under Wet Gas Pipeline Conditions in the Presence of Bicarbonate, Chloride, and Oxygen**. Corrosion. 1998.

33. TELLES, P. C. S.Tubulações industriais: materiais, projeto montagem. Rio de Janeiro : LTC, 2001.

34. BURKE, P. A. "Synopsis: Recent Progress in the Understanding of CO2 Corrosion". Advances in Corrosion. 1984.

35. SCHMITT, G.Fundamental Aspects of CO2 Corrosion. Advances in CO2 Corrosion. 1984.

36. KERMANI, M. B.; GONZELES, J. C.; LINNE, C.; DOUGAN, M.; COCHRANE, R. Development of Low Carbon Cr-Mo Steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oilfield Applications. Corrosion. 2001.

37. PALACIOS, C. A.; SHADLEY, J. R. Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO2-saturated NaCL Brine. Corrosion. 1991.

38. DUGSTAD, A.; HEMMER, H.; SEIERSTEN, M.Effect of Steel Microstructure upon Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation. Corrosion. 2000.

39. LOPEZ, D. A.; SIMISON, S. N.; SANCHEZ, S. R.**The Influence of Steel Microstructure on CO2 Corrosion. EIS Studies on the Inhibition Efficiency of Benzimidazole**. Electrochimica Acta. 2003, Vol. 48.

40. NICE, P. I.; UEDA, M.The Effect of Microstructure and Chromium Alloying content to the Corrosion Resistance of Low-Alloy Steel Well Tubing in Seawater Injection Service. Corrosion. 1998.

41. VETTER, K. J.**Electrochemical Kinetics, Theoretical Aspects.**Sections 1, 2, and 3 of Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects, translation from German.Academic Press. New York : s.n., 1967.

42. NESIC, S.Investigation of the Mechanism for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel. Investigation of the Mechanism for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel. Corrosion. 2013.

43.ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F.On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO2-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production. Corrosion Science. 2008.

44. ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Corrosion of X65 steel in CO2-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid. Corrosion S. 2009.

45. GULBRANDSEN, E.; BILKOVA, K.Solution Chemistry Effects on Corrosion of Carbon Steels in Presence of CO2 and Acetic Acid. Corrosion. 2006.

46. GUO, X. P.;CHEN, Z. Y.; LIU, D.; BANDO, K.; TOMOE, Y.**The Effect os Acetic** Acid and Acetate on CO2 Corrosion of Carbon Steel. Corrosion. 2005.

47. GUISSO, R. M.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 de mestrado. Vitória, 2013.

48. SCHMITT, G.; BAKALLI, M.A CRITICAL REVIEW OF MEASURING TECHNIQUES FOR CORROSION RATES.Corrosion. 2006.

49. GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L.Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel. Eletrochemical.

50. KERMANI, M. B.; MORSHED, A.**Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A compendium**.Corrosion. 2003.

51. EFIRD, K. D.FLOW ACCELERATED CORROSION TESTING BASICS.s.l. : NACE expo, 2006.

52. GABE, D. R.; WALSH, F. C.**The rotating cylinder electrode: a review of development**. Applied electrochemistry. 1983.

53. SCHMITT, G.; ROTHMAN, B.**Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production-Selected Papers**.Reference Book by National Association of Corrosion Engineers. Houston : s.n., 1984.

54. KELLY, R. G.; SCULY, J. R.; BUCHHEIT, R. G.**Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York : s.n., 2003.

55. **WOLYNEC, Stephan.**Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo : EDUSP, 2003.

56. Cottis, R. A.Shreir's Corrosion. Manchester : Elsevier, 2010.

57. SCULLY, John R. Electrochemical Tests. Coletânea AST. 2005.

58. GUIA DO AÇO. GUIA DO AÇO ARCELOR MITTAL. 2013.

59. BRUCE, L.; BRAMFITT, A.; BENSCOTER, O. ASM INTERNATIONAL. Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels. 2002.

60. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. NORMA ASTM. s.l. : ASTM INTERNATIONAL, 2011.

61. OPEKAR, F.; BERAN, P.**ROTATING DISK ELECTRODES**. Journal of Eletroanalytical Chemistry.1976.

62. E SILVA, E. R. R. de L.ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO COM NAHCO3 e CO2. Dissertação de mestrado. Curitiba : s.n., 2008.

63. AMRI, J.; GULBRANDSEN, E.; NOGUEIRA, R. P.**The effect of acetic acid on the pit propagation in CO2 corrosion of carbon steel**. Electrochemisty Communications. 2007.

64. SCHMITT, G.; FEINEN, S.**Effect of anions and cations on the pit initiation in co2 corrosion of iron and steel**. Corrosion. 2000.
# APÊNDICE – A

## DESENHO TÉCNICO DO RDE + REVESTIMENTO





| Universidade Federal do Espírito Santo - | Departame  | nto de Engenhar    | ia Mecânica |
|--|------------|--------------------|-------------|
| Orientador: Professor Dr. Marcelo Camary | o Severo d | e Macêdo           |             |
| Descrição: Núcleo do Eletrodo de Trabalh | 0          |                    |             |
| Autor: Renan das Neves Silva             | Co-Autor   | r: Rodrigo Pereira | Gonçalves   |
| Data: 04/10/2012 Material: Aco Carbo     | no 1020    | Escala: 2:1        | Unidade: mm |
|  |            |                    |             |





| Universidade Fede   | ral do Espírito Santo - | Departame   | nto de Engenhar | ia Mecânica |
|---------------------|-------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| Orientador: Profess | or Dr. Marcelo Camar    | go Severo d | e Macêdo        |             |
| Descrição: Núcleo d | io Eletrodo de Traball  | 10          |                 |             |
| Autor: Renan das N  | eves Silva              | Co-Autor    | Rodrigo Pereira | Gonçalves   |
| Data: 04/10/2012    | Material: Teflon        |             | Escala: 2:1     | Unidade: mm |

#### Timed procedure Switch Autolab RDE off - End status Autolab - Signal sampler larlen-dissertação Set potential Set cell Evst OCP determination Instrument Options WE(1).Mode WE(1).Bandwidth WE(1).Current range WE(1).ECD Mode Set reference potential Instrument description Remarks Autolab control dEldt limit Use average OCP OCP value Time WE(1).Potential Measurement plot number 2 Maximum time (s) -Show during measurement Yes Time (s) WE(1).Potential (V) WE(1).Potential (V) 0.000 -0.750 15 5 <.array..> (s) <.array..> (V) P High stability 100 µA 0.000 [0.000] 3600 Potentiostatic 1 Options Time, WE(1).Potential, WE Curvas de polarização

| mi Ogezi               | <ul> <li>Start potential (V)</li> </ul> | -0.750<br>-0.750                     |
|------------------------|---|--------------------------------------|
|                        | Stop potential (V)                      | 0.400                                |
| tential, WE(1).Current | Step potential (V)                      | 0.00050                              |
|                        | Scan rate (V/s)                         | 0.0020000                            |
|                        | Estimated number of p                   | poin 2526                            |
|                        | Interval time (s)                       | 0.250000                             |
|                        | Signal sampler                          | Time, WE(1).Potential, WE(1).Current |
|                        | Options                                 | 1 Options                            |
|                        | Potential applied                       | <array>(V)</array>                   |
|                        | Time                                    | <array>(s)</array>                   |
|                        | WE(1).Current                           | <array>(A)</array>                   |
| m                      | WE(1).Potential                         | <array>(V)</array>                   |
| _                      | Index                                   | <array></array>                      |
|                        | 😑 Log(i) vs E                           |                                      |
|                        | X                                       | Potential applied (V)                |
|                        | Y                                       | WE(1).Current (A)                    |
| L                      | Z                                       | WE(1).Current (A)                    |
| ~                      | Show during meas                        | sure Yes                             |
| 3                      | Measurement plot                        | tnu. 1                               |
|                        | Corrosion rate, fit                     |                                      |
|                        | Set cell                                | Off                                  |
| II                     | ⊞—ivs E                                 |                                      |
|                        | Corrosion rate, fit                     |                                      |
|                        | Corrosion rate, tafel slope             |                                      |
|                        | ⊞-Evst                                  |                                      |
|                        | ć                                       |                                      |
|                        | Timed procedure                         |                                      |
| L                      | Switch Autolab RDE off                  |                                      |
| I                      | ¢                                       |                                      |
|                        | ¢                                       |                                      |

## **APÊNDICE – B**

## SCRIPT DO PROCEDIMENTO PARA AS POLARIZAÇÕES POTENCIODINÂMICA (SOFTWARE NOVA 1.8)

Wait time (s)

Optimize current range

Commands