



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

O ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NA AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA GASODUTOS.

Rafael Figueiredo Garcia

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola
Politécnica, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de Engenheiro
Metalúrgico.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e
Tatiana das Chagas Almeida

Rio de Janeiro
Setembro, 2018

O ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NA AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA GASODUTOS.

Rafael Figueiredo Garcia

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof.^a Tatiana das Chagas Almeida, D.Sc.

Prof.^a Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

Merlin Cristina Elaine Bandeira, D.Sc.

Rio de Janeiro
Setembro, 2018

Garcia, Rafael Figueiredo

O Rotating Cage Eletroquímico na Avaliação de Inibidores de Corrosão para Gasodutos / Rafael Figueiredo Garcia. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

XII, 56 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Tatiana das Chagas Almeida

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 51-55.

1. Corrosão 2. Rotating Cage 3. Inibidor de Corrosão 4. Técnicas Eletroquímicas 5. Corrosão pelo CO₂.

. I. Mattos, Oscar Rosa; Almeida, Tatiana das Chagas II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica III. O Rotating Cage Eletroquímico para Avaliação de Inibidores de Corrosão para Gasodutos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus que sempre me abençoou e permitiu que eu estudasse nessa grande Universidade e aqui concluísse minha graduação em Engenharia Metalúrgica.

A meus pais, Roberto e Lúcia, que sempre me deram todo o apoio, carinho e amor durante toda minha vida, principalmente durante esse período aqui na UFRJ. Obrigado por todos os ensinamentos que me fizeram ser a pessoa que sou. Meu irmão Rodrigo que sempre me acompanhou e ajudou na caminhada da vida e da UFRJ.

Agradeço à meus amigos dos tempos de Colégio Militar e Leme, João Lima, Vasconcellos, João Víctor, Pantoja, Cunha, Lacorte, Knippel, Ponciano, Ratton. Amigos que considero irmãos para toda vida e todos os momentos.

Agradeço à meus amigos da UFRJ, Gabriel Cardoso, Matheus Gariglio, Rafael Delorme, Eríca e Vinícius pela amizade e companhia todos os dias na UFRJ, fizeram esses 7 anos serem inesquecíveis.

Agradeço à Tatiana, minha co-orientadora, por toda a paciência para ensinar e orientar em meu início no LNDC, além de todos os conselhos para que pudesse me tornar um profissional melhor.

Agradeço ao Prof. Oscar por ter me orientado nesse projeto de graduação e em toda minha Iniciação Científica. Agradeço também a Merlin e ao Rogaciano que sempre me ajudaram durante os testes e muito me orientaram para ser um profissional melhor.

Gostaria de agradecer ao corpo técnico do LNDC, em especial, Flávio, Júlio, Felipe Renan, Cleison, Raphael, Rickson e Edilea, pela amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar e trocar conhecimento em qualquer problema ou dificuldade encontrada no laboratório. Agradeço também a todos os demais funcionários do LNDC que de alguma forma contribuíram com a realização desse trabalho.

Agradeço aos amigos que fiz no LNDC que mostraram ser pessoas que eu podia contar em qualquer momento da vida, em especial, Bryan, Pedro Victor, Paulo Mauricio e Paulo Guilherme. Agradeço por todo o companheirismo, conselhos e auxílio no laboratório.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

O ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NA AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA GASODUTOS.

Rafael Figueiredo Garcia

Setembro/2018

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Tatiana das Chagas Almeida

Curso: Engenharia Metalúrgica

A adaptação de um Rotating Cage convencional, o Rotating Cage Eletroquímico, em uma autoclave permitiu o acompanhamento do processo corrosivo e da performance do inibidor de corrosão durante toda a realização do teste. Os materiais puderam ser avaliados por impedância eletroquímica, resistência à polarização linear, curvas de polarização e ensaios gravimétricos. A influência da concentração de inibidor e da temperatura sobre a formação do filme de inibidor foi avaliada na proteção contra a corrosão do aço carbono API 5L X65 em meios contendo NaCl 0,16% m/v saturado com CO₂ supercrítico. Os resultados mostram que a eficiência do inibidor pode ser determinada de modo eficaz tanto através das técnicas eletroquímicas quanto do ensaio de perda de massa. O inibidor comercial avaliado na concentração de 270 ppm apresentou 96%, 92,% e 97% de eficiência calculada através da impedância, RPL e ensaios gravimétricos respectivamente. A análise das curvas de polarização, permitiu verificar que o inibidor possui um mecanismo de atuação misto. Dentre as duas concentrações de inibidor avaliadas, 100 ppm e 270 ppm, apenas a concentração de 270 ppm de inibidor foi capaz de proteger o aço carbono da corrosão, incluindo a corrosão localizada. O aumento da temperatura de 40 °C para 70 °C resultou em um grande aumento na taxa de corrosão e na incidência de corrosão localizada. O sistema Rotating Cage Eletroquímico se mostrou muito útil no acompanhamento da ação do inibidor ao longo do tempo de ensaio.

Palavras-chave: corrosão, rotating cage, inibidor de corrosão, técnicas eletroquímicas, corrosão pelo CO₂, aço carbono.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

THE ELTROCHEMICAL ROTATING CAGE IN THE EVALUATION OF CORROSION INHIBITORS FOR NATURAL GAS PIPELINES

Rafael Figueiredo Garcia

September/2018

Advisor: Oscar Rosa Mattos e Tatiana das Chagas Almeida

Course: Metallurgical Engineering

The adaptation of the conventional RC to an Electrochemical RC in Autoclave allows following the corrosion process, as well as the performance of the corrosion inhibitors throughout the immersion time. The specimens tested can be monitored by impedance measurements, LPR, polarization curves and weight loss measures. The inhibitor concentration and temperature on inhibitor film formation was evaluated in the corrosion protection of API 5L X65 carbon steel in 0.16% NaCl saturated with supercritical CO₂. The results show that the inhibitor efficiency can be determined by electrochemical techniques and weight loss measures. Regarding the concentration of 270 ppm, 96%, 92% and 97% of inhibitor efficiency were estimated by impedance, LPR and gravimetric tests respectively. The analysis of the polarization curves suggested that the inhibitor has a mixed mechanism of action. Comparing the two concentrations evaluated, 100 ppm and 270 ppm, only the 270 ppm inhibitor concentration was able to protect carbon steel from corrosion, including localized corrosion. The increase in the temperature from 40 °C to 70 °C resulted in a large increase in the corrosion rate and in the incidence of localized corrosion. The Rotating Cage Electrochemical System was very useful in monitoring the action of the inhibitor throughout the test time.

Keywords: corrosion, rotating cage, corrosion inhibitor, electrochemical techniques, CO₂ corrosion, carbon steel.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IIV
LISTA DE FIGURAS.....	IIX
LISTA DE TABELAS.....	XI
NOMENCLATURA.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. CORROSÃO EM GASODUTOS.....	3
2.2. O EFEITO DO FLUXO NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO.....	6
2.3. O ROTATING CAGE.....	7
2.3.1. O ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO.....	11
2.4. CORROSÃO EM MEIOS CONTENDO CO ₂	13
2.4.1. AS REAÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA CO ₂ – H ₂ O.....	13
2.4.3. CORROSÃO EM MEIOS CONTENDO CO ₂ SUPERCRÍTICO.....	16
2.4.4. PRECIPITAÇÃO DA SIDERITA.....	17
2.5. INIBIDORES DE CORROSÃO.....	19
2.5.1. INIBIDORES ORGÂNICOS DE CORROSÃO.....	21
2.5.2. AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM SISTEMAS COM FLUXO.....	23
3. OBJETIVO DO TRABALHO.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. APARATO EXPERIMENTAL.....	26
4.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	28
4.3. CONDIÇÕES DOS ENSAIOS.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1. AVALIAÇÃO DO VÓRTICE NA AUTOCLAVE.....	30
5.2. AVALIAÇÃO DO FILME PROTETOR.....	31

5.3.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO INIBIDOR DE CORROSÃO	33
	
5.3.1	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E RPL	33
5.3.2	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	38
5.4.	EFICIÊNCIA DO INIBIDOR DE CORROSÃO	39
5.5.	AVALIAÇÃO DA CORROSÃO LOCALIZADA	42
5.6.	EFEITO DA TEMPERATURA	46
6.	CONCLUSÃO	49
7.	TRABALHOS FUTUROS	50
8.	BIBLIOGRAFIA	51

Lista de Figuras

Figura 1 – Regiões onde a corrosão pelo CO ₂ pode ocorrer nos gasodutos. (Adaptado de HEIDERSBACH). [2]	4
Figura 2 – Montagem do Sistema Rotating Cage.(Adaptada de ASTM G184) [17]	7
Figura 3 – Gaiola do Rotating Cage.(Adaptada de ASTM G184) [17].....	7
Figura 4 – Diferentes condições de vórtice presentes nos ensaios do Rotating Cage. (Adaptado de ASTM G170). [5]	8
Figura 5 – Adaptação da gaiola do Rotating Cage para medidas eletroquímicas.	12
Figura 6 – Diagrama de Fases do CO ₂ . (Adaptado de Kemmere). [33].....	17
Figura 7 - Solubilidade do CO ₂ em uma solução de NaCl 0,16% m/v em diferentes temperaturas e pressões. (Obtido pelo software OLI®).....	17
Figura 8 – Efeito da adição de inibidores anódicos nos diagramas de polarização. (Adaptado de STANSBURY). [35].....	20
Figura 9 – Efeito da adição de um inibidor catódico de corrosão na polarização. (Adaptado de STANSBURY). [35].....	21
Figura 10 – Montagem do sistema Rotating Cage Eletroquímico.....	26
Figura 11 – A) Imagem real dos corpos de prova para os ensaios gravimétricos; B) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaios gravimétricos. C) Imagem real dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos. D) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaios eletroquímicos.....	27
Figura 12 – Rotating Cage com 540 RPM de rotação sem o quebra-vórtice.....	30
Figura 13– Rotating Cage com 540 RPM de rotação com a presença de quebra-vórtice.	31
Figura 14 - Diagrama de impedância do teste 1 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.	32
Figura 15 - Gráfico da Resistência à polarização pelo tempo do teste 1 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.....	32
Figura 16 - Diagrama de impedância do teste 2 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.	34
Figura 17 - Diagrama de impedância do teste 3 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 100 ppm de inibidor de corrosão.	35

Figura 18 - Diagrama de impedância do teste 4 para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e sem a presença de inibidor de corrosão.	36
Figura 19 – Diagramas de impedância do teste 2 (270 ppm), teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco) com 70 horas de imersão para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40 °C e 540 RPM.....	37
Figura 20 - Gráfico da Resistência à polarização pelo tempo do teste 2 (270 ppm) e teste 3 (100 ppm) para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.	377
Figura 21 - Curvas de polarização do teste 2 (270 ppm), teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco) para o aço carbono X65 em NaCl 0,16%, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.....	38
Figura 22 - Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 4.....	43
Figura 23 - Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 3.....	44
Figura 24 - Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 2.....	45
Figura 25 - Diagramas de impedância do teste 2 (40 °C) e teste 5 (70 °C) com 70 horas de imersão para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar e 540 RPM.....	46
Figura 26 – A) Microscopia ótica dos corpos de prova para perda de massa em aço API X65 do teste 5; B) Perfil de profundidade obtido pelo microscopia confocal.	48
Figura 27 – Microscopia confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço API X65 do teste 5.....	48
Figura A.1 – Diagramas de impedância comparativa do teste de verificação da contaminação por inibidor para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 1 bar, pN ₂ 1 bar, 40°C, 540 RPM..	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição usual do gás natural (Tabela adaptada de HEIDERSBACH). [2]	3
Tabela 2- Concentrações das espécies dissociadas do CO ₂ em uma solução de NaCl 0,16% m/v. (Obtido pelo software OLI®)	14
Tabela 3 - Condições experimentais presentes em todos os testes realizados(Valores de pH e concentração de CO ₂ obtidos pelo software OLI®).....	29
Tabela 4 - Condições experimentais para os testes no Rotating Cage Eletroquímico.. .	29
Tabela 5 - Valores das Resistências à polarização dos testes obtidas pelas impedâncias e curvas de RPL.....	38
Tabela 6 – Valores da perda de massa.....	Erro! Indicador não definido. 39
Tabela 7 – β_a obtido pelas curvas de polarização e valores de corrente obtidos pela equação 1 para o aço carbono em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM para o teste 1 (270 ppm) teste 2 (270 ppm) teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco).	40
Tabela 8 - Valores de taxa de corrosão obtidos para o aço carbono em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO ₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM para o teste 1 (270 ppm) teste 2 (270 ppm) teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco).	40
Tabela 9 - Valores das eficiências de inibidor.....	41
Tabela 10 – Efeito da temperatura na perda de massa.	47

Nomenclatura

CP	Corpo de Prova
CR	<i>Corrosion Rate</i>
ΔG_{ads}	Energia Livre de Adsorção
d_{RC}	Diâmetro do Rotating Cage
EI	Eficiência do Inibidor
E_{CORR}	Potencial de Corrosão
F	Numero de Faraday
I_{CORR}	Corrente de Corrosão
K_{ads}	Constante de Equilíbrio do Processo de Adsorção
K_{eq}	Constante de Equilíbrio
K_{ps}	Produto de Solubilidade
LPR	<i>Linear Polarization Resistance</i>
ρ	Densidade do Fluido
p_{CO_2}	Pressão parcial do CO_2
PM	Perda de Massa
PM_b	Perda de Massa do Ensaio sem Inibidor
PM_i	Perda de Massa do Ensaio com Inibidor
Ppm	Parte por Milhão
R	Constante dos Gases Ideais
RC	Rotating Cage
RCE	Rotating Cage Eletroquímico
Re_{RC}	Numero de Reynolds do Rotating Cage
r_{RC}	Raio do Rotating Cage
R_p	Resistência à Polarização
R_{p_b}	Resistência a Polarização do Ensaio sem Inibidor
R_{p_i}	Resistência à Polarização do Ensaio com Inibidor
RPL	Resistência à Polarização Linear
τ_{RC}	Tensão Cisalhante do Rotating Cage
ν	Viscosidade do fluido
ω	Velocidade angular
TOC	<i>Top of the Line Corrosion</i>

1. Introdução

O aço carbono é muito utilizado para fabricação de dutos utilizados na indústria do petróleo e gás em principalmente em razão de sua elevada resistência mecânica e seu baixo custo. A desvantagem da aplicação desse material é de não ser resistente a corrosão, e essa situação pode ser agravada por fatores como altas temperaturas, pressões, e fluxo turbulento em que pode ser submetido durante a operação. [1]

Nos gasodutos, a presença de contaminantes como água, CO₂ e H₂S, podem intensificar os processos corrosivos do aço carbono. Além disso, sua elevada pressão de operação e temperatura fazem com que o CO₂ esteja em sua fase supercrítica. Essa fase supercrítica aumenta a quantidade de CO₂ dissolvido na água, agravando a corrosão. [2]

O impacto econômico da corrosão no mundo no ano de 2016, em estudo realizado pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), foi estimado em 2,6 trilhões de dólares[3]. Em 2002 a mesma associação realizou um estudo semelhante e chegou à conclusão que somente nos Estados Unidos são gastos na manutenção, operação e em falhas de gasodutos cerca de 5,5 bilhões de dólares [4]. Acredita-se que se utilizadas corretamente, as técnicas de controle de corrosão poderiam gerar uma economia de até 875 bilhões de dólares, [3]. Esses resultados mostram a importância do estudo e correta utilização de técnicas de proteção e controle da corrosão. Dentre as técnicas de proteção contra a corrosão, o inibidor de corrosão é uma das opções mais economicamente viável para proteção dos dutos de aço carbono.

Para avaliação de inibidores de corrosão em condições de fluxo diferentes tipos metodologias são utilizadas em laboratório, o Sistema de Loop, o Eletrodo de Disco Rotatório, o Eletrodo de Cilindro Rotatório, o Jato Impingimento e o Rotating Cage [5]. Dentre essas metodologias somente o Rotating Cage não apresentava a capacidade de realizar medidas eletroquímicas, o que se representa como uma grande desvantagem. Esse problema foi solucionado quando em 2015 o Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem desenvolveu [6] validou [7] uma adaptação do Rotating Cage. Denominado, o Rotating Cage Eletroquímico, esse sistema possui características semelhantes com Rotating Cage além de possuir a capacidade de realizar medidas eletroquímicas confiáveis.

Após o desenvolvimento e validação este é o primeiro trabalho que se propõe a utilizar esse sistema (RCEletroquímico) para avaliação de um inibidor de corrosão utilizado em campo sob condições de CO₂ supercrítico para proteção de gasodutos

fabricados em aço API 5L X65. Além disso, a influência da temperatura e da concentração de inibidor foram avaliados no desempenho do inibidor na proteção contra a corrosão.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Corrosão em gasodutos

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves amplamente utilizado como fonte energética. Embora seja composto prioritariamente de metano, o gás natural apresenta contaminantes como CO₂ e H₂S que podem acelerar os processos corrosivos nos dutos de aço carbono. Uma composição média do gás natural é apresentada na Tabela 1[2]. Entretanto, é importante ressaltar que além desses compostos, a água é um contaminante frequentemente observado na composição do gás natural, e desempenha um papel fundamental no processo corrosivo dos gasodutos constituídos de aço carbono.

Tabela 1 – Composição usual do gás natural (Tabela adaptada de HEIDERSBACH). [2]

Composto	Porcentagem em massa.
Metano	70 – 98 %
Etano	1 – 10 %
Propano	0 – 5 %
Butano	0 – 2 %
Nitrogênio	0 – 15%
CO ₂	0 – 5 %
H ₂ S	0 – 2 %

O processo corrosivo ocorre de duas maneiras distintas nos dutos de gás. Isso se dá em função da forma com que duas diferentes regiões ficam expostas aos agentes corrosivos [8]. Essas regiões são o topo e base do duto, e, portanto, requerem estudos independentes.

No topo dos gasodutos, ocorre a chamada “*Top of the Line Corrosion*” ou TOC. A diferença de temperatura entre o gás natural transportado e a parede do tubo, gera a condensação da água presente na composição do gás natural [9]. Este fator associado à presença de gás carbônico, torna o meio mais agressivo à corrosão. Nessa região, onde ocorre a condensação da água, a forma de corrosão mais frequentemente observada é a corrosão localizada. [9]

Na base do gasoduto, a água que condensou no topo, pela ação da gravidade escorre para fundo do duto, onde se acumula. A corrosão neste caso ocorre de forma uniforme como geralmente observado em estruturas metálicas submersas [10]. A visualização desses processos está esquematizada na Figura 1.

A corrosão nos gasodutos pode ser bastante agressiva em função da interação dos gases corrosivos com a água. Dessa forma, usualmente utiliza-se como proteção contra a corrosão inibidores, que ao serem adicionadas à água, protegem o aço carbono diminuindo sua velocidade de corrosão.

O uso de inibidores no topo requer atenção especial, já que, se não for um inibidor específico para aplicação nesta região pode escorrer para a base juntamente com a água condensada, não exercendo a proteção desejada [9]. De maneira geral, a proteção contra a corrosão na região de topo é realizada com o uso de inibidores voláteis, que em razão de seu baixo peso molecular e alta pressão de vapor são facilmente levados para o topo do duto. Uma outra metodologia de aplicação empregada é a injeção direta de inibidores de corrosão no topo da tubulação. Além do uso de inibidores, a TLC também pode ser prevenida através da aplicação de isolamento térmico interno ou do uso de tubulações revestidas, que evitam a condensação da água. [9]

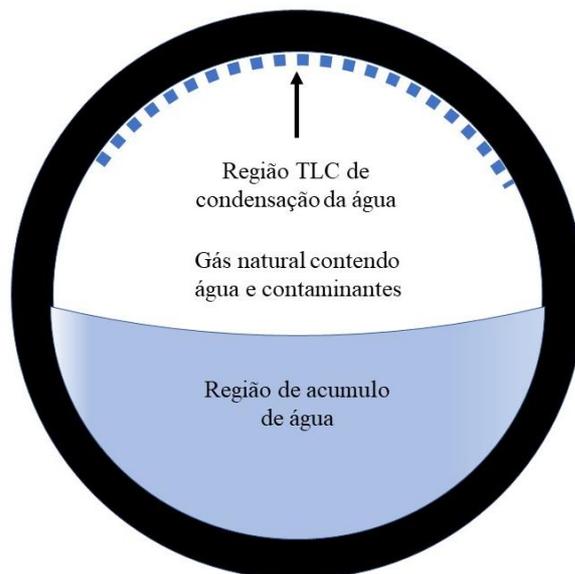


Figura 1 – Regiões onde a corrosão pelo CO₂ pode ocorrer nos gasodutos.

(Adaptado de HEIDERSBACH). [2]

O uso de inibidores de corrosão na base dos gasodutos, região normalmente submersa, não apresenta os mesmos complicadores do topo. Entretanto, outras questões devem ser consideradas, já que a eficiência do inibidor que está sendo injetado pode ser alterada em função das diferenças de temperatura e pressão na linha durante o percurso total de transporte do gás natural. Nesse contexto, é fundamental avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão usados nos gasodutos, na região de acúmulo de água, quando as condições de operação diferem daquelas sob as quais o inibidor foi previamente qualificado.

2.2. O efeito do fluxo na corrosão do aço carbono

A corrosão de um material metálico pode ser acelerada significativamente quando submetido a um fluido em movimento. Isso ocorre em consequência da associação de um efeito dinâmico do fluido com a ação do meio corrosivo [11]. Uma das variáveis mais significativas nesse processo é a turbulência. Em sistemas que contém uma alta turbulência, o desgaste do material pode, ainda, ser acelerado por processos como a corrosão induzida por fluxo, corrosão-erosão ou cavitação [12].

Quando não há formação de filme protetivo na superfície do metal, a presença do fluxo conduz a um aumento do transporte de massa, acelerando assim a corrosão [10,13]. Nos casos em que ocorre a formação desse filme sobre a superfície metálica é necessária uma avaliação mais cautelosa sobre a ação do fluxo na atuação do filme. [13]

Na corrosão do aço carbono pelo CO_2 , sob condições em que há a formação de carbonato de ferro (FeCO_3), a remoção mecânica de camadas de FeCO_3 sob tensões cisalhantes elevadas é possível. Porém, conforme evidenciado por NESIC *et al.* (2012) [13], nas condições normais de operação dos dutos na indústria do petróleo e gás, essa tensão cisalhante não é suficiente para sozinha, atuar na remoção de filmes protetivos. O aumento da taxa de corrosão em condições de fluxo pode ser explicado pela atuação conjunta do esforço mecânico associado ao transporte de massa e à dissolução química da camada de carbonato de ferro que levam a um processo acelerado de falhas na camada protetiva de carbonato de ferro. [13,14]

Quanto à influência do fluxo sobre a atuação de filmes de inibidor de corrosão, recentemente NESIC *et al.* (2017) [15], mostram que, apenas a ação mecânica da tensão cisalhante não é capaz de provocar falhas nos filmes de inibidores orgânicos nas tensões normalmente encontradas na indústria de óleo e gás. Segundo NESIC *et al.* (2012) [13], diferente do que se esperava inicialmente, um aumento na turbulência tem por resultado um aumento na eficiência do inibidor em razão da alta movimentação do fluido que acelera o transporte de inibidor do seio da solução para a superfície do metal.

2.3. O Rotating Cage

O Rotating Cage (RC) é um dos sistemas mais simples e baratos utilizado para a realização de testes de corrosão em sistemas com fluxo e avaliação de inibidores de corrosão em condições que podem incluir altas temperaturas e pressões. [16]

A Figura 2 apresenta o desenho esquemático de um sistema de RC convencional. A Figura 3 apresenta a “gaiola” do RC, que é o suporte onde são dispostos os corpos de prova (amostras) utilizados nesse sistema. Nessa gaiola, até oito corpos de prova podem ser fixados com o uso de dois discos de TPFE (politetrafluoretileno). A possibilidade de se utilizar vários corpos de prova em um mesmo ensaio proporciona a vantagem do uso de diferentes ligas metálicas em um mesmo teste. [17]

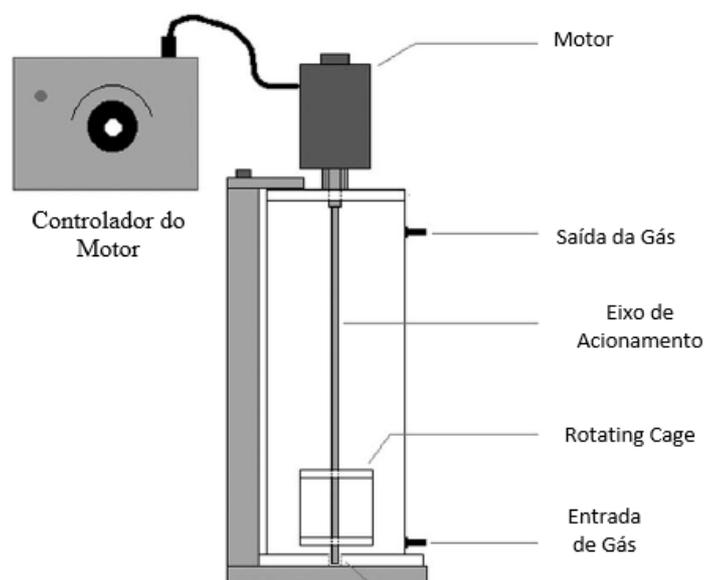


Figura 2 – Montagem do Sistema Rotating Cage. (Adaptada de ASTM G184) [17]



Figura 3 – Gaiola do Rotating Cage. (Imagem de ASTM G184) [17]

O movimento de rotação da gaiola pode gerar diferentes padrões de fluxo em função da velocidade de rotação, do volume e formato do vaso e do fluido utilizado, e apresenta uma classificação conforme a norma ASTM G170 [5]. Essa classificação é definida a partir da observação das características do vórtice formado, podendo ser dividida em quatro zonas: *zona homogênea*; *zona afetada pelo topo*; *zona turbulenta* e *zona afetada pela parede*, conforme apresentado na Figura 4.

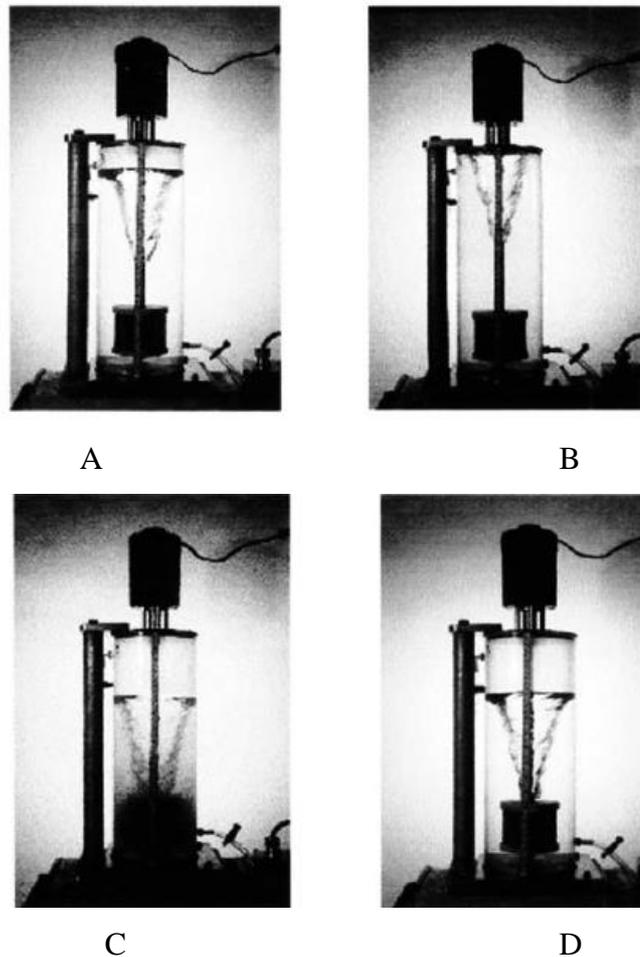


Figura 4 – Diferentes condições de vórtice presentes nos ensaios do Rotating Cage. (Adaptado de ASTM G170). [5] A) Zona homogênea; B) Zona afetada pelo topo; C) Zona turbulenta; D) Zona afetada pela parede.

A zona homogênea, Figura 4.A, é a mais estudada e permite por meio de uma equação empírica estimar a tensão cisalhante que atua na superfície do corpo de prova,

desde que a geometria e os parâmetros obedecem às condições estabelecidas na norma ASTM G170. [5,16]

A tensão cisalhante é definida como a perda de energia viscosa na camada limite e está relacionada à intensidade da turbulência de um fluido. A tensão cisalhante de um fluido em uma superfície é definida pela Equação 10. [18]

$$\tau = \nu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right) \quad (10)$$

Onde τ é a tensão cisalhante total, ν descreve a viscosidade cinemática do fluido, U é a velocidade do fluido e y é a direção perpendicular à superfície.

A tensão cisalhante é um fator importante no estudo da corrosão em condições de fluxo. Nos gasodutos o conhecimento da tensão cisalhante atuante nas condições de operação é de vital importância para os estudos em laboratório. Para encontrar resultados de teste válidos para aplicação em campo é necessário que as condições aplicadas nos corpos de prova sejam semelhantes às encontradas em campo. Então, para melhor simular as condições encontradas em campo, é necessário o conhecimento da tensão cisalhante que atua na superfície dos corpos de prova no sistema de Rotating Cage.

Segundo PPAVINASAM *et al.* [16] a tensão cisalhante é devida a duas componentes de movimento do fluido distintas. A primeira componente de tensão é devido à força que a movimentação do fluido estabelece no metal, semelhante àquela encontrada no Eletrodo de Cilindro Rotatório (τ_{ECR}). A segunda componente de tensão é ocorre em função da alteração do movimento do fluido em razão vortex gerado (τ_{vortex}). Assim a equação teórica do RC, apresentada na Equação 11, se assemelha à do Eletrodo de Cilindro Rotatório (ECR), em que apenas o fator exponencial da velocidade angular é diferente. Para o ECR esse fator exponencial é 2 e para o RC é 2,3. [16]

$$\tau_{RC} = 0,0791 Re_{RC}^{-0,3} \rho r_{RC}^2 \omega^{2,3} \quad (11)$$

em que r_{RC} é o raio do Rotating Cage, ρ é a densidade do fluido, ω é a velocidade angular do Rotating Cage e Re_{rc} é referente ao número de Reynolds do Rotating Cage descrito pela Equação 12. [16]

$$Re_{RC} = \frac{\omega \times r_{RC}^2}{\nu} \quad (12)$$

Apesar da proposição de uma Equação específica para RC, o uso das equações para previsão da tensão cisalhante atuante na superfície do corpo de prova deve ser feito com cautela. Recentemente, VERA *et al.* [19] mostraram, através de simulação de dinâmica dos fluidos (CFD) e de resultados experimentais utilizando microeletrodos, que a tensão cisalhante no corpo de prova do Rotating Cage apresenta valores menores do que aqueles calculados através da Equação 10. Essa pesquisa mostrou que os valores de tensão de cisalhamento obtidos experimentalmente se ajustam melhor aos valores determinados a partir da Equação da tensão cisalhante para o Eletrodo de Cilindro Rotatório com fator exponencial da velocidade angular igual a 2 (Equação 13).

$$\tau_{RC} = 0,0791 Re_{RC}^{-0,3} \rho r_{RC}^2 \omega^2 \quad (13)$$

SENIOR *et al.* [20] desenvolveram uma pesquisa similar por CFD que resultou em uma equação similar, mas com coeficientes distintos, daquelas apresentadas anteriormente. No entanto, ainda similar a Equação do Eletrodo de Cilindro Rotatório, porém com um coeficiente menor como apresentado na Equação 14.

$$\tau_{RC} = 0,0260 Re_{RC}^{-0,3} \rho r_{RC}^2 \omega^2 \quad (14)$$

A análise da literatura disponível permite inferir que não há um consenso na definição da Equação que determina a tensão cisalhante que atua na superfície do corpo de prova. Isso pode ser explicado principalmente pelo uso de diferentes adaptações do RC executadas pelos diferentes usuários da técnica. As mudanças apresentadas pelas adaptações modificam a geometria da gaiola, resultando na modificação do fluxo nos corpos de prova. Assim se faz necessário que sejam realizados estudos experimentais e CFD em cada adaptação da gaiola para estimar a equação da tensão cisalhante válida de forma que as condições encontradas nos testes sejam semelhantes as condições de operação.

Apesar dos cuidados que devem ser tomados em relação ao uso das Equações para determinação da tensão de cisalhamento, o Rotating Cage apresenta diversas vantagens

em relação as outras técnicas para avaliação da corrosão em fluxo como o ensaio em Loop, Jato Impingimento e o Eletrodo de Cilindro Rotatório, dentre as vantagens destaca-se a simples montagem e baixo custo para sistemas em elevadas temperaturas e pressões, a possibilidade de se utilizar em sistemas multifásicos [7]. Sua maior desvantagem atualmente está relacionada à limitação de não realizar medidas eletroquímicas. Tais medidas poderiam permitir o monitoramento em tempo real do comportamento da corrosão através do uso de diferentes técnicas como: Resistência a Polarização Linear (RPL); Impedância Eletroquímica; Curvas de Polarização entre outras. A utilização de um RC com capacidade de realizar medidas eletroquímicas, além das medidas gravimétricas convencionais, permite uma análise mais completa dos processos corrosivos.

2.3.1. O Rotating Cage Eletroquímico

Com a proposta de aperfeiçoar o sistema Rotating Cage, o Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC) realizou uma adaptação no RC convencional de modo a possibilitar a realização de medidas eletroquímicas além das medidas de perda de massa [6, 21]. Denominado Rotating Cage Eletroquímico (RCE), esse desenvolvimento foi realizado a partir de uma modificação na gaiola convencional conforme ilustrado na Figura 5.

Na gaiola foi instalado um contato elétrico entre o eixo de acionamento e o corpo de prova. O contato elétrico e o eixo de acionamento precisam ficar completamente isolados da solução pois, ao fazer contato com a solução, o próprio contato elétrico e eixo fariam parte das medidas eletroquímicas e não somente o corpo de prova, prejudicando assim a medição. A Figura 5 apresenta um corte da gaiola evidenciando o local onde o contato elétrico foi inserido.

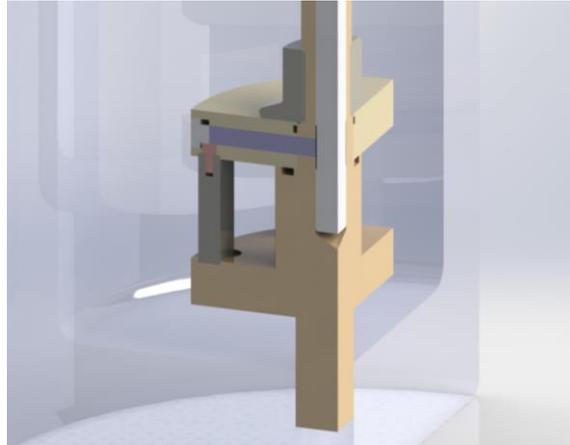


Figura 5 – Adaptação da gaiola do Rotating Cage para medidas eletroquímicas.

[6]

Esse aparato experimental foi validado por SPIGAROLLO [7] através de medidas eletroquímicas utilizando o sistema redox padrão, ferricianeto/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ respectivamente), comparando os resultados obtidos com os apresentados na literatura. Os resultados mostraram que o sistema Rotating Cage Eletroquímico foi capaz de reproduzir o comportamento descrito na literatura, em que as correntes limites catódicas e anódicas variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de rotação. Além disso, foram realizados alguns testes em que esse sistema foi utilizado em diferentes condições de temperatura e pressão para simular condições encontradas em campo, sendo capaz de realizar medidas eletroquímicas válidas [21].

Estes primeiros estudos realizados por SPIGAROLLO [7] com o Rotating Cage Eletroquímico são essenciais, tanto para avaliar as limitações do seu uso, como para expandir suas possibilidades de uso no estudo da corrosão.

2.4. Corrosão em meios contendo CO₂

Os processos corrosivos são influenciados por diferentes parâmetros como composição da solução, pH do meio, temperatura, pressão, fluxo e presença de gases corrosivos.

O CO₂ é um gás naturalmente encontrado nos poços de óleo e gás. Além disso, pode ser usado em sistemas de reinjeção, cujo objetivo é utilizar o dióxido de carbono para o aumento de produção dos poços.

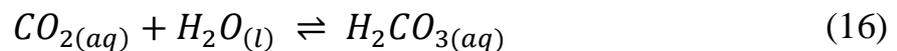
A presença de CO₂ é normalmente relatado por aumentar a velocidade de corrosão do aço carbono e, portanto, este tem sido um tema amplamente investigado na literatura que se dedica ao estudo da corrosão na indústria petrolífera [22].

2.4.1. As reações químicas no sistema CO₂ – H₂O

A corrosão pelo CO₂ ocorre principalmente em meios aquosos e nessas condições é necessária uma melhor compreensão das interações do dióxido de carbono (CO₂) com a água. A primeira etapa dessa interação é a solubilização do CO₂ na água, representada pela Equação 15.



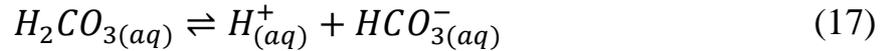
Após a solubilização, o gás em solução pode sofrer hidratação formando ácido carbônico (H₂CO₃), Equação 16.



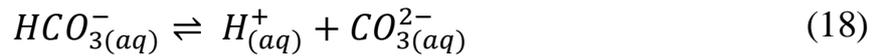
Apenas uma pequena parte das moléculas de CO₂ forma ácido carbônico, já que o valor da constante de equilíbrio dessa reação é baixo ($K_{eq} = 2,6 \times 10^{-3}$ a 25°C) [23].

O ácido carbônico é considerado um ácido fraco, já que sua ionização é somente parcial para produção íons H⁺ e HCO₃⁻. A produção desses íons leva a uma diminuição no valor do pH da solução. O ácido carbônico é capaz de uma segunda ionização, produzindo mais íons H⁺, porém essa reação só é predominante para valores de pH maiores que 10.

Primeira ionização.



Segunda ionização.



A concentração desses compostos é dependente do pH da solução e normalmente em meios ácidos, quando o equilíbrio é estabelecido, o $CO_{3(aq)}^{2-}$ tem sua concentração com valores próximos à zero, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2- Concentrações das espécies dissociadas do CO_2 em uma solução de NaCl 0,16% m/v saturada com CO_2 ($p_{CO_2} = 1\text{atm}$). (Valores determinados através do software OLI®)

Componente	Concentração (mg/l)
[CO_2]	1431,4
[HCO_3^-]	7,495
[CO_3^{2-}]	$2,959 \times 10^{-6}$

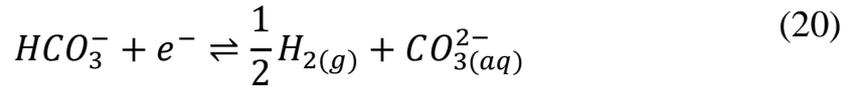
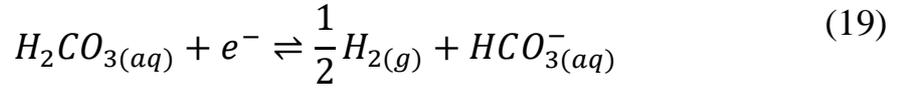
O entendimento das reações de interação do CO_2 com a água é relevante para uma melhor compreensão do processo corrosivo do sistema CO_2 - H_2O -Fe como um todo.

2.4.2. Reações catódicas e anódicas no sistema CO_2 – H_2O – Fe

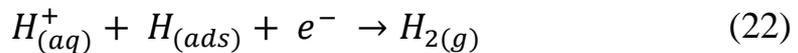
O conhecimento das reações anódicas e catódicas envolvidas no sistema CO_2 - H_2O -Fe é de vital importância para o entendimento da corrosão.

Para as reações catódicas, na tentativa de explicar o aumento da velocidade de corrosão do ferro em meios contendo CO_2 quando comparado ao ferro em meio de ácido forte com mesmo pH, dois principais mecanismos de reação são propostos: o mecanismo da redução direta e o mecanismo do efeito tampão. [24]

O mecanismo da redução direta considera que além da reação de redução dos íons H^+ ocorre a redução do ácido carbônico e do íon carbonato, de forma que tais espécies, reduzem formando H_2 gasoso conforme evidenciado nas Equações 19 e 20. [24]



No mecanismo do efeito tampão, o papel do CO_2 no mecanismo catódico é o de fornecimento de íons H^+ , através da reação de ionização do ácido carbônico, que forma o par tampão H_2CO_3/HCO_3^- . A ionização desse ácido atua como fonte de íons H^+ que são consumidos na reação de evolução do hidrogênio realizada em duas etapas, como demonstrado nas Equações 21 e 22.



Publicações recentes [25,26,27] reportam a ausência de qualquer evidência que dê suporte à reação de redução direta do ácido carbônico. Esses resultados conduzem ao entendimento de que o aumento da corrente catódica do ferro quando em presença de CO_2 é um resultado apenas do mecanismo do efeito tampão.

Quanto ao mecanismo anódico de dissolução do ferro em meios contendo CO_2 , NESIC *et al.* (1996) [28] relataram pela primeira vez uma influência do CO_2 no mecanismo anódico. No mecanismo proposto, uma reação direta do CO_2 sobre a superfície de ferro livre formando $FeCO_2$ foi proposta. Contrariamente, ALMEIDA *et al.* (2017) [29] mostraram que o CO_2 não desempenha esse papel no mecanismo de corrosão do aço carbono. Após o trabalho de ALMEIDA *et al.* (2018) [30], sabe-se que o CO_2 não é capaz de reagir diretamente na superfície de ferro livre, papel este desempenhado pela água formando a espécie adsorvida $FeOH_{ads}$. Entretanto um possível papel do CO_2 sobre o $FeOH_{ads}$ não pode ser descartado.

Apesar do longo período de investigação dos mecanismos reacionais de corrosão do ferro em meios contendo CO₂, muitos pontos ainda precisam ser entendidos, o que faz com que este assunto ainda esteja em aberto para novos estudos.

2.4.3. Corrosão em meios contendo CO₂ supercrítico.

O CO₂ supercrítico é uma fase que ocorre quando a temperatura e pressão do CO₂ são maiores que a de seu ponto crítico (73,8 bares, 31,1 °C), conforme apresentado na Figura 6. A corrosão nesse estado pode ser estudada de duas formas; uma considerando que o metal está submerso em uma solução saturada com CO₂ supercrítico e outra considerando que o metal está exposto apenas à fase supercrítica do CO₂ contendo diferentes teores de umidade.

Para um metal imerso em solução, a presença de CO₂ supercrítico resulta em um aumento na concentração do CO₂ dissolvido, o que gera uma diminuição do pH. Esse sistema, de maneira geral, é mais agressivo ao aço carbono em razão do aumento dos íons H⁺ em decorrência da interação do dióxido de carbono com a água [31,32].

É importante destacar que o aumento da temperatura e pressão não necessariamente geram um ambiente mais agressivo para o aço. O aumento da temperatura e da pressão tem efeitos opostos em relação ao aumento da solubilidade do CO₂ em água. Enquanto o aumento da pressão aumenta a quantidade de CO₂ dissolvido, o aumento da temperatura reduz a quantidade de CO₂ dissolvido. A Figura 7 apresenta o comportamento do CO₂ em relação a variação de temperatura e pressão obtido por simulação do software químico comercial OLI®. ZHANG *et al.* [32] mostraram que o aumento da pressão na corrosão em meios contendo CO₂ atuou acelerando a degradação em razão da maior quantidade de CO₂ dissolvido, porém o aumento da temperatura acelerou a formação de carbonato de ferro diminuindo assim a corrosão do aço carbono. Dessa forma, a influência de parâmetros como a pressão e temperatura na corrosão do aço carbono em meios contendo CO₂ devem ser avaliados dentro das condições que o aço será submetido. A formação de filmes de carbonato de ferro será discutida no próximo tópico.

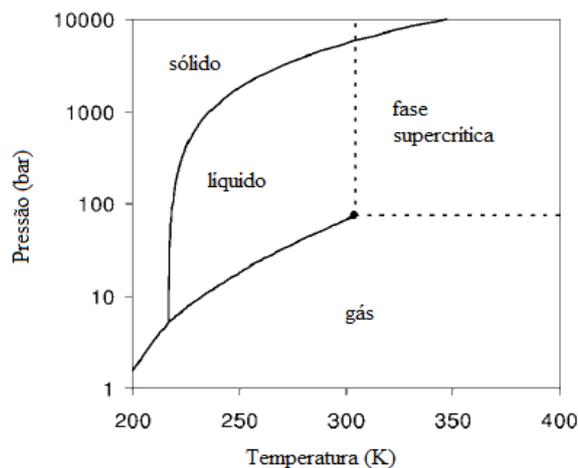


Figura 6 – Diagrama de Fases do CO₂. (Adaptado de Kemmere). [33]

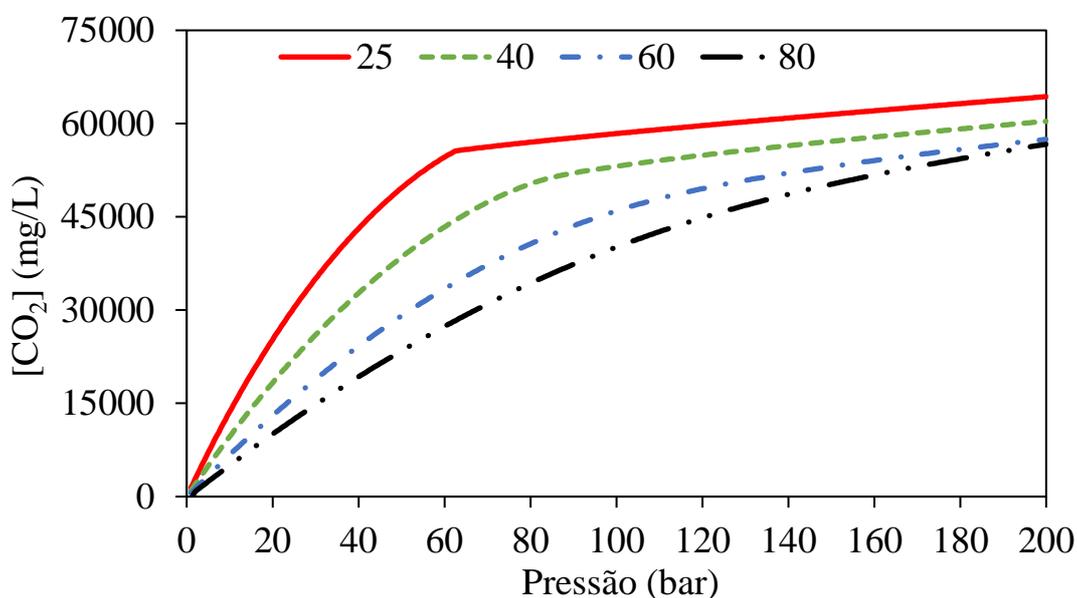
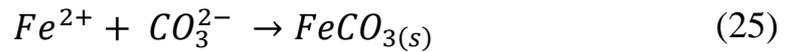


Figura 7 - Solubilidade do CO₂ em uma solução de NaCl 0,16% m/v em diferentes temperaturas. (Obtido pelo software OLI®).

2.4.4. Precipitação da siderita.

A precipitação da siderita (FeCO₃) é função de diversos fatores como pH, temperatura, concentração de ferro (II) em solução e concentração de íons carbonato. Quando as concentrações de carbonato e ferro (II) na interface do aço carbono atingem o limite de solubilidade, pode ocorrer a precipitação da siderita na superfície do aço carbono. A Equação 25 representa a reação química de formação do carbonato de ferro, enquanto a Equação 26 apresenta o produto de solubilidade, K_{ps} , do FeCO_{3(s)}. [34]



$$K_{ps} = C_{Fe^{2+}} \times C_{CO_3^{2-}} \quad (26)$$

Como abordado anteriormente, para que ocorra uma concentração considerável de carbonato é necessário um pH elevado. O pH pode aumentar na superfície do aço em resposta ao consumo de íons H^+ na reação catódica. Nessas condições é possível o aumento da concentração dos íons CO_3^{2-} e Fe^{2+} em quantidade suficiente para atingir o limite de solubilidade.

Quando a siderita precipita na superfície do aço ela pode atuar protegendo-o, diminuindo assim sua velocidade de corrosão. Neste caso, a camada de $FeCO_3$ protege o aço impedindo que as espécies corrosivas atuem em sua superfície, ou oferecendo uma barreira difusiva para que essas espécies ataquem a superfície com uma cinética mais lenta. [10]

A função protetiva da camada de siderita depende principalmente da velocidade de precipitação. Se a velocidade de precipitação for maior que a dissolução do aço, a camada formada é densa e o aço estará protegido, porém se a corrosão for maior que a precipitação, uma camada porosa será formada e o aço não estará totalmente protegido [10]. É possível observar que camadas formadas em maiores temperaturas têm uma menor espessura, porém sua função protetiva é mais eficiente, já que a camada é densa, o que impede que as espécies corrosivas atuem na superfície do material [32]. Normalmente em temperaturas maiores que $60\text{ }^\circ\text{C}$ o processo de precipitação é rápido o suficiente para formar uma camada protetiva de siderita [10].

2.5. Inibidores de Corrosão

Como apresentado no Tópico 2.1, os inibidores de corrosão são a principal forma de proteção à corrosão utilizado nos dutos de transporte de petróleo e gás. Um inibidor de corrosão é definido como uma substância química ou uma mistura de substâncias químicas que quando adicionado em concentrações adequadas em um meio, promove a redução da corrosão. Para que sua utilização seja eficiente, alguns aspectos da corrosão precisam ser analisados como as causas da corrosão, custos de utilização, propriedade e mecanismo de ação do inibidor e condições de adição e controle. [11]

Um inibidor eficiente tem que ser compatível com o meio em que está sendo inserido, economicamente viável e deve reduzir a corrosão do metal significativamente. Sua eficiência de inibição (*EI*) é dada pela Equação 27 com a utilização da taxa de corrosão ou “*Corrosion Rate*” (*CR*). [17]

$$EI\% = \frac{CR_{sem\ inibidor} - CR_{com\ inibidor}}{CR_{sem\ inibidor}} \times 100 \quad (27)$$

A classificação do inibidor de corrosão é dependente de sua composição e atuação no meio. Dessa maneira é possível assim qualificar os inibidores de corrosão como inibidores anódicos, catódicos, e de adsorção [11].

Inibidores anódicos são aqueles que tem por objetivo reprimir as reações anódicas. Essa classe de inibidor atua na superfície do metal, reagindo com o produto da corrosão, para facilitar ou formar um filme passivador que irá proteger o material do meio agressivo. São normalmente usados em soluções onde o produto da reação entre o inibidor e os íons provenientes da corrosão são óxidos, hidróxidos ou sais. O uso desse tipo de inibidor requer cuidado pois quando a concentração de inibidor adicionado não é suficiente, pode-se gerar corrosão localizada nas áreas não protegidas, agravando assim a corrosão. [11,12]

O efeito dos inibidores anódicos nas curvas de polarização é apresentado na Figura 8.I, onde a presença do inibidor modifica a inclinação do ramo anódico da reação. Outra forma em que essa modificação pode-se apresentar é sem a modificação da inclinação da ramo, porém com a diminuição da corrente, Figura 8.II. Em ambos os casos

o resultado é a diminuição da corrente de corrosão (i_{CORR}) e o aumento do potencial de corrosão (E_{CORR}). [35]

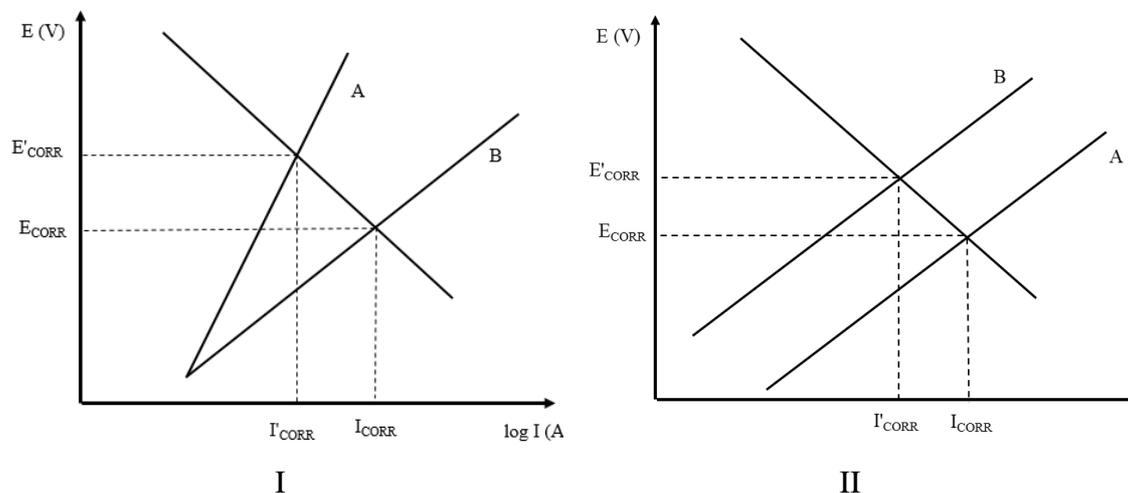


Figura 8 – Efeito da adição de inibidores anódicos nos diagramas de polarização. A) Com inibidor. B) Sem inibidor; I) Com mudança no coeficiente de Tafel. II) Sem mudanças no coeficiente de Tafel. (Adaptado de STANSBURY). [35]

Os inibidores catódicos são aqueles que atuam reduzindo ou inibindo as reações catódicas. Os inibidores de corrosão conhecidos como envenenadores catódicos são compostos que são reduzidos nas regiões catódicas formando um filme metálico (compostos de arsênio, bismuto ou antimônio). [12]

Os inibidores catódicos de precipitação atuam reagindo na alcalinidade do aço na região catódica, promovendo a precipitação de compostos insolúveis nessas regiões dificultando assim o processo corrosivo [12]. O efeito dos inibidores catódicos nas curvas de polarização é apresentado na Figura 9.I, onde a presença do inibidor modifica a inclinação do ramo catódico da reação para regiões de menores densidades de corrente. Outra forma em que essa modificação pode-se apresentar é sem a modificação da inclinação, porém com a diminuição da corrente, como apresentado na Figura 9.II. Em ambos os casos o resultado é a diminuição da corrente de corrosão (I_{CORR}) e o aumento do potencial de corrosão (E_{CORR}). [35]

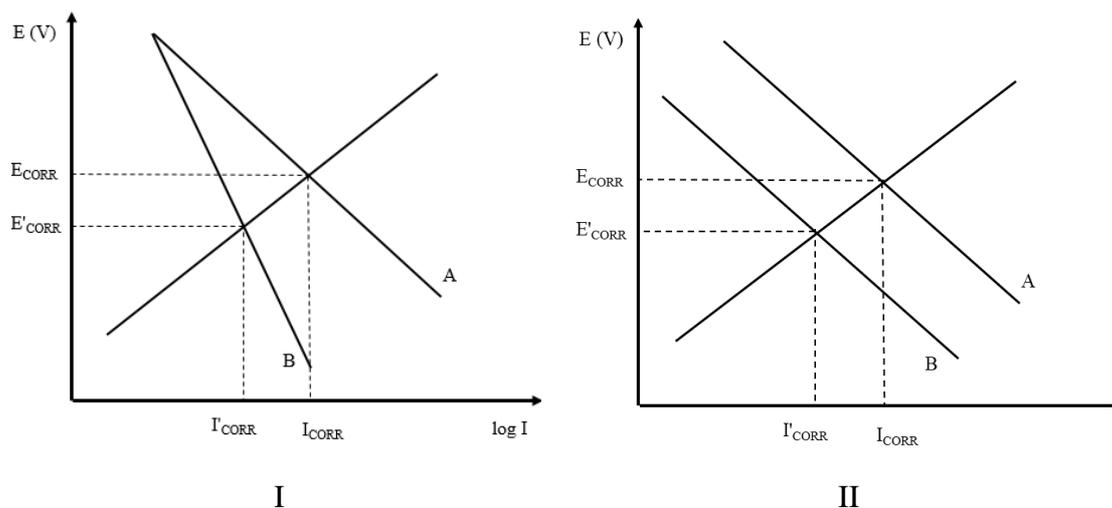


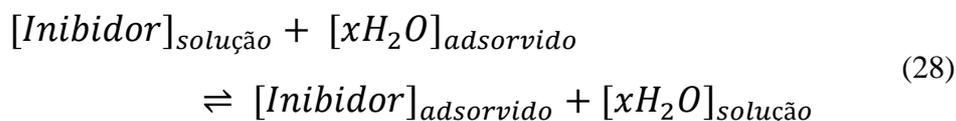
Figura 9 – Efeito da adição de um inibidor catódico de corrosão na polarização. A) Sem inibidor, B) Com inibidor; I) Com mudança no coeficiente de Tafel. II) Sem mudanças no coeficiente de Tafel. (Adaptado de STANSBURY). [35]

Os inibidores de adsorção atuam na interface metal/solução formando um filme na superfície do metal. Esses inibidores atuam de forma mista, reduzindo as correntes anódica e catódica simultaneamente. Nesse grupo estão incluídos os inibidores orgânicos de corrosão, foco do trabalho, que será debatido no próximo tópico.

2.5.1. Inibidores orgânicos de corrosão

Os inibidores orgânicos de corrosão são substâncias que atuam promovendo a redução da velocidade das reações anódicas e catódicas. E sua efetividade está relacionada ao quanto esse inibidor consegue adsorver e cobrir a superfície do metal. Essa adsorção depende da estrutura do inibidor, da carga elétrica na superfície do metal e da solução em que foi inserida. [12]

Quando a molécula de inibidor é adsorvida na superfície do metal ela retira as moléculas de água que estavam adsorvidas na interface. Esse é o principal mecanismo de proteção dos inibidores orgânicos, retirada das substâncias corrosivas da superfície do metal. Esse mecanismo é apresentado na Equação 28. [12]



Em que x é o número de moléculas de água retiradas por uma molécula de inibidor. A reversibilidade dessa reação está relacionada com a possibilidade do inibidor se desorver da superfície do metal, dependendo do tipo de adsorção que ocorreu. O número de moléculas de água que o inibidor é capaz de deslocar é dependente do tamanho e da orientação da cadeia orgânica do inibidor. [12]

A adsorção pode ocorrer de duas formas; através de uma adsorção química (quimissorção) ou de uma adsorção física (fisissorção). A adsorção física é resultado da diferença de carga elétrica entre o inibidor e a superfície do aço, e essa diferença elétrica promove uma atração eletrostática entre eles. A quimissorção ocorre quando existe uma ligação química entre a superfície do aço e o inibidor.

A adsorção física é mais rápida que a adsorção química, porém, neste caso, os inibidores são removidos mais facilmente da superfície do metal e o aumento na temperatura promoverá uma desorção dos compostos adsorvidos fisicamente. A adsorção química é mais lenta, porém a quimissorção promove uma forte adsorção na superfície do metal e o aumento na temperatura promove o aumento na adsorção [12].

Informações sobre o tipo de adsorção entre o inibidor e a superfície do metal podem ser obtidas através de isotermas de adsorção. A isoterma mais frequentemente utilizada para esse estudo é a isoterma de Langmuir.

Para se determinar a isoterma de Langmuir, é necessário calcular a taxa de cobertura do inibidor θ , que está relacionada com a eficiência, e a concentração do inibidor. A isoterma de Langmuir pode ser determinada com o uso da equação 29. [36]

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln K_{ads} + \ln C_i \quad (29)$$

Em que K_{ads} é a constante de equilíbrio do processo de adsorção e C_i é a concentração do inibidor, que podem ser relacionadas com a energia livre de adsorção, $\Delta G^\circ_{(ads)}$, através da Equação 30. [36]

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{(ads)}}{RT}\right) \quad (29)$$

R é a constante dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

O gráfico de $\ln(\theta/1-\theta)$ por $\ln C_i$ é usado para se obter o valor de K_{ads} e de energia livre de adsorção. O sinal algébrico da energia livre contribui na determinação da espontaneidade ou não da adsorção. No caso de valores negativos, o processo de adsorção na superfície do metal é espontâneo. É comum encontrar na literatura trabalhos [36,37] afirmando que para valores de energia livre próximos a -20 kJ/mol, a adsorção do inibidor ocorre fisicamente, enquanto para valores próximos a -40 kJ/mol, o processo é de quimisorção. Valores intermediários sugerem um mecanismo misto de adsorção física e química.

2.5.2. Avaliação de Inibidores de Corrosão em Sistemas com Fluxo

As duas principais formas de avaliação de inibidores em laboratório são: determinação da eficiência do inibidor e avaliação de suas propriedades e mecanismos de inibição [5]. Para que seu uso em campo seja eficiente devem ser considerados fatores como, custo de sua utilização e compatibilidade com o meio em que se está operando. [11]

É importante que as metodologias de teste que visam avaliar inibidores de corrosão sejam capazes de simular as condições em que os metais estão expostos em campo e que podem alterar o comportamento do inibidor. Essas condições incluem variáveis como temperatura, pressão, fluxo, composição do meio, entre outras. [12]

Existem vários testes para avaliação de inibidores de corrosão, dentre eles podem ser citados teste que incluem avaliação de inibidor sob fluxo e na ausência de fluxo.

Na ausência de fluxo, o *Bubble Test* também conhecido como *Kettle Test* é uma metodologia de teste para medição da eficiência do inibidor em meios isentos de fluxo onde a única fonte de agitação da solução é realizada pela entrada de bolhas de gás. O teste é realizado em células de vidro com 3 eletrodos (Trabalho, Referência e Contra-Eletrodo) e pode determinar a eficiência do inibidor com o uso de técnicas como perda de massa e RPL (Resistência à Polarização Linear). [12]

Para analisar a eficiência de inibidor em sistemas de na presença de fluxo, são usados quatro tipos de metodologias: o Rotating Cage (RC), o Eletrodo de Cilindro Rotatório (RCE), o Jato Impingimento e o Sistema de Loop [5]. Além desses testes convencionais, a adaptação do sistema RC, desenvolvida no LNDC, permite que a

eficiência do inibidor seja calculada por ensaios gravimétricos (perda de massa) e por ensaios eletroquímicos, em um único teste, em condições que podem apresentar altas temperaturas e pressões e elevadas tensões de cisalhamento.

3. Objetivo do trabalho

O trabalho tem como objetivo geral utilizar o sistema Rotating Cage Eletroquímico para avaliar o desempenho de um inibidor de corrosão comercial em soluções saturadas com CO₂ supercrítico. Os objetivos específicos do trabalho são:

- I) Determinar a eficiência do inibidor na proteção contra a corrosão do aço carbono através de medidas gravimétricas e eletroquímicas realizadas via RC eletroquímico.
- II) Utilizar as técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento do aço no meio corrosivo antes e após a injeção do inibidor até o tempo final do ensaio.
- III) Avaliar a influência da temperatura e da concentração de inibidor na a proteção do aço contra a corrosão.

4. Materiais e Métodos

4.1. Aparato Experimental

Os ensaios gravimétricos e eletroquímicos foram realizados em uma autoclave, fabricada em Inconel C-276, de 8 litros desaerada com N₂ contendo 2 litros de solução.

Nos ensaios a gaiola, apresentada na Figura 10, foi montada com 3 corpos de prova para perda de massa, apresentado na Figura 11.A, um corpo de prova eletroquímico, apresentado na Figura 11.B, e dois fabricados em Peek para o balanceamento da gaiola. Os corpos de prova para perda de massa foram retirados de dutos fabricados em aço API 5L X65, após serem cortados, foram usinados nas dimensões de 30 mm x 20 mm x 6 mm, polidos à úmido com papel abrasivo de SiC nas granulometrias de 120 e 220 e tipados para identificação. Após a tipagem foram lavados com água destilada e secados com acetona em grau analítico e ar comprimido.



Figura 10 – Montagem do sistema Rotating Cage Eletroquímico.

Os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos, Figura 11.B, foram usinados em forma de cilindro, retirado da mesma tubulação de aço API X65 5L. Esse cilindro com raio de 0,3 cm foi soldado a um contato elétrico e embutido em resina epóxi. Após o embutimento o corpo de prova foi cortado nas dimensões de 30 mm x 20 mm x 6 mm e preparado de forma semelhante ao de perda de massa. Ao final do processo o corpo de prova apresentava somente uma face circular exposta à solução com área aproximadamente igual a $0,2827 \text{ cm}^2$.

Os corpos de prova para perda de massa e para os testes eletroquímicos foram ensaiados no mesmo teste, permitindo assim, uma verificação em tempo real da corrosão. Após os testes, os corpos de prova para perda de massa foram ensaiados seguindo a norma ASTM G1 [38]. Em seguida os corpos de prova foram submetidos a microscopia óptica e confocal para avaliação e quantificação de corrosão localizada.

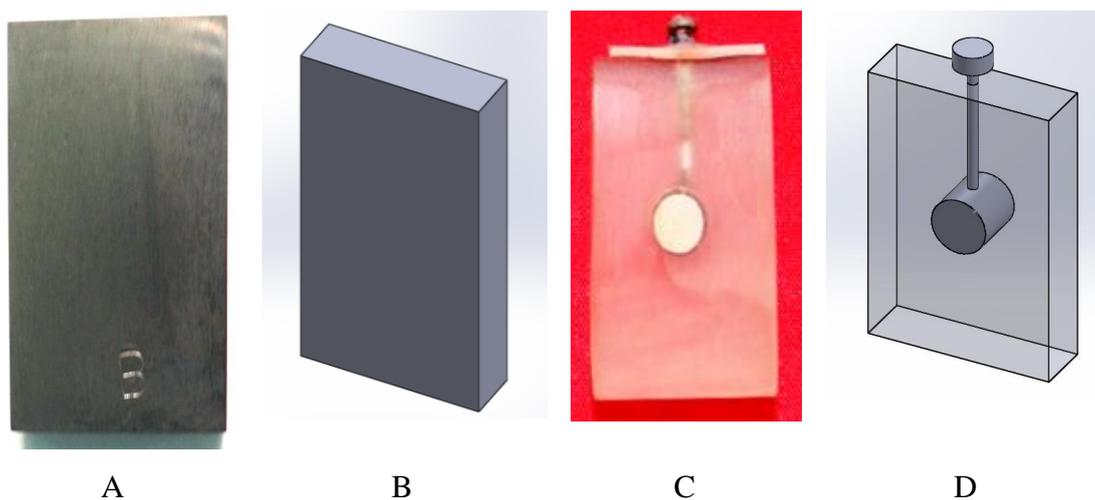


Figura 11 - A) Imagem real dos corpos de prova para os ensaios gravimétricos; B) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaios gravimétricos. C) Imagem real dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos. D) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaios eletroquímicos.

4.2. Medidas Eletroquímicas

A configuração para realização dos testes eletroquímicos foi feita com base em uma célula de 3 eletrodos, com o eletrodo de trabalho de aço API X65 5L, um eletrodo de quase referência de Inconel C-276 e o contra-eletrodo sendo o próprio corpo da autoclave, fabricado em Inconel C-276. Para realização das medidas foi utilizado um potenciostato Ivium *CompacStat*®.

Foram realizados testes de Impedância Eletroquímica, resistência à polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica. A impedância foi realizada na faixa de frequência de 10 kHz até 0,01 Hz com amplitude de 10 mV. Os testes de RPL foram realizados com uma velocidade de varredura de 0,1 mV/s polarizando as amostras de aço carbono ± 10 mV a partir do potencial de circuito aberto (OCP). As curvas de polarização foram obtidas polarizando o sistema de -400 mV até 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com uma velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

Durante o período de testes, a seguinte sequência de medidas eletroquímicas foi realizada Primeiramente determinou-se o potencial de circuito aberto (OCP). Logo após mediu-se a impedância eletroquímica. Posteriormente, determinou-se o OCP seguido por uma medida de RPL. Essa sequência foi repetida durante 70 horas para uma avaliação em tempo real da corrosão. Ao final das 70 horas essa sequência foi interrompida para que fosse iniciada a curva de polarização até o encerramento do período de teste, essa medição só foi realizada ao final do teste para que os altos valores de sobrepotencial aplicados durante a polarização não danificassem o corpo de prova.

4.3. Condições dos ensaios

Durante os testes foram estabelecidos como condições fixas a rotação da gaiola, a concentração salina da solução, a pressão total e a pressão parcial de CO₂ conforme apresentado na Tabela 3. O valor da concentração de CO₂ em solução e do pH foram simulados utilizando o software químico comercial OLI® visto que, em razão da alta pressão aplicada no teste, a obtenção desses dados experimentais não é trivial.

Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas para todos os testes. (Valores de pH e concentração de CO₂ obtidos pelo software OLI®).

Parâmetros de Teste	
Concentração de NaCl (% m/v)	0,16
Pressão Total (bar)	170
Pressão Parcial de CO ₂ , pCO ₂ (bar)	8,5
Velocidade de Rotação, ω (RPM)	540
CO ₂ em Solução (mg/L)	4438,43
pH	3.59724

As condições de temperatura, concentração de inibidor e duração de ensaios estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições experimentais para os testes no Rotating Cage Eletroquímico.

Teste	Temperatura (°C)	Concentração de Inibidor (ppm)	Período de Imersão (horas)
Teste 1	40	270	235
Teste 2	40	270	72
Teste 3	40	100	72
Teste 4	40	0	72
Teste 5	70	270	72

O inibidor comercial utilizado, segundo o fabricante, é composto de amina quaternária, éster fosfato e etanol.

5. Resultados e Discussão

5.1. Avaliação do vórtice na autoclave

Antes da realização dos testes na autoclave foi verificado a necessidade de se avaliar a condição de vórtice presente na autoclave de 8 litros com 2 litros de solução de ensaio. Como apresentado na revisão bibliográfica, nos ensaios de Rotating Cage e suas adaptações é necessário que o vórtice formado se apresente na região de zona homogênea. Essa verificação deve ser realizada antes dos testes para garantir que a condição de fluxo e tensão cisalhante seja homogênea em todos os corpos de prova.

Foram realizados testes com a gaiola em um vaso de acrílico com diâmetro interno idêntico ao da autoclave. Os testes mostraram que, com esse volume de solução e velocidade de rotação de ensaio, não seria possível a realização de testes na zona homogênea, como indicado na Figura 12. Para solucionar esse problema foi confeccionado um quebra-vórtice fabricado em Teflon para que o teste fosse realizado na região homogênea. Esse resultado foi alcançado com o quebra-vórtice é apresentado na Figura 13.

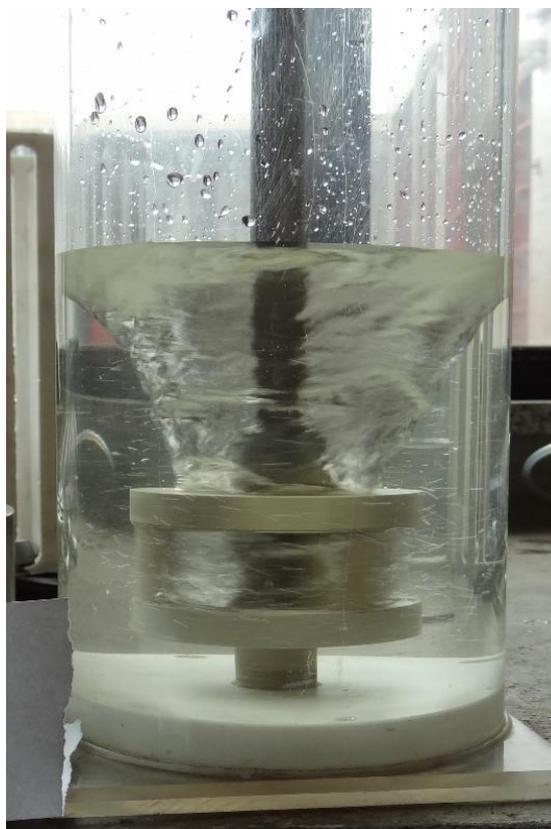


Figura 12 – Rotating Cage com 540 RPM de rotação sem o quebra-vórtice.



Figura 13– Rotating Cage com 540 RPM de rotação com a presença de quebra-vórtice.

5.2. Avaliação do filme protetor

O primeiro teste para avaliação do inibidor comercial foi realizado visando investigar a formação do filme de inibidor na superfície e verificar quando a proteção seria máxima e quanto tempo duraria essa proteção. Assim, o teste 1 (40°C/ 270 ppm/235 h) foi realizado com um tempo longo de ensaio. Os resultados obtidos com as impedâncias estão apresentados na Figura 14.

É importante observar na Figura 14 que como todos os arcos de impedância tem o mesmo comportamento, evidenciando apenas uma constante de tempo, a resistência à transferência de carga na impedância é igual à resistência à polarização (R_p). A R_p pode então ser calculada utilizando o diâmetro do semicírculo presente no diagrama de impedância [39]. Na Figura 15 um gráfico com os valores da R_p determinados através dos diagramas de impedância em função do tempo é apresentado.

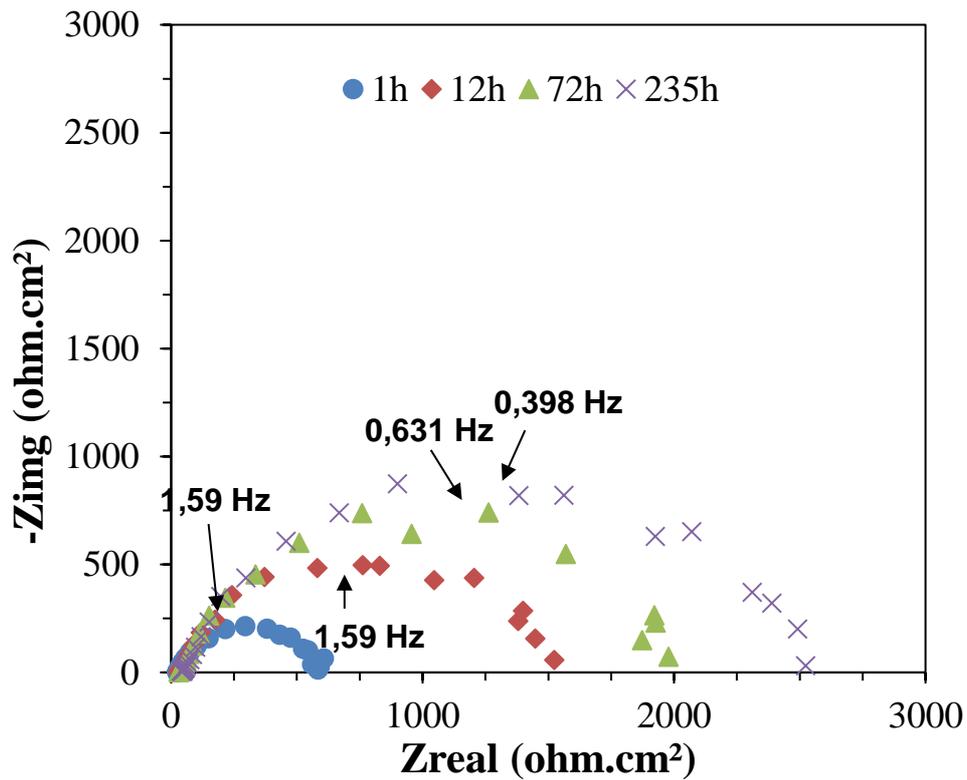


Figura 14 - Diagrama de impedância do teste 1 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.

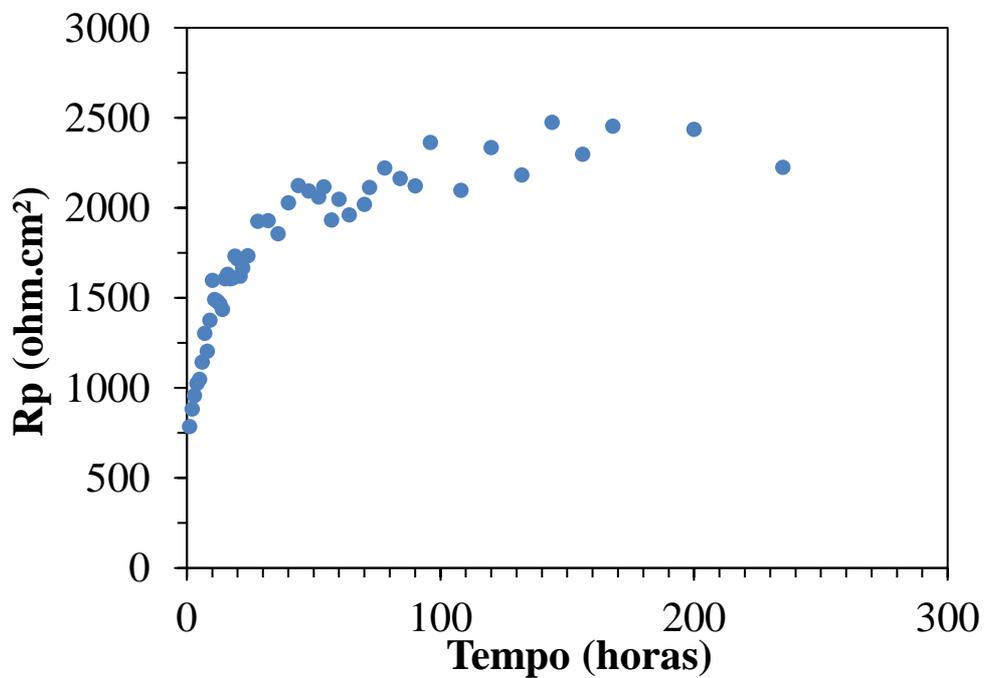


Figura 15 - Gráfico da variação Resistência à polarização em função do tempo de imersão do teste 1 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.

A resistência à polarização foi usada para avaliação do filme de inibidor na superfície do metal. Na Figura 15 é possível observar que o arco capacitivo foi aumentando ao longo do teste até 50 horas de ensaio. A partir desse período é possível observar um pequeno crescimento nos valores de R_p , tendendo a uma estabilização. Com esses resultados foi possível determinar a partir de quantas horas o inibidor já atingiu o patamar onde sua proteção é máxima. Baseado nesses resultados, o período de teste adotado foi de 72 horas, período em que o inibidor alcançou sua eficiência máxima de proteção contra a corrosão do aço API 5L X65.

5.3. Avaliação do comportamento do Inibidor de corrosão

Neste tópico, o comportamento e mecanismo de atuação do inibidor foi avaliado via polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e RPL. O objetivo é avaliar influência da concentração de inibidor na corrosão do aço carbono sob condições em que se tem solução saturada com CO_2 supercrítico.

5.3.1 Impedância eletroquímica e RPL

A Figura 16 apresenta os diagramas de impedância do aço API 5L X65 com concentração de inibidor de 270 ppm, mesma condição do teste 1, com um período de teste de 72 horas. É possível observar que no início do teste o arco capacitivo apresenta um diâmetro de 400 ohm.cm^2 , ao longo do período de teste esse valor de resistência à polarização aumenta até atingir 1500 ohm.cm^2 , resultado próximo daquele observado após 48 horas de ensaio. O teste 1 ($40^\circ\text{C}/270\text{ ppm}/235\text{ h}$) e o teste 2 ($40^\circ\text{C}/270\text{ ppm}/72\text{ h}$) apresentaram o mesmo comportamento de R_p no decorrer do teste nos resultados da impedância eletroquímica, mostrando assim que o período de teste escolhido, de 72 horas, foi representativo para testes de maior duração.

Os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 17 são do teste 3 a 40°C para o aço API 5L X65 em uma solução de NaCl 0,16% m/v com 100 ppm de inibidor e 72 horas de duração. O comportamento de aumento e estabilização do diâmetro do arco é semelhante ao teste 1 e ao teste 2, porém com um valor de resistência à polarização menor, mostrando assim que o meio com 100 ppm de inibidor é mais agressivo ao aço.

A análise dos diagramas de impedância nas diferentes condições estudadas utilizando o Rotating Cage Eletroquímico sob elevada rotação, permite observar que as medidas nos meios mais agressivos são medidas mais difíceis, apresentando arcos com menor definição nos diagramas de impedância. Apesar dos arcos terem pior definição, ainda são capazes de fornecer resultados úteis na análise de inibidores de corrosão.

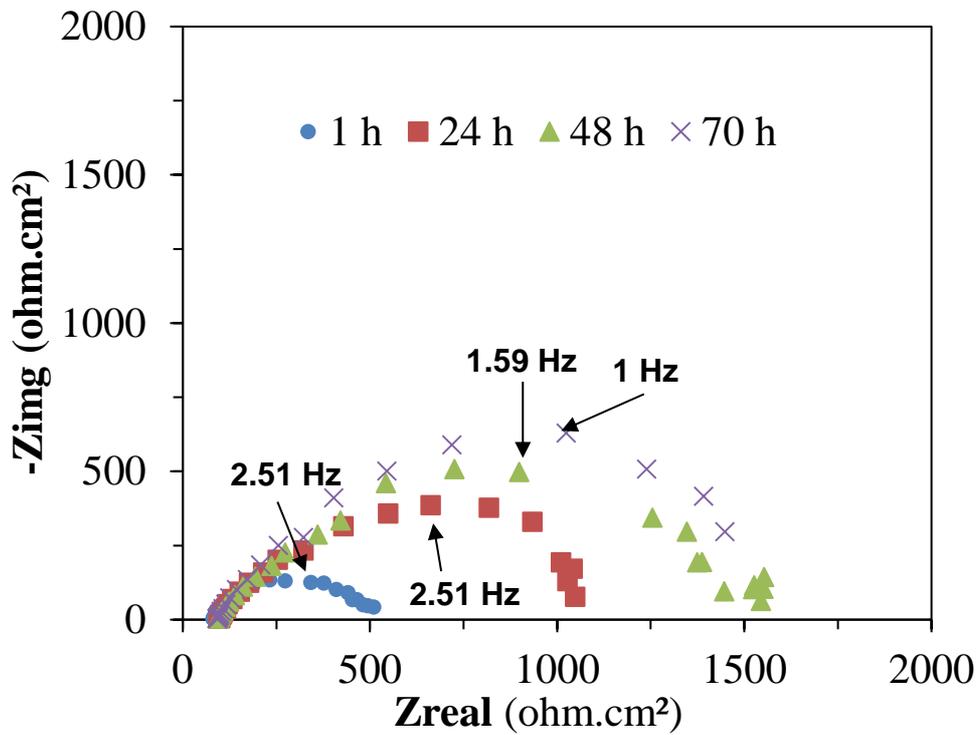


Figura 16 - Diagrama de impedância do teste 2 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40 °C, 540 RPM e 270 ppm de inibidor de corrosão.

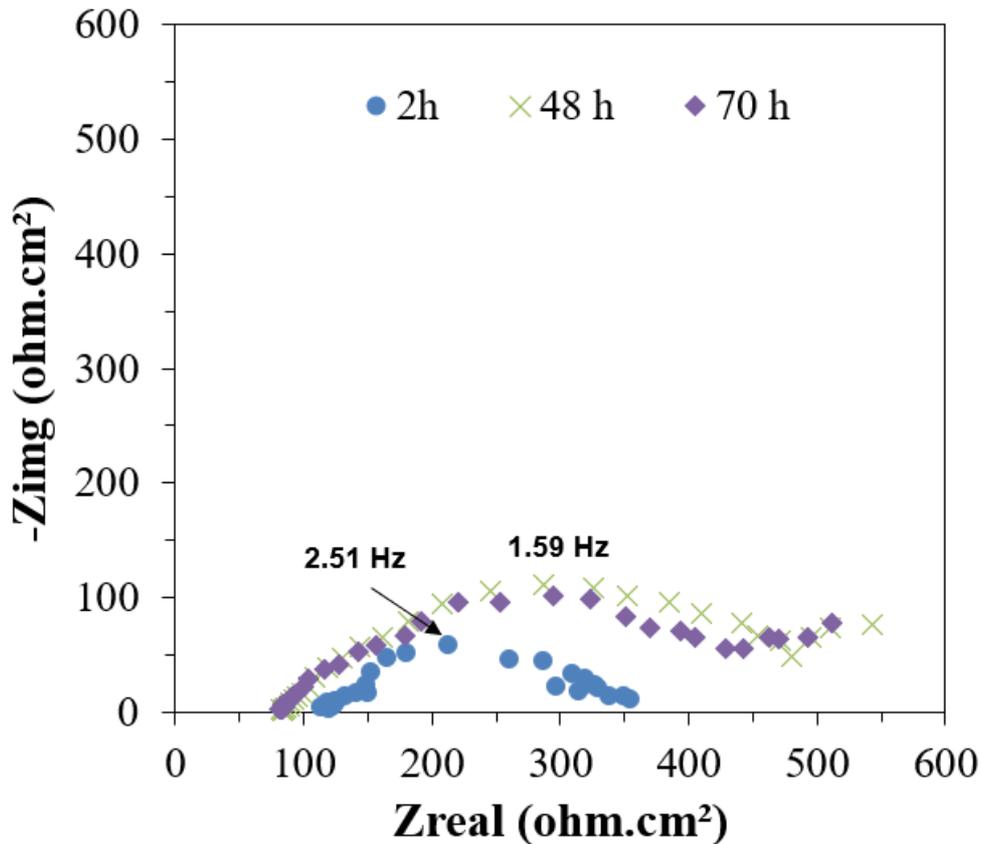


Figura 17 - Diagrama de impedância do teste 3 para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40 °C, 540 RPM e 100 ppm de inibidor de corrosão.

Diferente do que foi apresentado nos diagramas anteriores, os resultados do teste 4 (40 °C / branco / 72 h) para o aço X65 em uma solução na ausência de inibidor, apresentados na Figura 18, mostram um comportamento da impedância com o passar do tempo de diminuição do diâmetro do arco capacitivo, indicando que o meio é mais agressivo com o passar do tempo, diferente do comportamento esperado para o aço nas condições apresentadas.

Esse comportamento associado à análise da superfície dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa, leva a acreditar que, em razão da alta incidência de corrosão localizada, a agressividade do meio também esteja levando o corpo de prova (utilizado para medidas eletroquímicas) a apresentar corrosão localizada, modificando sua área. A mudança da área do eletrodo resulta em alterações no comportamento e nos resultados obtidos pela impedância. Entretanto a superfície do corpo de prova para medidas eletroquímicas não foi avaliada e verificação de corrosão localizada deverá ser realizada em um trabalho futuro.

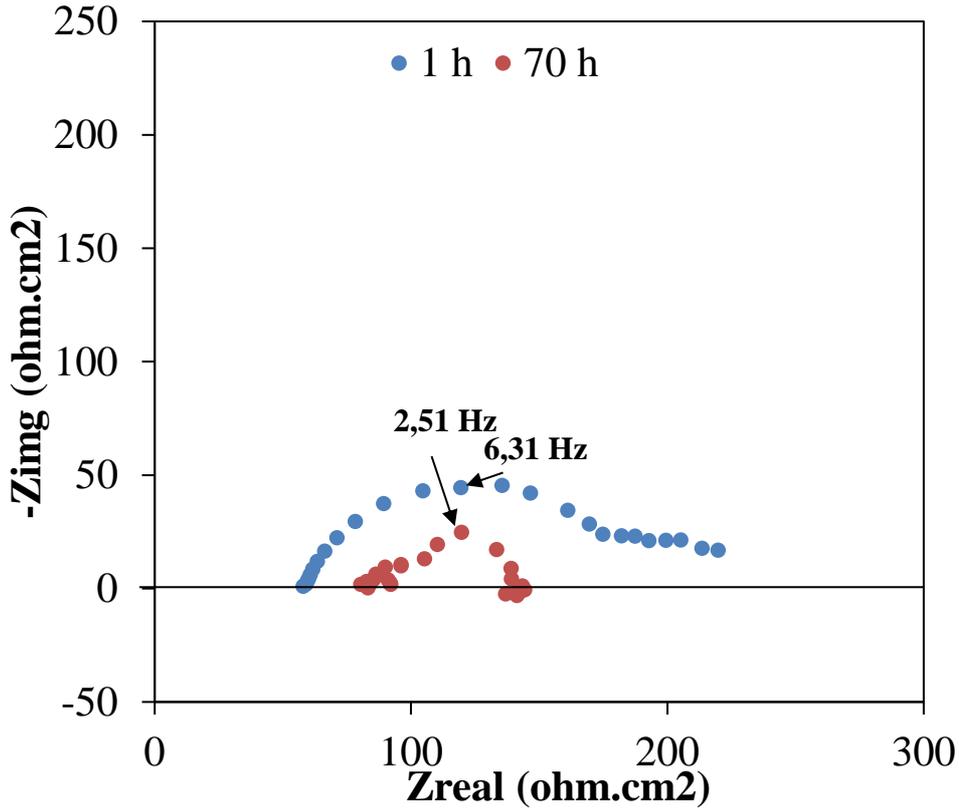


Figura 18 - Diagrama de impedância do teste 4 para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM e sem a presença de inibidor de corrosão.

A Figura 19 apresenta um resultado comparativo das impedâncias no tempo de 70 horas de duração dos testes 2 (270 ppm/ 72h), teste 3 (100 ppm/ 72h) e teste 4 (branco/72h) sendo possível observar que a adição de inibidor aumentou significativamente a R_p do aço X65 nas soluções. Esse comportamento indica um aumento na resistência à corrosão, que deve ser confirmado com ensaios de perda de massa. Os resultados da RPL do teste 2 (270 ppm/ 72h) e teste 3 (100 ppm/ 72h) são apresentados na Figura 20. Os resultados de resistência à polarização determinados via RPL apresentaram valores próximos e comportamentos similares com aqueles determinados através das impedâncias. A Tabela 5 apresenta um resumo com os valores de resistência à polarização determinados a partir de medidas de impedância eletroquímica e de RPL para avaliação do inibidor.

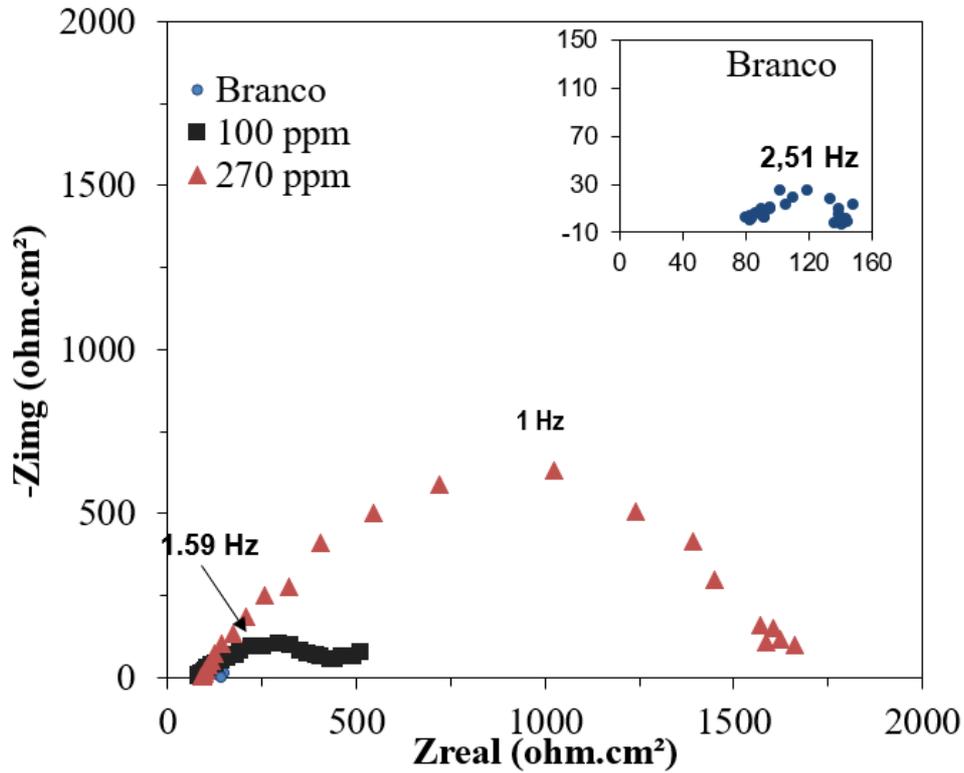


Figura 19 – Diagramas de impedância do teste 2 (270 ppm), teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco) após 70 horas de imersão para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40 °C e 540 RPM.

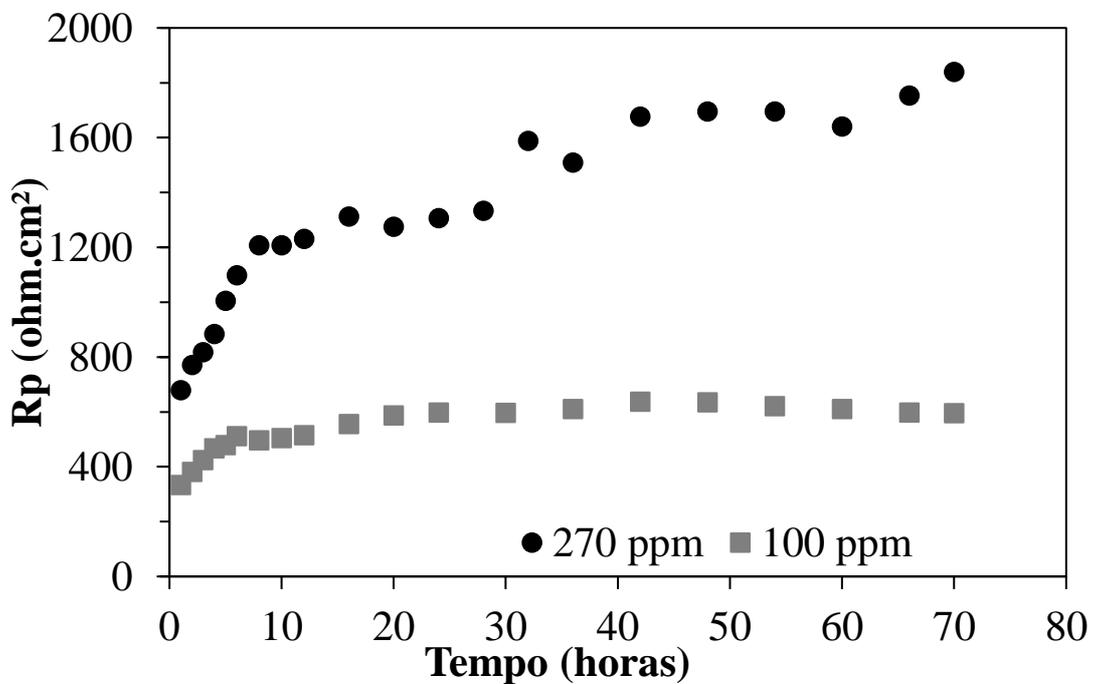


Figura 20 - Gráfico da Resistência à polarização pelo tempo do teste 2 (270 ppm) e teste 3 (100 ppm) obtido através da técnica de Resistência à Polarização Linear para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.

Tabela 5 - Valores das Resistências à polarização dos testes obtidos através das impedâncias e medidas de RPL.

Teste	Rp imp. (ohm.cm ²)	Rp RPL (ohm.cm ²)
1 (270 ppm/ 235h)	2.483,79	----
2 (270 ppm/ 72h)	1.533,59	1.838,90
3 (100 ppm/ 72h)	339,19	594,30
4 (branco/ 72h)	61.23	130.60

5.3.2 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização para as três condições, que contemplam: meio na ausência de inibidor e meio com adição de 100 ppm e 270 ppm de inibidor, são apresentadas na Figura 21. Os resultados mostraram que adição de inibidor diminui tanto o E_{CORR} quanto o i_{CORR} . Além disso, foi verificado uma mudança de inclinação nos ramos catódicos e anódicos característico do tipo de inibição mista.

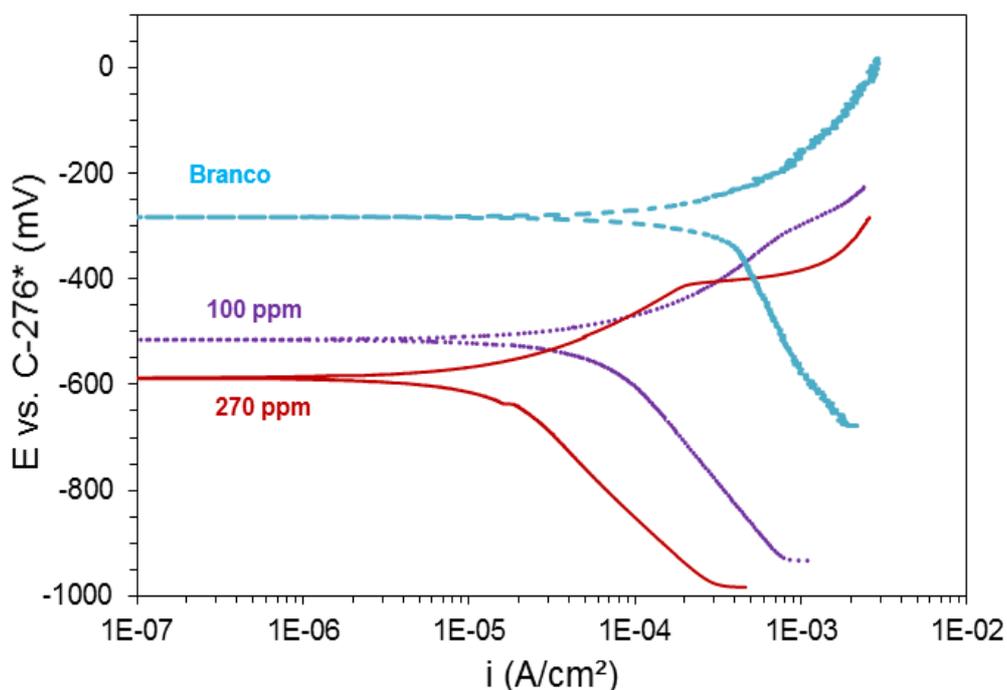


Figura 21 - Curvas de polarização do teste 2 (270 ppm), teste 3 (100 ppm) e teste 4 (Branco) para o aço carbono X65 em NaCl 0,16%, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.

5.4. Eficiência do inibidor de corrosão

Para avaliar a eficiência do inibidor foram utilizadas duas abordagens em conjunto, os resultados dos ensaios gravimétricos e os resultados das medidas eletroquímicas, com o objetivo de verificar a validade do uso das medidas eletroquímicas para o cálculo de taxa de corrosão e eficiência de inibidor.

Os resultados das perdas de massa dos corpos de prova são apresentados na Tabela 6, observa-se que os resultados da perda de massa corroboram com aqueles obtidos através das medidas de impedância e de RPL e mostram uma diminuição da perda de massa com o aumento da quantidade de inibidor injetado no sistema.

Tabela 6 – Valores da perda de massa.

Teste	CP A (mg/hora)	CP B (mg/hora)	CP C (mg/hora)	Valor Médio da PM (mg/hora)
1 (270 ppm/ 235h)	0,044	0,049	0,050	0,048 ± 0,003
2 (270 ppm/ 72h)	0,035	0,029	0,033	0,032 ± 0,003
3 (100 ppm/ 72h)	0,228	0,250	0,219	0,232 ± 0,016
4 (Branco/ 72h)	1,111	1,486	0,931	1,176 ± 0,283

Para calcular as correntes de corrosão, i_{CORR} , utilizando os valores de R_p determinados via técnicas eletroquímicas, é necessário obter os coeficientes de Tafel. Como o processo catódico é controlado por transporte de massa somente será estimado e utilizado para este cálculo o coeficiente anódico das retas de Tafel, β_a [39,40]. Os valores de β_a foram calculados graficamente utilizando a curva anódica com um sobrepotencial de 150 mV. Para calcular o i_{CORR} será utilizada a versão simplificada da relação de Stern and Geary apresentado na Equação 31. [39]

$$i_{CORR} = \frac{\beta_a}{2,3R_p} \times 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right] \quad (31)$$

A taxa de corrosão (CR) pode ser estimada a partir do i_{CORR} com o uso da Equação 32 e 33. [41]

$$CR = \frac{m}{At\rho}\chi = \frac{i_{CORR}M_w}{\rho nF}\chi \quad (32)$$

$$CR = 1,16 \times i_{CORR} \left[\frac{mm}{ano} \right] \quad (33)$$

Em que m é a massa perdida do corpo de prova em kg, t é o tempo em segundos, A é a área exposta do corpo de prova em m^2 , ρ é a densidade do material em kg/m^3 , M_w é a massa molecular do ferro em kg/mol , n é o número de elétrons trocados nas reações eletroquímicas e χ é o fator de conversão.

Utilizando os valores obtidos da Equação 31 e da Equação 33, além dos valores da Tabela 5, podemos calcular as i_{CORR} e taxas de corrosão dos testes utilizando diferentes técnicas. Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – β_a obtido pelas curvas de polarização e valores de corrente calculados pela Equação 31 para o aço carbono em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.

Teste	β_a (V/dec)	i_{CORR} Imp. (A/m ²)	i_{CORR} RPL (A/m ²)
1 (270 ppm/ 235h) *	----	----	----
2 (270 ppm/ 72h)	0,133	0,377	0,314
3 (100 ppm/ 72h)	0,138	1,769	1,010
4 (branco/ 72h)	0,162	11,503	5,393

* não foi possível calcular os valores de β_a para o teste 1 já que nesse teste a curva de polarização não foi medida.

Tabela 8 - Valores de taxa de corrosão obtidos para o aço carbono em 0,16% NaCl, 170 bar, pCO₂ 8,5 bar, 40°C, 540 RPM.

Teste	CR _{Imp} (mm/ano)	CR _{RPL} (mm/ano)	CR _{PM} (mm/ano)
1 (270 ppm/ 235h) *	-----	-----	0,030 ± 0,002
2 (270 ppm/ 72h)	0,437	0,365	0,020 ± 0,004
3 (100 ppm/ 72h)	2,052	1,171	0,144 ± 0,009
4 (branco/ 72h)	13,344	6,256	Não calculado**

* não foi possível calcular os valores de β_a para o teste 1 já que nesse teste a curva de polarização não foi medida. ** em razão da alta presença de corrosão localizada não foi possível realizar a medida de taxa de corrosão em mm/ano no teste 4.

A Tabela 8 apresenta os resultados das taxas de corrosão dos testes, utilizando diferentes técnicas. Os valores de taxa de corrosão determinados por ensaio de perda de massa nos testes 1 (270 ppm/ 235h) e 2 (270 ppm/ 72h) são similares mostrando que a proteção se manteve mesmo para um período de teste mais longo, além disso, sugerem que as taxas de corrosão encontradas podem ser extrapoladas para maiores tempos já que um aumento no tempo da imersão não modificou significativamente o valor da taxa de corrosão.

Os valores encontrados na Tabela 7 também mostram a diferença entre aqueles obtidos com as técnicas eletroquímicas e com os ensaios gravimétricos, diferença que chegou a ser quase 20 vezes maior nas medidas eletroquímicas. Isso mostra que o uso da equação 31 e 33 fornece valores superestimado e não deve ser utilizado para este fim. Esse problema é explicado pelo uso da equação de Stern and Geary para o cálculo do i_{CORR} . Na realidade, tal relação não é capaz de calcular com exatidão a taxa de corrosão em um sistema complexo como o do presente estudo. Com efeito, esta relação somente pode ser utilizada para sistemas muito simples e descritos por uma única exponencial na expressão da corrente, o que não é o caso presente.

Para calcular a eficiência do inibidor foram usados os valores de R_p determinados por impedância eletroquímica e por RPL na Tabela 5 e os valores de perda de massa obtidos na Tabela 6. O cálculo utiliza a Equação 34 [36] e a Equação 35 [17].

$$EI(\%) = \frac{R_{p,i} - R_{p,b}}{R_{p,i}} \times 100 \quad (34)$$

$$EI(\%) = \frac{PM_b - PM_i}{PM_b} \times 100 \quad (35)$$

Os valores calculados para eficiência do inibidor estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores das eficiências de inibidor.

Teste	IE _{Imp} (%)	IE _{RPL} (%)	IE _{PM} (%)
1 (270 ppm/ 235h)	97,53	-----	95,95
2 (270 ppm/ 72h)	96,02	92,90	97,24
3 (100 ppm/ 72h)	81,95	78,02	80,24

Os resultados do cálculo de eficiência de inibição calculados através das diferentes técnicas mostram que a utilização da R_p obtido nas medidas eletroquímicas é válida para o cálculo da eficiência de inibidor, uma vez que os valores obtidos foram próximos aos encontrados utilizando a perda de massa.

É importante ressaltar que o uso de técnicas eletroquímicas para estipulação das taxas de corrosão não deve ser realizado isoladamente pois pode produzir valores muito maiores do que aqueles determinados pelos ensaios de perda de massa. Apesar das técnicas eletroquímicas terem sido precisas no cálculo da eficiência do inibidor, seu uso deve ser acompanhado de técnicas gravimétricas para validação dos resultados. Porém é uma ferramenta extremamente válida para o acompanhamento da corrosão.

Também é importante ressaltar que a realização de medidas eletroquímicas, ao contrário dos ensaios que somente realizam ensaios de perda de massa, além de permitir o acompanhamento em tempo real do sistema podem detectar possíveis falhas na preparação e montagem do teste, que será retratado com mais detalhes no Apêndice A.

5.5. Avaliação da corrosão localizada

Após a realização da perda de massa os corpos de prova em aço carbono eram examinados com o uso da microscopia óptica e confocal para verificar a existência de corrosão localizada bem como sua extensão.

A Figura 22 apresenta a análise superficial dos corpos de prova para perda de massa do teste 4 (Branco/ 72h), o comportamento apresentado foi similar em todos os corpos de prova dos teste de perda de massa. Através de análise visual, uma elevada presença de corrosão localizada distribuída em toda superfície do corpo de prova foi observada. Através da análise das imagens de microscopia confocal foi observado a existência que pites menores porém com grande profundidade, chegando a 170 μm . A presença de um quantitativo elevado de pites, impossibilitou o cálculo da perda de massa pois, com a corrosão localizada, a área superficial presente aumenta muito, sendo assim impossível determinar ao certo seu valor, impossibilitando os cálculos de taxa de corrosão.

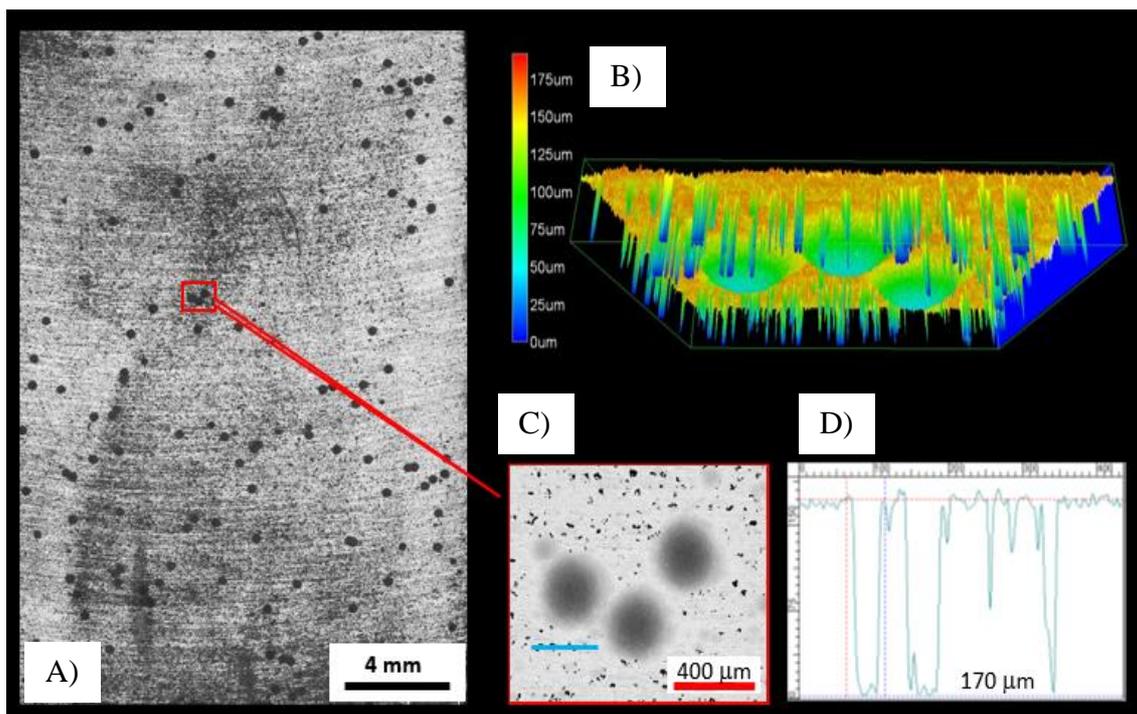


Figura 22 – Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 4. A) Imagem da superfície do corpo de prova. B) Imagem Topográfica em 3D. C) Região em destaque da superfície do corpo de prova. D) Perfil de profundidade marcado em C.

Com a adição de 100 ppm de inibidor, teste 3, a perda de massa foi reduzida drasticamente, e essa diminuição também foi acompanhada pela redução da corrosão localizada. Na inspeção visual somente poucos pites foram observados, porém na microscopia confocal foi detectado que as profundidades desses pites eram semelhantes as encontradas nos corpos de prova do teste 4, mostrando assim que essa concentração ainda não é suficiente para total proteção da corrosão. Os resultados das microscopias podem ser observados na Figura 23.

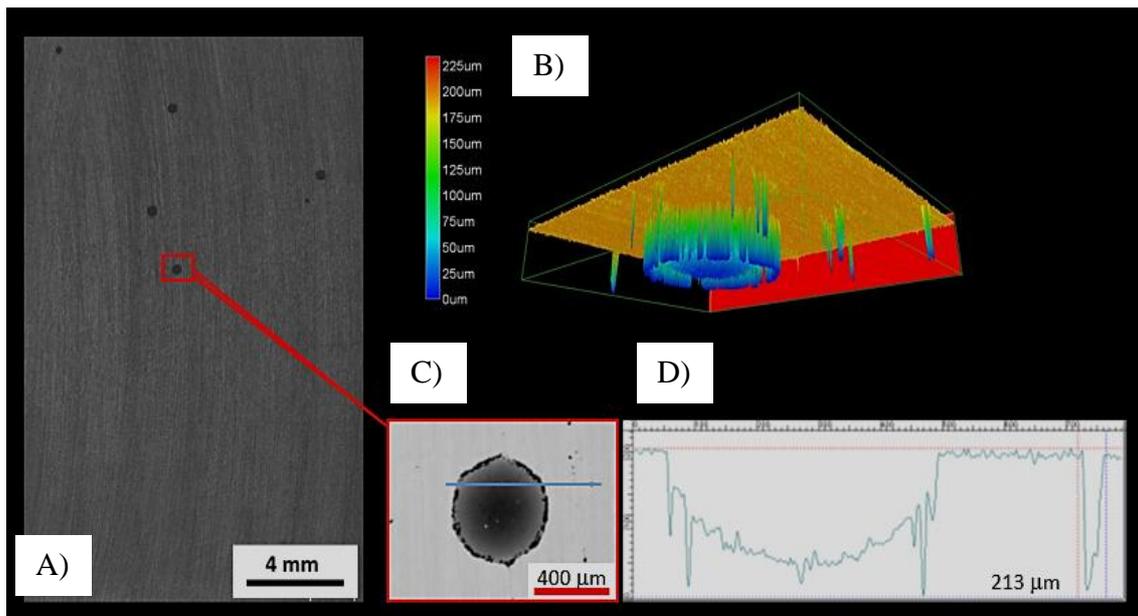


Figura 23 - Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 3. A) Imagem da superfície do corpo de prova. B) Imagem Topográfica em 3D. C) Região em destaque da superfície do corpo de prova. D) Perfil de profundidade marcado em C.

Ao ser adicionado 270 ppm de inibidor, teste 2, a perda de massa foi reduzida ainda mais, valores próximos a 0,032 mg/h, na inspeção visual não foi detectada nenhuma corrosão localizada. Além disso, através da microscopia confocal, nenhuma corrosão localizada (pite) foi detectada na superfície do aço carbono. O perfil de profundidade observado na superfície é o resultado do polimento abrasivo aplicado no preparo do corpo de prova. Esses resultados podem ser verificados na Figura 24.

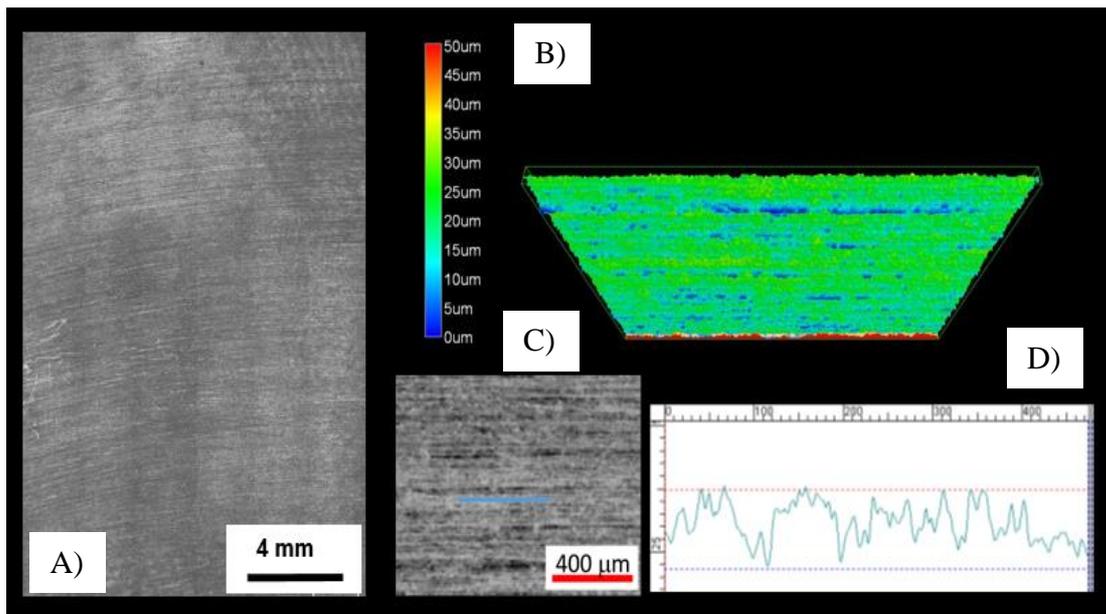


Figura 24 - Microscopia óptica e confocal dos corpos de prova para perda de massa em aço carbono X65 do teste 2. A) Imagem da superfície do corpo de prova. B) Imagem Topográfica em 3D. C) Região em destaque da superfície do corpo de prova. D) Perfil de profundidade marcado em C.

Os resultados evidenciaram que a adição de 100 ppm de inibidor é incapaz de proteger totalmente o aço. Mesmo com uma eficiência de 80% de inibição, essa concentração de inibidor não foi eficiente na proteção contra a corrosão localizada do aço carbono, sendo então necessário a utilização de uma concentração maior, no caso 270 ppm de inibidor, para uma efetiva proteção nas condições de ensaio. Isso significa que durante a utilização do inibidor nos dutos é necessário atenção constante com a concentração de inibidor presente, pois uma queda acentuada de sua concentração pode levar à ocorrência de falha em função da corrosão localizada.

5.6. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre a eficiência do inibidor foi avaliado variando temperatura de 40 °C para 70 °C. Os resultados das impedância eletroquímica nessas duas condições experimentais são apresentados na Figura 25.

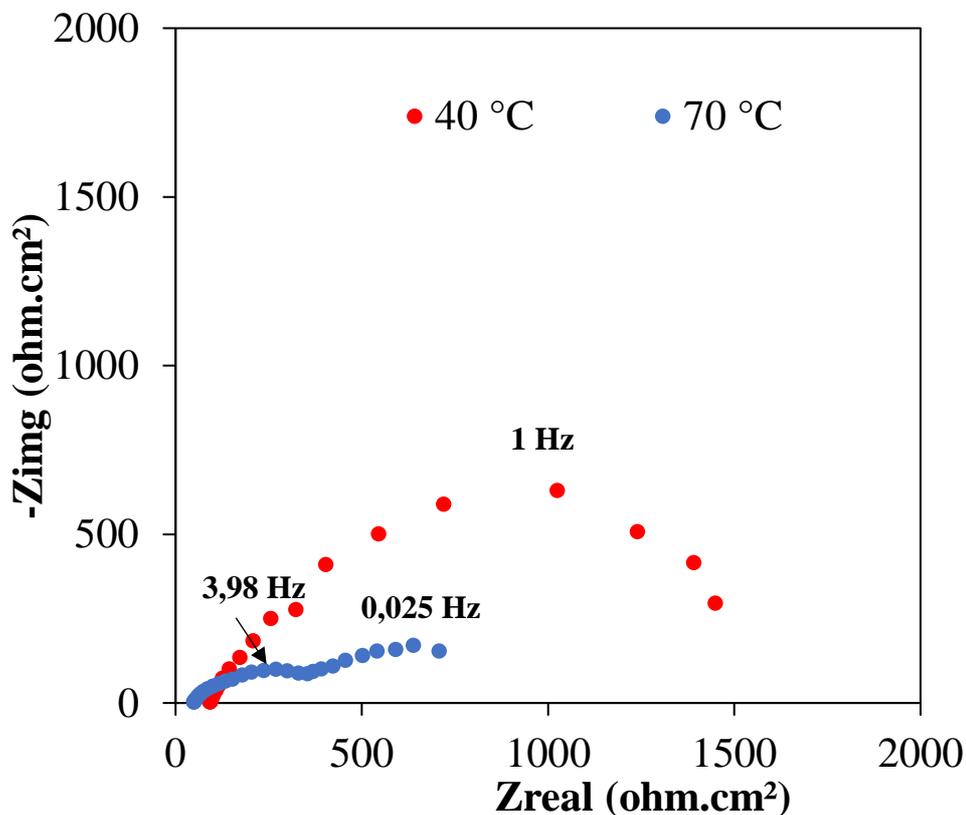


Figura 25 - Diagramas de impedância do teste 2 (40 °C) e teste 5 (70 °C) com 70 horas de imersão para o aço carbono X65 em NaCl 0,16% m/v, 170 bar, $p\text{CO}_2$ 8,5 bar e 540 RPM.

O teste realizado na temperatura de 70 °C apresentou um arco capacitivo menor que o teste à 40 °C, podendo assim indicar que o meio estava mais corrosivo e que o inibidor poderia não estar protegendo eficientemente o aço. A perda de massa foi realizada nos corpos de prova para verificar essa mudança na corrosão. Os resultados de perda de massa e eficiência do inibidor são apresentados na Tabela 10.

Tabela 6 – Efeito da temperatura na perda de massa.

Teste	PM (mg/hora)	EI _{PM}
Teste 2 (40 °C)	0,032 ± 0,003	97,24
Teste 5 (70 °C)	0,322 ± 0,005	72,78*

* Eficiência do inibidor calculada levando-se em consideração o ensaio sem inibidor na temperatura de 40 °C

Os resultados da perda de massa apresentados na Tabela 10 se mostraram coerentes no que diz respeito ao comportamento do inibidor observado nas medidas de impedância. A corrosão foi dez vezes maior com o aumento da temperatura evidenciando a importância do controle da temperatura no processo.

O aumento da temperatura levou à ocorrência de corrosão localizada, ao contrário do ensaio à temperatura de 40 °C. As Figuras 26 e 27 apresentam as microscopias óptica e confocal. É possível observar na imagem gerada através do microscópio confocal, Figura 29, em escala de cinza que a superfície do corpo de prova apresentou corrosão localizada com pequenos diâmetros. A profundidade máxima de pite (ponto indicado pela seta amarela) foi de 61 µm.

Com os resultados de impedância, perda de massa e microscopia óptica e confocal é visível a importância do controle da temperatura nas operações em campo dos dutos que utilizam inibidores de corrosão. O aumento da temperatura além de aumentar severamente a perda de massa, levou a ocorrência de corrosão localizada, mecanismo muito mais agressivo de corrosão.

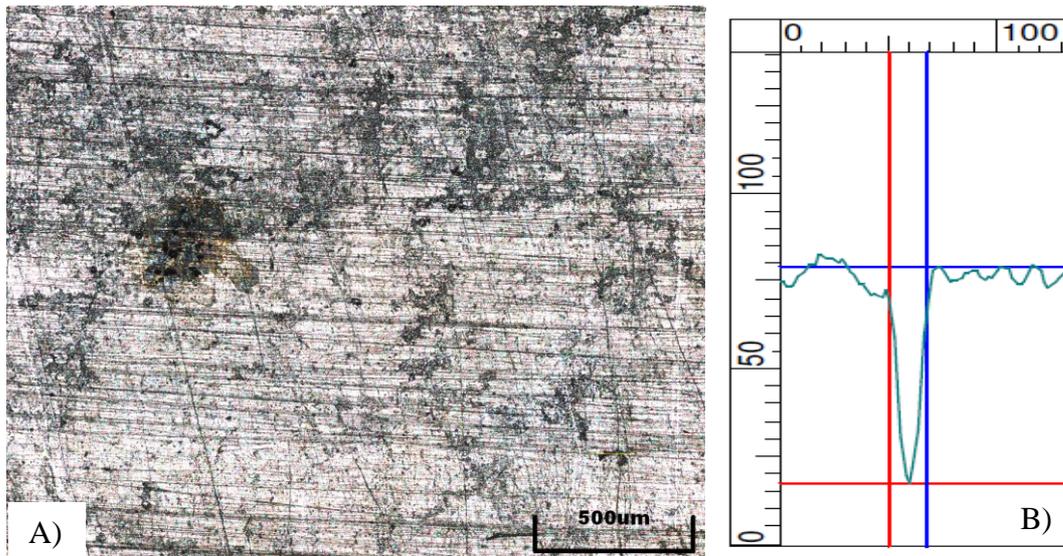


Figura 26 – A) Microscopia óptica dos corpos de prova para perda de massa em aço API X65 do teste 6; B) Perfil de profundidade obtido pela microscopia confocal.

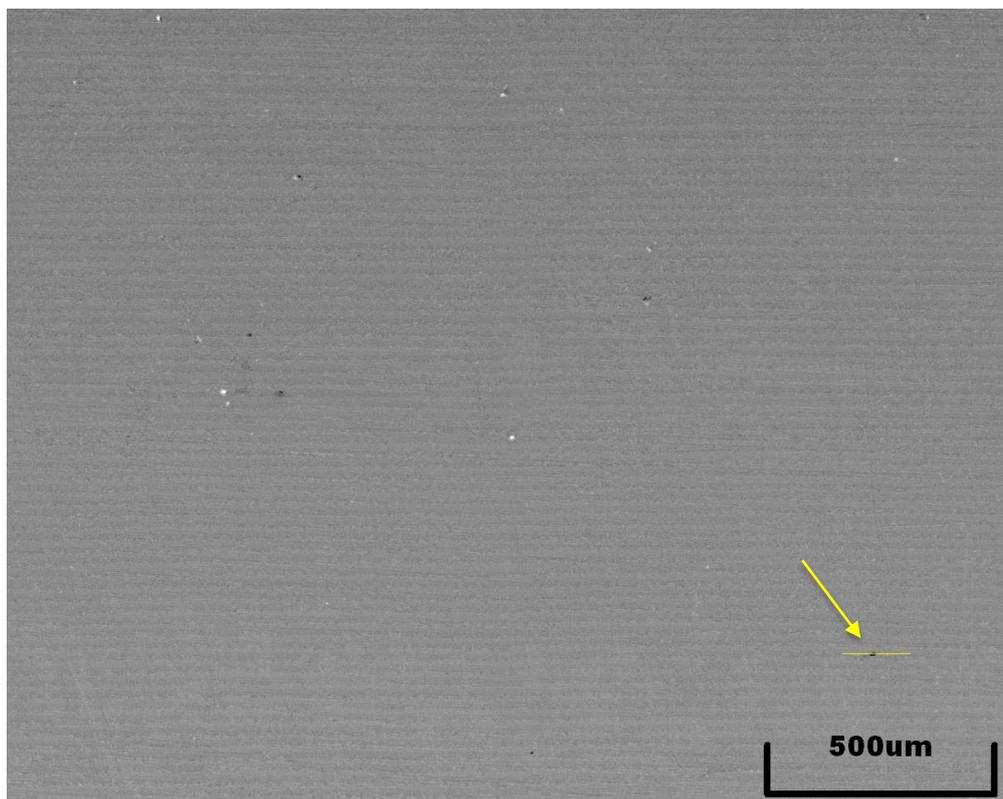


Figura 27 – Microscopia confocal do corpo de prova para perda de massa em aço API X65 do teste 6.

6. Conclusão

O sistema Rotating Cage Eletroquímico foi capaz de avaliar a eficiência do inibidor e fornecer resultados eletroquímicos do sistema durante todo o período de teste, sendo assim possível acompanhar a formação do filme de inibidor, sua resposta eletroquímica, além de detectar contaminação de inibidor, evitando assim erros experimentais.

A adição de 100 ppm de inibidor não foi suficiente para proteger o material do processo corrosivo nas condições apresentadas, mesmo diminuindo a corrosão generalizada, esta concentração de inibidor não foi capaz de conter a corrosão localizada.

A adição de 270 ppm de inibidor foi eficiente em proteger o aço carbono API 5L X65, reduzindo a corrosão generalizada com uma eficiência acima de 95% e protegendo o aço da corrosão localizada.

O aumento da temperatura de 40 °C para 70 °C foi suficiente para tornar o inibidor incapaz de proteger eficientemente o aço, já que sua perda de massa aumentou muito e ocorreu corrosão localizada.

As mudanças na corrosão apresentadas pela mudança na concentração de inibidor e da temperatura do sistema geram um alerta, em que uma situação de descontrole dos parâmetros no campo pode levar a ocorrência de severa corrosão localizada, levando assim a uma troca prematura de equipamentos, ou até, em casos mais severos, acidentes.

As taxas de corrosão obtidas por técnicas eletroquímicas foram muito maiores que as apresentadas por ensaios gravimétricos, mostrando que para o ensaio proposto a relação de Stern and Geary não é apropriada para o cálculo do I_{CORR} . Porém os valores obtidos de eficiência do inibidor em relação a resistência à polarização foram condizentes com os valores obtidos pela perda de massa.

Com a capacidade de realizar medidas eletroquímicas, o novo sistema permite verificar no início de todos os testes uma possível contaminação devido a presença de inibidor, proveniente de ensaios anteriores, ou ainda, outros contaminantes presentes na autoclave. A possibilidade de fazer medidas eletroquímicas *in situ*, contribuiu, não apenas no acompanhamento e análise da corrosão do aço, carbono, mas evitando que ensaios com erros fossem mantidos até o término do ensaio, o que reduziu os custos de operação.

7. Trabalhos futuros

- Realização de simulações em CFD para definição das equações de tensão cisalhantes válidas para o Rotating Cage Eletroquímico.
- Análise óptica e confocal do corpo de prova eletroquímico, em futuros testes, para verificação de corrosão localizada.

8. Bibliografia

- [1] UFRJ, Corrida para o mar: Os desafio tecnológicos e ambientais do pré-sal, Rio de Janeiro: UFRJ, 2009.
- [2] HEIDERSBACH R., “Mettallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production,” em *Wiley Series in Corrosion*, Wiley, 2011.
- [3] KOCH G., VARNEY J., THOMPSON N., MOGHISSI O., GOULD M., PAYER J., “International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study”, em **NACE International Impact Report**, Nace International, 2016.
- [4] NACE INTERNATIONAL, “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”, 2002
- [5] ASTM INTERNATIONAL, “G170 Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory”, 2006
- [6] VIÇOSA I. N., “Construção e Teste de um sistema Rotating Cage para Realização de Medidas Eletroquímicas em Altas Tensões de Cisalhamento para Avaliação da Corrosão do Aço Carbono Utilizado em Dutos de Transporte de Petróleo,” *Projeto de Graduação*, UFRJ, 2015.
- [7] SPIGAROLLO D., Potencialidades de uso do sistema Rotating Cage Eletroquímico no estudo de corrosão por fluxo acelerado em meios contendo CO₂, *Dissertação de Mestrado*, UFRJ, 2015.
- [8] GUNALTUN Y., SUPRIYANMAN D., “Top of Line Corrosion in Multiphase gas Lines. A case History,” CORROSION/1999, paper no. 36, (Houston, TX: NACE International 1999).
- [9] Ajayi S., Lyon S., “Efficiency of Volatile Corrosion Inhibitors in Wet Gas Pipelines,” CORROSION/2014, paper no. 4236, (Houston, TX: NACE International 2014).

- [10] NESIC S., “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines- A review,” *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 4308-4338, 2007.
- [11] GENTIL V., **Corrosão**, vol. III, LTC, 1996.
- [12] UHLIG H., **Corrosion Handbook**, 3 ed., Jhon Wiley & Sons, 2011.
- [13] NESIC S., “Effects of Multiphase Flow on Internal CO₂ Corrosion of Mild Steel Pipelines,” *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 4098-4111, 2012.
- [14] RUZIC V., VEIDT M., NESIC S., “Protective Iron Carbonate Films—Part 2: Chemical Removal by Dissolution in Single-Phase Aqueous Flow,” *Corrosion Science*, pp. 598-611, 2006.
- [15] LI W., POTS B., ZHONG X. E NESIC S., “Inhibition of CO₂ corrosion of mild steel – Study of mechanical effects of highly turbulent disturbed flow,” *Corrosion Science*, pp. 208-226, 2017.
- [16] PAPA VINASAM S., REVIE R. W., ATTARD M., SUN H., “Inhibitor Selection for Internal Corrosion Control of Pipelines: 1. Laboratory Methodologies,” CORROSION/1999, paper no. 1, (Houston, TX: NACE International 1999).
- [17] ASTM INTERNATIONAL, “G184 Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage”, 2006.
- [18] EFRID K. D., “Flow Effects on Corrosion,” em **Uhlig's Corrosion Handbook**, 2011.
- [19] VERA J. R., LI X., JATALE A., “Appropriate Rotating Cage Speed for Testing Inhibitors under Field Simulated Flow Conditions,” CORROSION/2017, paper no. 9148, (Houston, TX: NACE International 1999).
- [20] SENIOR N., BOISVERT P., ARAFIN M., “Simulating Liquid Pipeline Flow using the Rotating Cage Method,” CORROSION/2017, paper no. 6107, (Houston, TX: NACE International 2017).

- [21] SPIGAROLLO D. C. F. S., BANDEIRA M. C. E., NOGUEIRA I. V., MOREIRA R. M., MATTOS O. R., “Bringing new functionalities to Rotating Cage Autoclave Assembly,” INTERCORR/2018, paper no 80 , (São Paulo, SP: INTERCORR 2018).
- [22] ALTOÉ P., PIMENTA G., MOULIN C. F., DÍAZ S.L., MATTOS O. R., “Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors in CO₂ Containing Media: A Kinetic Study”. *Electrochimica Acta* , vol. 41, pp. 1165-1172, 1996.
- [23] LANGMUIR D., **Aqueous Enviromental Geochemistry**, Prentice-Hall, 1997.
- [24] KAHYARIAN A., SINGER M., NESIC S., “Modeling of Uniform CO₂ Corrosion of Mild Steel in Gas Transportation Systems: a Review,” *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 29, pp. 530-549, 2016.
- [25] REMITA E., TRIBOLLET B., SUTTER E., VIVIER V., ROPITAL F., KITTEL J., “Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contribution of the buffering effect,” *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1433-1440, 2008.
- [26] TRAN T., BROWN B., NESIC S., “Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO₂ Environment – Basic Electrochemical Mechanisms Revisited,” CORROSION/2015, paper no. 5671, (Houston, TX: NACE International 2015).
- [27] KAHYARIAN A., BROWN B., NESIC S., “Mechanism of CO₂ Corrosion of Mild Steel: a New Narrative” CORROSION/2018, paper no. 11232, (Houston, TX: NACE International 2018).
- [28] NESIC, S., POSTLETHWAITE, J., OLSEN, S., “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions”, *Corrosion*, v. 52, n. 4, pp. 280-294, 1996.
- [29] ALMEIDA T. C., BANDEIRA M. C. E., MOREIRA R. M., MATTOS O. R., “New Insights on the Role of CO₂ in the Mechanism of

- Carbon Steel Corrosion”. *Corrosion Science* , vol. 120, pp. 239-250, 2017.
- [30] ALMEIDA T. C., BANDEIRA M. C. E., MOREIRA R. M., MATTOS O. R., “The effect of high partial pressure of CO₂ on the corrosion mechanism of carbon steel in H₂O-CO₂ systems” CORROSION/2018, paper no. 11623, (Houston, TX: NACE International 2018).
- [31] ALMEIDA T. C., “Estudo do Mecanismo de Corrosão pelo CO₂ em Aço Carbono Via Técnicas Eletroquímicas em Condições que Incluem Alta Pressão e Temperatura,” *Tese de Doutorado*, UFRJ, 2017.
- [32] ZHANG Y., PANG X., QU S., LI X., GAO K., “Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition.” *Corrosion Science* , vol. 59, pp. 186-197, 2012.
- [33] KEMMERE M., “Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes,” in **Supercritical Carbon Dioxide**, pp. 1-14, Supercritical Carbon Dioxide, 2005.
- [34] SUN W., NESIC S., “Basics Revisited: Kinetics of Iron Carbonate Scale Precipitation in CO₂ Corrosion,” CORROSION/2006, paper no. 6365, (Houston, TX: NACE International 2006).
- [35] STANSBURY E., BUCHANAN R., **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**, 1 ed., ASM International , 2000.
- [36] QUARTARONE G., RONCHIN L., VAVASORI A., “Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions,” *Corrosion Science* , vol. 64, pp. 82-89, 2012.
- [37] OLIVEIRA-MARTINEZ, M. E., MENDOZA-FLORES J., GENESCA J. “CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors.” *Journal of Loss and Prevention in the Process Industries* ” , vol. 35, pp. 19-28, 2015.
- [38] ASTM INTERNATIONAL, “G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens,” 1999.

- [39] SRISUWAN N., OCHOA N., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B.,
“Variation of carbon steel corrosion rate with flow conditions in the
presence of an inhibitive formulation,” *Corrosion Science*, vol. 50, pp.
1245-1250, 2008.
- [40] NESIC S., POTS B.F.M., POSTLETHWAITE J., THEVENOT
N., “Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting
currents - Application to CO₂ corrosion”, *The Journal of Corrosion
Science and Engineering*, vol. 1, paper 3, 1995.
- [41] FANG H., BROWN B., NESIC S., “High salt concentration
effects on CO₂ Corrosion and H₂S Corrosion,” CORROSION/2010,
paper no. 10276, (Houston, TX: NACE International 2010).

Apêndice A: Avaliação de possível contaminação com inibidor.

Este apêndice traz um exemplo prático de uma contaminação que foi detectada antes de se iniciar um teste que seria realizado por 235 horas. A primeira medida eletroquímica, realizada antes mesmo de pressurizar o sistema, evidenciou a presença de uma contaminação com o inibidor de corrosão. Isso foi feito comparando o resultado da impedância eletroquímica com aquela obtida em um teste no mesmo aço, sob as mesmas condições experimentais, porém na ausência de inibidor e pode ser visto na Figura A.1. O arco capacitivo para o teste contaminado com inibidor apresentou um valor de resistência à polarização muito alto se comparado à menor R_p determinado na condição em que não havia a contaminação de inibidor. Essa ferramenta evitou que um teste que já estava iniciando com um erro experimental fosse realizado, evitando também que todos os custos relacionados ao ensaio fossem desperdiçados.

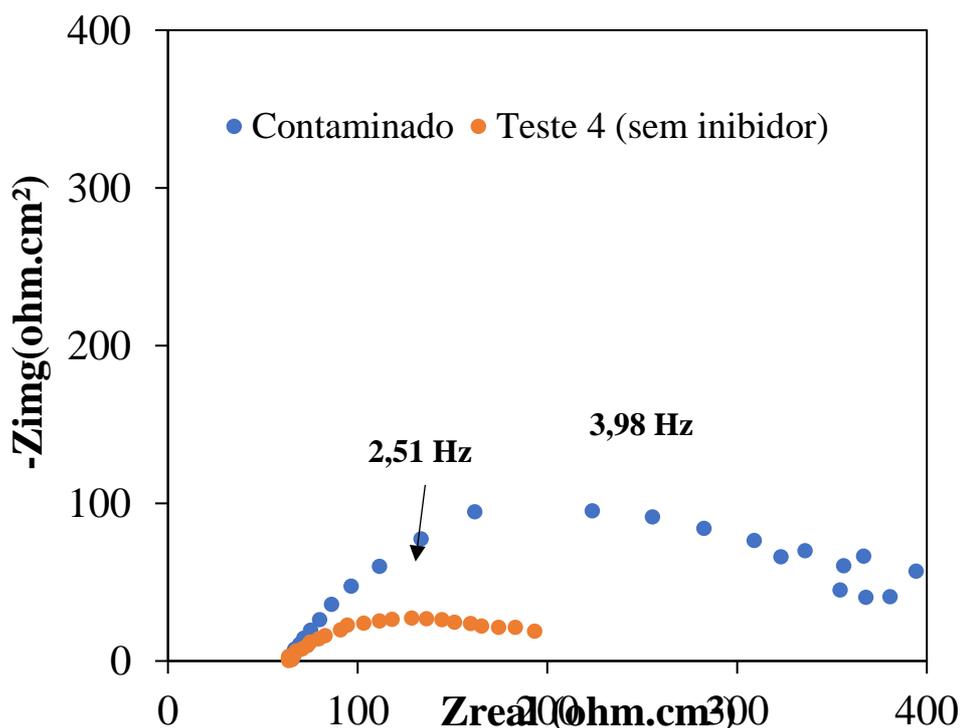


Figura A.1 - Diagrama de impedância para verificação da contaminação por inibidor para o aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 1 bar, pN₂ 1 bar, 40°C, 540 RPM.