ESTUDO DO MECANISMO DE CORROSÃO PELO CO_2 EM AÇO CARBONO VIA TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CONDIÇÕES QUE INCLUEM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA

Tatiana das Chagas Almeida

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Junho de 2017

ESTUDO DO MECANISMO DE CORROSÃO PELO CO_2 EM AÇO CARBONO VIA TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CONDIÇÕES QUE INCLUEM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA

Tatiana das Chagas Almeida

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

_____
Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

_____
Prof.ª Idalina Vieira Aoki, D.Sc.

_____
Prof.ª Eliane D'Elia, D.Sc.

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

_____
Dra. Merlin Cristina Elaine Bandeira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JUNHO DE 2017

Almeida, Tatiana das Chagas

Estudo do Mecanismo de Corrosão pelo CO_2 em Aço Carbono via Técnicas Eletroquímicas em condições que Incluem Alta Pressão e Temperatura/ Tatiana das Chagas Almeida. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXIII, 156 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 144-155.

1. Corrosão pelo CO_2. 2. Mecanismo de corrosão. 3. Eletroquímica. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus avós Zélia e Timóteo (in memoriam) e
à minha mãe Maria

AGRADECIMENTOS

Certamente, agradecer é a parte mais importante de qualquer trabalho que só pôde ser realizado devido a colaboração de muitas pessoas. Dessa forma quero aproveitar a oportunidade para manifestar minha gratidão.

Agradeço imensamente ao meu orientador prof. Oscar Rosa Mattos, pela oportunidade de desenvolver a tese sob sua orientação, pelo aprendizado, incentivo, suporte, confiança e amizade. Obrigada Oscar, pela disponibilidade, pelo carinho, pelas conversas e convivência durante todos esses anos. Foi uma honra poder trabalhar ao seu lado!

Agradeço de forma muito especial à Merlin e ao Rogaciano, por tudo (no sentido literal que essa palavra pode trazer). Foram muitos momentos juntos, trabalhando ora como equipe, ora como "co-orientadores" e aluna de doutorado. Sou muito grata por cada oportunidade de trabalho que vocês me proporcionaram, pelo apoio profissional, pelas discussões sempre muito produtivas, pela confiança e acima de tudo pela amizade. Foi um privilégio muito grande trabalhar com vocês!

Agradeço à toda equipe técnica do LNDC que sempre fez de tudo para ajudar, fazendo um agradecimento especial aos técnicos Felipe e Júlio pelos ensinamentos e pelas trocas de conhecimento. Vocês fizeram com que eu me tornasse independente (tanto quanto o possível) na montagem nada trivial dos meus experimentos e sou muito grata por isso. Também quero agradecer ao Flávio, pela disponibilidade em me ajudar sempre e pela amizade, à Ediléia por me ajudar a tornar concreto os dispositivos experimentais que passavam pela minha cabeça, permitindo por exemplo que as medidas eletroquímicas em altas pressões fossem realizadas. Agradeço à Susana pela troca de conhecimento nas medidas de pH local, ao Alan por me socorrer nos problemas elétricos que surgiam durante os ensaios. Agradeço à Pâmela pelas imagens no microscópio, ao estagiário Victor Diz pelas imagens apresentadas nos procedimentos experimentais, aos alunos de iniciação científica Bryan, Leonardo, Rafael, Pedro e Paulo pela colaboração nos experimentos e pelo companheirismo. Agradeço aos técnicos da oficina pela produção das peças e dispositivos projetados no nosso laboratório e aos engenheiros mecânicos pela colaboração nos projetos. Agradeço ao Lúcio, por abrir o LNDC ás sete horas da manhã, quando eu precisava "madrugar" para fazer alguns ensaios. Agradeço à secretária Mirian

pela boa vontade em ajudar sempre. Agradeço a todos os demais funcionários do laboratório que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais pela pessoa que sou. Pela educação, pelos princípios, amor, dedicação e pelo apoio incansável. Amo vocês!

Agradeço minha irmã Ayla pela amizade, pelo incentivo e apoio constante ao longo desses anos.

Agradeço à minha avó Zélia pelos ensinamentos, pelo amor e por cada oração, muito necessárias nesse período.

Agradeço ao meu marido Eduardo, meu maior amigo e parceiro, pelo amor, pela dedicação, pelo apoio diário, pela disponibilidade em me ajudar, por fazer mais do que poderia simplesmente porque era para mim, amenizando as dificuldades que surgiram durante a trajetória para a realização desse sonho.

Agradeço aos meus eternos amigos químicos, Antônio, Laís e Luiz Felipe pelas conversas, pelos conselhos, pelos incentivos, por estarem presentes mesmo estando distantes, pelo carinho e amizade.

Agradeço aos colegas da pós-graduação pela boa convivência, amizade e aprendizado.

Agradeço aos órgãos de fomento CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que de alguma maneira me ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço à Deus pelo seu imenso amor e por ter me capacitado para a realização desse trabalho.

À todos, meus sinceros agradecimentos!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO MECANISMO DE CORROSÃO PELO CO_2 EM AÇO CARBONO VIA TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CONDIÇÕES QUE INCLUEM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA

Tatiana das Chagas Almeida

Junho/2017

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A corrosão pelo CO_2 representa uma das principais formas de deterioração do aço carbono na indústria de óleo e gás. A presença de dióxido de carbono acelera a corrosão do aço carbono comparado à meios contendo ácido forte com o mesmo pH e este cenário torna ainda mais relevante o desenvolvimento e aprimoramento de modelos de corrosão empregados para gerar estimativas da velocidade de corrosão dos aços. Nesse contexto, o papel do CO_2 no mecanismo de dissolução anódica do aço carbono foi investigado através de medidas de impedância eletroquímica, pH local e ensaios de perda de massa. Ensaios sob alta pressão parcial de CO_2 foram realizados a fim de aumentar a concentração de CO_2 dissolvido permitindo avaliar a possível influência desse gás na corrosão do aço. Além disso, a influência da concentração de sal na corrosão do aço carbono foi investigada. Um aparato experimental constituído de uma célula de dois eletrodos, adaptado para autoclave, foi utilizado pela primeira vez na literatura para a realização de medidas eletroquímicas em água saturada com CO_2. Os resultados evidenciam a não atuação do CO_2 diretamente na superfície de ferro livre. A investigação da influência da concentração de NaCl na corrosão do aço carbono sugere que o aumento na concentração desse sal leva à uma diminuição da corrosão.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF CO2 CORROSION MECHANISM ON CARBON STEEL BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES UNDER CONDITIONS THAT INCLUDE HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE

Tatiana das Chagas Almeida

June/2017

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

CO_2 corrosion is one of the major forms of deterioration of carbon steel in the oil and gas industry. The presence of the carbon dioxide accelerates the corrosion of carbon steel if compared to the medium containing strong acid with the same pH and this scenario makes even more relevant the development and improvement of corrosion models used to predict corrosion rate of steels. In this context, the role of CO_2 in the anodic dissolution mechanism of carbon steel was investigated through measurements of electrochemical impedance, local pH and mass loss tests. Tests under high partial pressure of CO_2were carried out in order to increase the dissolved CO_2concentration, allowing to evaluate the possible influence of this gas on steel corrosion. In addition, the influence of salt concentration on carbon steel corrosion was investigated. An experimental apparatus consisting of a two-electrodes cell, adapted for autoclave, was used for the first time in the literature to perform electrochemical measurements in water saturated with CO_2. The results support the non-action of CO_2 directly on the free iron surface. The investigation of the influence of NaCl concentration on carbon steel corrosion suggests that the increase in the concentration of this salt leads to a decrease in steel corrosion.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução 1

1.1 - Corrosão pelo CO_2: desafios tecnológicos e mecanismo de corrosão 1

1.2 – Objetivo 3

1.3 – Estrutura e organização 4

Capítulo 2 – Revisão da literatura 6

2.1 – Modelos da corrosão pelo CO_2 6

2.1.1 – Modelos empíricos/semi-empíricos 7

2.1.2 – Modelos mecanicistas elementares 7

2.1.3 – Modelos mecanicistas abrangentes 8

2.1.4 – Conclusão 8

2.2 - Termodinâmica do sistema H_2O - CO_2 9

2.2.1 - Equilíbrios físico-químicos do sistema H_2O - CO_2 9

2.2.2 - Cálculo do pH para o sistema H_2O - CO_2 19

2.2.3 – Conclusão 22

2.3 - Mecanismo de corrosão pelo CO_2 22

2.3.1 - Processos catódicos na interface aço-solução em meios contendo CO_2 23

2.3.1.1 - Reações de redução presentes no sistema H_2O – CO_2 24

2.3.1.2 - O papel das espécies provenientes do ácido carbônico no processo catódico 25

2.3.1.3 - Conclusão 38

2.3.2 - Processos anódicos na interface aço-solução em meio ácido 39

2.3.2.1 - Dissolução anódica do ferro em meio ácido 39

2.3.2.2 – A ação das espécies carbônicas na dissolução anódica do ferro 51

2.3.2.3 – Conclusão 62

Capítulo 3 – Avaliação do papel do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono em baixas pressões através de medidas de impedância eletroquímica – uma abordagem qualitativa 63

3.1 – Introdução 63

3.2 – Procedimento Experimental 68

3.2.1 – Métodos 68

3.2.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica 68

3.2.1.2 – Medidas de pH local 70

3.2.1.3 – Ensaios de perda de massa 71

3.2.1.4 – Análise de imagem 71

3.2.2 – Material, soluções e condições experimentais 72

3.3 – Resultados 74

3.3.1 – Impedância, pH Local e perda de massa 74

3.3.1.1 – Resultados em água destilada 74

3.3.1.2 – Resultados em NaCl 3,2 M 78

3.3.2 – Análise de imagem 85

3.4 – Discussão 88

3.5 – Conclusão 89

Capítulo 4 – Efeito das altas pressões parciais de CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono. 90

4.1 – Introdução 90

4.2 – Informações relevantes da literatura 94

4.3 – Procedimento experimental 99

4.3.1 – Métodos 99

4.3.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica 99

4.3.1.2 – Ensaios de perda de massa 100

4.3.1.3 – Análise de imagem 100

4.3.2 – Material, soluções e condições experimentais 100

4.4 – Resultados 101

4.4.1 – Impedância e perda de massa 101

4.4.1.1 – Resultados em água destilada 102

4.4.1.2 – Resultados em NaCl 3,2 M 104

4.4.2 – Análise de imagem 106

4.5 – Discussão 108

4.6 – Conclusão 114

Capítulo 5 – O efeito da concentração de cloreto na corrosão do aço carbono em presença de CO_2 116

5.1 – Introdução 116

5.2 – Procedimento experimental 118

5.2.1 – Métodos 118

5.2.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica 118

5.2.1.2 – Medidas de perda de massa 118

5.2.1.3 – Ensaios de polarização linear 118

5.2.1.4 – pH local 119

5.2.1.5 – Análise de imagem 119

5.2.2 – Material, soluções e condições experimentais..... 119

5.3 – Resultados e discussão..... 121

5.3.1 – Impedância, perda de massa e polarização potenciodinâmica 121

5.3.1.1 – Resultados em cloreto..... 122

5.3.1.2 – Resultados em sulfato..... 128

5.3.2 – Análise de imagem 134

5.4 – Conclusão 137

Capítulo 6 – Considerações Finais 138

6.1 – Principais contribuições..... 138

6.2 – Sugestões para trabalhos futuros 140

6.3 – Publicações 142

Capítulo 7 – Revisão Biliográfica 144

Apêndice A 156

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estado de transição mais estável e predominante para $CO2 + 3\,H2O$ determinado através do cálculo do calor de formação. (Imagem adaptada NGUYEN *et al.*, 2008). 12

Figura 2.2: Distribuição de espécies carbônicas em função do pH a 20 ºC. (Imagem adaptada de REMITA, 2007). 14

Figura 2.3: Solubilidade do $CO2$ em água em função da pressão e da temperatura simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*). 15

Figura 2.4: Concentração de bicarbonato em função da temperatura e pressão simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*). 15

Figura 2.5: Concentração de carbonato em função da temperatura e pressão simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*). 16

Figura 2.6: Variação do pH em função da pressão total e da temperatura. 21

Figura 2.7: Efeito do $CO2$ na i_{corr} com eletrodo ECR, p_{CO2} = 1 bar. A) pH 4 e B) pH 5. (Imagem de NESIC *et al*., 1996a) 29

Figura 2.8: Curva de polarização catódica construída a partir de dados experimentais e simulados. A) Em meio purgado com $N2$ e B) Em meio saturado com $CO2$. (Imagem adaptada de REMITA *et al*. 2008). 33

Figura 2.9: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 0. 45

Figura 2.10: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 2. 45

Figura 2.11: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 4. 45

Figura 2.12: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 5. 45

Figura 2.13: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato em pH 0: 48

Figura 2.14: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato em pH 2: 48

Figura 2.15: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato (A) e Fe-cloreto em pH 3: 49

Figura 2.16: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato (A) e Fe-cloreto em pH 4: 49

Figura 2.17: Curva de polarização do aço de baixa liga em NaCl purgado com argônio (linha sólida) ou dióxido de carbono (linha tracejada) Eletrodo rotatório a 20 Hz. (Imagem adaptada de LINTER e BURSTEIN, 1999). 58

Figura 3.1: Configuração experimental para medidas eletroquímicas em soluções altamente resistivas; A) Disposição dos eletrodos na autoclave de 8 litros; B) Eletrodos placas paralelas. 69

Figura 3.2: Tela de ferro usada nas medidas de pH interfacial. 70

Figura 3.3: A) Configuração experimental para as medidas de pH interfacial; B) Eletrodo de pH interfacial encostado na tela de ferro. 71

Figura 3.4: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C medido no potencial de corrosão. A) Diagrama de Nyquist; B) Zoom na região de baixas frequências. 75

Figura 3.5: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em água destilada saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C. 76

Figura 3.6: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada sem $CO2$, em pH 4,0 (ajustado com HCl 3,7 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. A) Diagrama de Nyquist; B) Zoom na região de baixas frequências. 77

Figura 3.7: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em água destilada sem $CO2$, em pH 4,0 (ajustado com HCl 3,7 mg L^{-1}) a 24 °C. 77

Figura 3.8: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 (ajustado com $HCO3 - 13$ mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão..... 79

Figura 3.9: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 (ajustado com $HCO3 - 13$ mg L^{-1}) e 24 °C..... 80

Figura 3.10: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com $CO2$, ($pCO2$= 0,437 bar) em pH 4,0 (ajustado com HCl 1,8 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão..... 81

Figura 3.11: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M sem $CO2$, em pH 4,0 (ajustado com HCl 2,2 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. (A) Diagrama de Nyquist; (B) Diagrama de Bode. 82

Figura 3.12: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M sem $CO2$, em pH 3,5 (ajustado com HCl 7 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. (A) Diagrama de Nyquist; (B) Zoom na região de baixas frequências; (C) Diagrama de Bode..... 83

Figura 3.13: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M sem $CO2$, em pH 4,0 (ajustado com HCl 2,2 mg L^{-1}) e 24 °C..... 84

Figura 3.14: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M sem $CO2$, em pH 3,5 (ajustado com HCl 7 mg L^{-1}) e 24 °C..... 84

Figura 3.15: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Imagem topográfica em 3D. 86

Figura 3.16: Imagem da superfície do corpo de prova em 2D para o aço X65 em água destilada sem $CO2$ em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa..... 86

Figura 3.17: Imagem da superfície do corpo de prova em 2D para o aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com $CO2$, ($pCO2$= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. 87

Figura 3.18: Imagem para o aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO2 em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 87

Figura 4.1: Fração molar de CO2 em água a 25 °C, comparação entre modelos e dados experimentais (Imagem adaptada de MOHAMED 2011). 92

Figura 4.2: Fração molar de CO2 em água a 40 °C, comparação entre modelos e dados experimentais (Imagem adaptada de MOHAMED 2011). 92

Figura 4.3: Diagrama de fase para o CO2 puro com temperatura em Kelvin (Imagem adaptada de KEMMERE 2005). 94

Figura 4.4: Isoterma com a composição das fases gás e líquido para o sistema binário $H2O - CO2$ e curva crítica (Imagem adaptada de TAKENOUCHI E KENNEDY, 1964). 96

Figura 4.5: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO2, (pCO2= 30 bar) em pH 4,4 (ajustado com $HCO3 -$ 200 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. 103

Figura 4.6: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO2, (pCO2= 110 bar) em pH 4,4 (ajustado com $HCO3 -$ 400 mg L^{-1}) e 40 °C medido no potencial de corrosão. 104

Figura 4.7: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO2, (pCO2= 30 bar) em pH 4,4 (ajustado com $HCO3 -$ 800 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. 106

Figura 4.8: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com CO2, (pCO2= 30 bar) em pH 4,0 e 24 °C feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 107

Figura 4.9: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com CO2, (pCO2= 110 bar) em pH 4,0 e 40 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 107

Figura 4.10: Imagem para o aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO2, (pCO2= 30 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; Traço da superfície corroída marcada em A. 108

Figura 4.11: Ilustração do diagrama de impedância para a dissolução do ferro em meio ácido considerando que CO2 atua sobre a superfície livre de ferro. (A) Ilustração da relaxação de $\theta 1E$; (B) Ilustração da relaxação de $\theta 2E$. 112

Figura 4.12: Ilustração do diagrama de impedância para a dissolução do ferro em meio ácido considerando que CO2 atua sobre a superfície livre de ferro. (A) Ilustração da relaxação de $\theta 1E$; (B) Ilustração da relaxação de $\theta 2E$. 113

Figura 5.1: Montagem esquemática da célula eletroquímica. 119

Figura 5.2: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl saturada com CO2,($CO2$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C, medido no potencial de corrosão; A) NaCl 17 mmol L^{-1}; B) NaCl 508 mmol L^{-1}; C) NaCl 1692 mmol L^{-1}. 122

Figura 5.3: Perda de massa do aço X65 em NaCl 17 mmol L^{-1}, 154 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} saturada CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C..... 123

Figura 5.4: Coeficiente de atividade em função da concentração de NaCl saturada com pCO2 = 1bar. (Adaptado de FANG *et al.*, 2006)..... 125

Figura 5.5: Curva de polarização linear do aço X65 em NaCl 17 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} saturada CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. 126

Figura 5.6: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) a 22 °C; A) NaCl 17 mmol L^{-1}; B) NaCl 508 mmol L^{-1}; C) NaCl 1692 mmol L^{-1}. 127

Figura 5.7: Diagrama de impedância do aço X65 em Na2SO4 saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C, medido no potencial de corrosão; A) Na2SO4 5,9 mmol L^{-1}; B) Na2SO4 222 mmol L^{-1}; C) Na2SO4 843 mmol L^{-1}. 128

Figura 5.8: Perda de massa do aço X65 em Na2SO4 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1} saturada CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. 129

Figura 5.9: Curva de polarização linear do aço X65 em Na2SO4 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1} saturada CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. 130

Figura 5.10: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em Na2SO4 saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) a 22 °C; A) Na2SO4 5,9 mmol L^{-1}; B) Na2SO4 222 mmol L^{-1}; C) Na2SO4 843 mmol L^{-1}. 132

Figura 5.11: Imagem para o aço X65 em NaCl 508 mmol L^{-1}, saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 134

Figura 5.12: Imagem para o aço X65 em NaCl 1692 mmol L^{-1}, saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 135

Figura 5.13: Imagem para o aço X65 em Na2SO4 5,9 mmol L^{-1}, saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 135

Figura 5.14: Imagem para o aço X65 em Na2SO4 222 mmol L^{-1}, saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 136

Figura 5.15: Imagem para o aço X65 em Na2SO4 843 mmol L^{-1}, saturada com CO2, (CO2= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A. 136

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Reações químicas envolvidas no sistema $CO2 - H2O$. 10

Tabela 2.2: Reações químicas para o sistema $CO2 - H2O$ e suas constantes de equilíbrio. (Tabela adaptada de NORDSVEEN *et al.*, 2003). 18

Tabela 2.3: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo catódico em meios contendo $CO2$. 36

Tabela 2.4: Ordem da reação e inclinação de Tafel para as diferentes faixas de pH. 53

Tabela 2.5: Ordem da reação para as diferentes faixas de pressão parcial. 54

Tabela 2.6: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo anódico em meios contendo $CO2$. 60

Tabela 3.1: Eletrólitos usados nas medidas eletroquímicas dos principais trabalhos sobre o papel do $CO2$ no mecanismo de corrosão do aço carbono. 67

Tabela 3.2: Composição química do aço X65 usado nos experimentos (% em massa). 72

Tabela 3.3: Solubilidade do $CO2$ simulada através do *software* OLI®. 73

Tabela 3.4: Dados experimentais dos testes conduzidos a 1 bar de pressão total e pH 4. 74

Tabela 4.1: Resumo da literatura da corrosão do aço X65 pelo $CO2$ no estado supercrítico em água destilada como a fase predominante (Tabela adaptada de WEI *et al*., 2015). . 93

Tabela 4.2: Propriedades físico químicas do $CO2$ em diferentes fases (Tabela adaptada de MOHAMMED NOR, 2013). 95

Tabela 4.3: Comparação de dados experimentais e simulados obtidos em água destilada em baixas e elevadas pressões e em NaCl em alta pressão. 102

Tabela 5.1: Parâmetros das soluções de teste. 120

Tabela 5.2: Pressões parciais dos gases usados nos ensaios. 121

Tabela 5.3: Dados de R_{TC} para o aço X65 nas soluções de NaCl. 123

Tabela 5.4: Condutividade das soluções..... 124

Tabela 5.5: Dados de R_{TC} para o aço X65 nas soluções de $Na2SO4$. 129

Tabela 5.6: Condutividade das soluções..... 130

Tabela 5.7: Comparação entre as taxas de corrosão determinadas a partir de resultados experimentais e simuladas em *software* de predição de corrosão mantendo para todos $CO2$ = 0,015 M, pH 4,0 e 22 °C. 133

Nomenclatura

A	Área do eletrodo
a	Constante
a'	Frequência característica
b_a	coeficiente de Tafel anódico
b_{H^+}	Coeficiente de Tafel para a redução de H^+
b_{H_2O}	Coeficiente de Tafel para a redução da água
c	Concentração molar
CCS	*Carbon Capture and Storage*
CCTE	Célula Convencional de Três Eletrodos
CE	Contra Eletrodo
c_{CO_2}	Concentração do dióxido de carbono dissolvido
$C_{CO_3^{2-}}$	Concentração do íon carbonato
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração do cátion Fe(II)
C_{H^+}	Concentração do cátion H^+
$C_{H_2CO_3}$	Concentração do ácido carbônico
$C_{HCO_3^-}$	Concentração do íon bicarbonato
C_{OH^-}	Concentração do ânion OH^-
$[CO_2]$	Concentração de dióxido de carbono
D_{H^+}	Coeficiente de difusão do H^+
E	Potencial elétrico
E^0	Potencial de equilíbrio
ECR	Eletrodo de Cilindro Rotatório
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
E_{OCP}	Potencial de Circuito Aberto
EOR	*Enhanced Oil Recovery*
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ER	Eletrodo de Referência
ESS	Eletrodo de Sulfato Mercuroso
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Constante de Faraday
f	Frequência da perturbação

HAc	Ácido acético
H_{CO_2}	Constante de Henry para o CO_2
$[H_2O]$	Concentração de água
I	Força iônica
i	corrente elétrica
i_c	Corrente catódica
i_{corr}	Corrente de corrosão
i_L	Corrente limite
i_0	Corrente de troca
j	Densidade de corrente
k	Constante de velocidade
K_{a1}	Constante de ionização do ácido carbônico
K_{a2}	Constante de ionização do íon bicarbonato
K_{a1*}	Constante de equilíbrio (uma combinação de K_{hid} com K_{a1})
K_{cel}	Constante da célula
$K^0_{CO2(g)}$	Constante de equilíbrio à pressão de 1 bar
K_H	Constante de solubilidade do CO_2
K_{hid}	Constante de hidratação do CO_2
K_{ps}	Produto de solubilidade
K_{sol}	Constante de solubilidade,
K_w	Constante do produto iônico da água
L	Distância entre os eletrodos
LNDC	Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem
m_{CO_2}	Molalidade
m	Ordem de reação
n	Ordem de reação
OCP	*Open circuit potential*
p	Pressão
p^0	Pressão igual a 1 bar
p_{co_2}	Pressão parcial de CO_2
PL	Polarização Linear
PM	Perda de Massa
ppb	Partes por bilhão

ppm	Partes por milhão
p_s	Pressão de saturação da água
p_{tot}	pressão total
R	Constante dos gases ideais
R_Ω	Resistência da solução
R_p	Resistência à polarização
RPL	Resistência à Polarização Linear
R_{TC}	Resistência à transferência de carga
SA	Sistema de agitação
T_f	Temperatura em Fahrenheit
T_K	Temperatura em Kelvin
v	Velocidade linear
VC	Voltametria Cíclica
$\bar{V}_{CO2}$	Volume molar parcial médio do componente puro condensado
$x_{\mathrm{CO_2}}$	Fração molar de $\mathrm{CO_2}$ dissolvido em água
y_{H2O}	Fração molar de água quando $\mathrm{CO_2}$ é a fase dominante,
z_i	Carga do *i-ésimo* íon
Z	Impedância
$1/Z$	Admitância
α	coeficiente de simetria ou de transferência
β	parâmetro de ajuste de unidades
η	Sobretensão
θ	Fração da superfície do eletrodo recoberta por uma espécie intermediária
ν	Velocidade de varredura
ν	Viscosidade cinemática
ρ	Resistividade da solução
τ	Tempo de relaxação
ϕ_{CO2}	Fugacidade do $\mathrm{CO_2}$
ω	Velocidade de rotação

Capítulo 1 – Introdução

1.1 - Corrosão pelo CO_2: desafios tecnológicos e mecanismo de corrosão

Dez anos após o anúncio de sua descoberta, o pré-sal pode assumir a liderança da produção de petróleo no Brasil. A produção já atingiu 40% dos 2,1 milhões de barris extraídos por dia no país com custo médio inferior a US$ 8 por barril (ROSA, B., ORDOÑEZ, R., 2016). Apesar dos bons números, seu contínuo desenvolvimento depende de uma série de desafios dentre os quais, o problema associado à corrosão é um dos mais relevantes. Os campos petrolíferos do pré-sal são formados em regiões submarinas, com até 300 quilômetros de distância da costa, abaixo de uma camada de sal em profundidade superior a sete mil metros. Além de pressões elevadas, essas reservas apresentam características como alta concentração de cloreto de sódio, podendo alcançar 25% m/v, elevadas temperaturas (80 °C a 150 °C) e altos teores de gases corrosivos como o H_2S e o CO_2 (COSTA, T., SOARES, P., 2009). Especificamente nos campos do pré-sal o teor do dióxido de carbono no gás produzido está entre os mais elevados, chegando a 79% no campo de Júpter. Além da presença de CO_2 devido à própria formação geológica, a injeção deste gás tem sido usada como técnica de recuperação de petróleo, alcançando marcas de remoção de 15% de petróleo *in place* original (LIMA, P.C.R., 2016).

A corrosão pelo CO_2 na indústria do petróleo e gás representa uma das principais formas de deterioração dos materiais metálicos. O aço carbono é um material empregado em poços, sistemas de processamento e em dutos devido à elevada resistência mecânica e ao baixo custo. Entretanto, este material não possui boa resistência à corrosão, o que torna necessário o desenvolvimento de modelos mecanicista, semi-empírico ou empírico, que colaborem na predição da taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2. Para esta finalidade, torna-se extremamente relevante conhecer o mecanismo de corrosão do aço carbono pelo CO_2.

A corrosão é um processo constituído por reações anódicas e catódicas. Dessa forma um modelo amplo que aborde os mecanismos catódico e anódico da corrosão pelo CO_2 é necessário.

Um grande número de mecanismos tem sido proposto na literatura nos últimos quarenta anos a fim de elucidar o efeito do CO_2 no comportamento catódico. (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*,2008). O mecanismo exato ainda permanece controverso, mas sua investigação contribuiu na estruturação dos dois mecanismos mais debatidos atualmente, o mecanismo do efeito tampão e o mecanismo da redução direta. Os trabalhos mais recentes mostraram resultados que corroboram o mecanismo do efeito tampão, que atualmente parece ser o mais aceito, mas as respostas para este impasse ainda não são totalmente claras.

No contexto do mecanismo anódico, como os meios aquosos contendo CO_2 são normalmente ácidos, muitos autores consideram que o modelo para a dissolução anódica de ferro em presença de CO_2 é o mesmo observado em meios ácidos sem CO_2 (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977; GRAY *et al.*,1989). Já LINTER e BURSTEIN (1999) e NESIC *et al.* (1996b) relataram uma influência da presença de $CO_{2(aq)}$ na cinética de dissolução anódica do ferro em meios saturados com CO_2 .

Uma crítica em relação a esses mecanismos anódicos propostos para a corrosão do aço pelo CO_2 é que estes são frequentemente sugeridos com base apenas em resultados provenientes de técnicas estacionárias e não levam em consideração os esforços feitos na investigação do mecanismo de dissolução do ferro em meios ácidos na ausência de CO_2. De fato, o mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido foi amplamente investigado através de técnicas estacionárias e técnicas transientes como a impedância eletroquímica (HEUSLER, 1958; BONHOEFFER e JENA 1951; BOCKRIS *et al*., 1961; GEANA *et al*. 1973; GEANA *et al*., 1974; EL MILIGY *et al*., 1975; EPELBOIN e KEDDAM, 1970; BECHET *et al*., 1977; KEDDAM *et al*., 1981a; KEDDAM *et al*., 1981b; BARCIA e MATTOS, 1990). Em um importante trabalho, KEDDAM *et al*., (1981a) através de medidas de impedância observaram até três arcos nos diagramas de impedância para a dissolução anódica do ferro em soluções ácidas (pH 0 – 5), além do arco capacitivo em maiores frequências relacionado à dupla camada elétrica. Isso sugere que, até três espécies adsorvidas podem estar envolvidas neste processo. O efeito dos ânions sulfato e cloreto na dissolução do ferro também foi investigado (BARCIA e MATTOS, 1990). Este trabalho mostrou que esses dois ânions derivados de ácidos fortes atuam sobre o arco em baixas ou médias frequências apenas para a faixa de pH de 0 a 2, e para pH ≥ 3, os ânions

SO_4^{2-} e Cl^- não afetaram os diagramas de impedância. Para pH igual ou superior a 3, a concentração de água é tão elevada que nem cloreto nem sulfato, ânions provenientes de ácidos fortes, exerceram influência no mecanismo de dissolução do ferro.

A discussão de como o CO_2, precursor de um ácido fraco, é capaz de atuar diretamente na superfície do ferro livre (NESIC *et al*., 1996b) é uma lacuna na literatura e será abordado neste trabalho. Além disso, para entender o papel do CO_2 na corrosão do aço carbono é necessário realizar experimentos na ausência de outros íons que não sejam os derivados da reação do CO_2 com a água. Esta não é uma tarefa fácil, uma vez que, a resistividade de soluções contendo apenas $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- e CO_3^{2-} é bastante elevada, o que dificulta as medidas eletroquímicas. Uma forma possível de realizar esta medida é utilizar uma célula eletroquímica constituída de dois eletrodos com grande área superficial e pequena distância entre os eletrodos a fim de diminuir a resistência da solução. Este aparato foi desenvolvido no nosso laboratório possibilitando inclusive medidas em altas pressões e temperaturas e será apresentado neste trabalho.

1.2 – Objetivo

Este trabalho visa realizar uma investigação sistemática da corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2, a fim de entender o papel do dióxido de carbono no mecanismo de dissolução anódica do ferro. Para isso, ensaios com soluções sem a presença de outros ânions, além daqueles produzidos pela dissociação do CO_2 em água, foram realizados. Para avaliar a participação do CO_2 no mecanismo de corrosão, medidas de impedância eletroquímica foram realizadas sob elevadas pressões parciais de CO_2. Por outro lado, a título comparativo, experimentos em NaCl nas mesmas condições estudadas em água destilada também foram realizados. Isto permitiu diferenciar o papel do CO_2 na presença e ausência de cloreto.

Dessa forma, o objetivo geral do trabalho é investigar se o CO_2 é realmente capaz de atuar diretamente na superfície de ferro livre, hipótese cogitada para explicar a aceleração da corrosão em meios contendo CO_2. Esse entendimento permitirá realizar melhorias nos modelos mecanicistas utilizados para realizar a predição da taxa de corrosão do aço carbono. Os objetivos específicos são:

(i) Avaliar através de medidas de impedância eletroquímica a possível formação da espécie $(FeCO_2)_{ads}$ adsorvida sobre a superfície de ferro livre em água

saturada com CO_2, livre da influência de ânions adicionais gerados pela presença de eletrólito suporte. Além disso, ensaios de perda de massa e pH local foram realizados para avaliar a corrosão nos diferentes meios corrosivos.

(ii) Realizar medidas de impedância eletroquímica e ensaios de perda de massa em alta pressão parcial de CO_2 e em condições de CO_2 supercrítico. O aumento da pressão parcial de dióxido de carbono pode facilitar a observação de qualquer ação direta de CO_2 na superfície do ferro como vem sendo proposto na literatura.

(iii) Investigar a influência da concentração de $NaCl$ na corrosão do aço carbono em meios contendo uma concentração constante de CO_2 dissolvido e comparar os resultados com aqueles obtidos em solução de sulfato de sódio com o mesmo valor de força iônica usado em cloreto de sódio.

Os resultados apresentados nessa investigação são contribuições originais para o entendimento do papel do CO_2 na corrosão do aço carbono e a montagem experimental foi desenvolvida e adaptada pela primeira vez especificamente para a realização desse estudo.

1.3 – Estrutura e organização

O presente trabalho está organizado em sete capítulos. O capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema dessa investigação e um resumo crítico dos estudos importantes encontrados na literatura. O capítulo 2 fornece uma revisão sobre a literatura da corrosão pelo CO_2, incluindo uma explanação sucinta sobre o desenvolvimento dos modelos de predição da corrosão, uma descrição termodinâmica do sistema $H_2O - CO_2$ e uma revisão mais detalhada dos principais trabalhos publicados acerca dos mecanismos catódico e anódico envolvidos na corrosão pelo CO_2.

No capítulo 3, são apresentados os procedimentos experimentais, bem como os resultados de impedância eletroquímica, perda de massa e pH local utilizados na investigação do papel do CO_2 na corrosão do aço carbono em baixas pressões. No capítulo 4, a metodologia experimental e os resultados de impedância e perda de massa para os ensaios em alta pressão e temperatura são apresentados. Uma discussão com base nos resultados e cálculos de impedância também é realizada.

No capítulo 5, os resultados de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, ensaios de perda de massa e pH local são apresentados e discutidos a fim de avaliar a influência da concentração de cloreto de sódio e sulfato de sódio na corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2.

O capítulo 6 contém as considerações finas incluindo as principais conclusões, contribuições e sugestões de trabalhos futuros.

O capítulo 7 contém as referências bibliográficas.

Capítulo 2 – Revisão da literatura

2.1 – Modelos da corrosão pelo CO_2

Na indústria petrolífera, os modelos de corrosão são frequentemente empregados para gerar estimativas da taxa de corrosão dos aços, sendo utilizados como ferramenta de orientação na seleção de materiais, na determinação da tolerância de corrosão, na estratégia de controle da corrosão e nos custos relacionados à vida útil do material. Essa etapa é extremamente importante principalmente na fase de elaboração de projeto, já que esses modelos permitem uma avaliação comparativa entre o uso do aço carbono e das ligas mais nobres, resistentes à corrosão, em ambientes de produção e processamento de óleo e gás.

O objetivo imediato dos modelos é compreender melhor o efeito de diferentes parâmetros como pH, temperatura e pressão parcial de CO_2 na velocidade de corrosão dos aços (NESIC *et al*., 1997; NYBORG, 2002; NYBORG, 2010; KAHYARIAN *et al.*, 2016). Institutos de pesquisa e companhias petrolíferas têm desenvolvido um grande número de modelos preditivos para a corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2, dentre os quais podemos citar De Waard, Norsok M-506, Hydrocor©, Corplus, KSC, Multicorp©, ECE©, Predict©, Tulsa©, ULL©, CorPos©, OLI©, SweetCor© (NYBORG, 2002; NYBORG, 2010). Apesar de muitos, o desenvolvimento de cada um desses modelos trata com pesos diferentes fatores importantes como cálculo de pH, efeito da camada protetiva formada por subprodutos de corrosão, efeito da umidade do óleo, efeito do H_2S, efeito do ácido acético etc., o que pode conduzir a resultados muito diferentes quando as mesmas condições são usadas nos diferentes modelos ((NYBORG, 2002; NYBORG, 2010). Há um esforço grande para que dados confiáveis de campo sejam coletados para serem usados na validação dos modelos, aproximando tais modelos matemáticos à situação real, de forma a aumentar a exatidão na predição da taxa de corrosão. Esta tarefa, entretanto, não é fácil (NYBORG, 2006). Inicialmente, os modelos disponíveis se enquadravam em três categorias: empíricos, semi-empíricos e mecanicista (NESIC *et al*., 1997). Recentemente, considerando o desenvolvimento dos modelos, uma releitura dessa classificação foi realizada e os modelos foram categorizados em três novos grupos baseados no volume de teoria em que se fundamentam. São eles: Modelos empíricos/semi-empíricos, modelos mecanicistas elementares e modelos mecanicistas

abrangentes (KAHYARIAN *et al.*, 2016). Esses modelos, principalmente os mecanicistas, normalmente compreendem o desenvolvimento de diversos submodelos, como a denominada química da água (que trata dos processos físico-químicos das soluções aquosas em meios contendo CO_2), as reações eletroquímicas e os modelos de transporte de massa. No contexto das reações eletroquímicas, é fundamental conhecer o papel do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono a fim de aperfeiçoar os modelos disponíveis conduzindo à uma maior exatidão das predições das taxas de corrosão.

2.1.1 – Modelos empíricos/semi-empíricos

De maneira geral, estes modelos são ferramentas preditivas simples baseadas no ajuste de algumas funções matemáticas pré-selecionadas a dados experimentais de taxa de corrosão. Nos modelos empíricos, essas funções são escolhidas arbitrariamente. Nos modelos semi-empíricos, em alguns casos, as funções matemáticas usadas nos modelos são provenientes de aproximações rudimentares de processos físico-químicos fundamentais intrínsecos aos fenômenos de corrosão e em casos mais elaborados, fatores de correção são introduzidos ao modelo. Esses modelos funcionam para os casos em que as condições de contorno são bem conhecidas e são limitados às condições experimentais usadas na calibração, permitindo praticamente nenhuma extrapolação das condições usadas para seu desenvolvimento (NESIC *et al.*, 1997; KAHYARIAN *et al.*, 2016). Os dados experimentais utilizados nesses modelos são provenientes na grande maioria dos dados obtidos em laboratório, mas em alguns casos também são usados dados de campo, que são os casos do Corplus e ULL© (NYBORG, 2010).

2.1.2 – Modelos mecanicistas elementares

Os modelos mecanicistas são baseados na compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem na corrosão pelo CO_2 tais como a solubilidade do CO_2 na água e a concentração das espécies carbônicas geradas, transporte das espécies químicas e reações eletroquímicas na superfície do metal. Esses modelos foram desenvolvidos a fim de corrigir as lacunas dos modelos de predição da taxa de corrosão empíricos e semi-empíricos. Esses modelos são baseados em funções matemáticas arraigadas na teoria físico-química do processo corrosivo, entretanto recorrem frequentemente a

simplificações e ao desacoplamento dos processos, ou seja, reações químicas, transporte de massa e transferência de carga. Diferentemente dos modelos anteriores, uma vez que os processos físico-químicos são válidos, as extrapolações de predição da taxa de corrosão podem ser realizadas (KAHYARIAN *et al.*, 2016).

2.1.3 – Modelos mecanicistas abrangentes

Os modelos mecanicistas abrangentes foram desenvolvidos embasados fortemente nas leis fundamentais da físico-química. Diferentemente do modelo elementar, nestes modelos, os processos químicos, de transferência de massa e de transferência de carga são descritos de forma abrangente e acoplados entre si. Segundo KAHYARIAN *et al.* (2016), esses modelos são computacionalmente e matematicamente mais exigentes, permitindo predições das taxas de corrosão mais exatas. Ainda segundo os autores, nesses modelos a incorporação de novos fatores é possível e a capacidade de extrapolação é superior.

2.1.4 – Conclusão

A predição da taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 baseada nos modelos disponíveis evoluiu muito nos últimos 40 anos, entretanto as diferentes condições encontradas nos poços de petróleo, como no caso do pré-sal, e os avanços na compreensão dos diversos fatores relacionados à corrosão pelo CO_2, fazem com que estes modelos sejam frequentemente aperfeiçoados. Muitos resultados diferentes podem ser obtidos quando diferentes modelos são usados para as mesmas condições devido às diferentes teorias usadas no desenvolvimento dos modelos matemáticos. No entanto, os modelos são construídos com um certo conservadorismo, o que minimiza a possibilidade de se prever uma taxa de corrosão subestimada para situações de corrosão intensa (NYBORG, 2002). O conservadorismo pode ser eficiente na precaução de acidentes, mas certamente, a realização de estimativas confiáveis da taxa de corrosão poderia reduzir imensamente os custos de implementação de projeto e de manutenção do sistema operacional. No que diz respeito às reações eletroquímicas, como será abordado mais adiante, existe ainda muita discussão sobre os mecanismos propostos que podem comprometer a exatidão da predição dos modelos. Além disso, até bem pouco tempo,

muitos desses modelos foram colocados em questão quando usados para estimar a taxa de corrosão em pressões superiores a 20 bar (NYBORG, 2010), mas isso já tem sido atualizado em alguns modelos como por exemplo o OLI©. Em uma visão global, apesar de muitos anos de estudo e de muitos avanços, fica claro que os desafios relacionados à corrosão pelo CO_2 devem continuar, seja pelo progresso na compreensão da corrosão, seja pelo surgimento de novas questões em campo.

2.2 - Termodinâmica do sistema H_2O - CO_2

A corrosão pelo CO_2 ocorre principalmente em meios aquosos, ou seja, em presença de água. Dessa forma torna-se relevante compreender os processos físico-químicos envolvidos na corrosão do aço em soluções aquosas contendo CO_2, também chamada de química da água na corrosão pelo CO_2. Para esta descrição, uma abordagem termodinâmica foi adotada e os processos abordados são considerados em equilíbrio. Esta seção descreverá apenas o sistema $H_2O - CO_2$, levando em consideração as espécies dissolvidas e os processos físico-químicos que acontecem na solução, desde a dissolução do CO_2 até a formação da siderita. O princípio do cálculo de pH para esse sistema também foi abordado.

2.2.1 - Equilíbrios físico-químicos do sistema H_2O - CO_2

A hidratação de dióxido de carbono (CO_2) para formar ácido carbônico (H_2CO_3) e as espécies subsequentes, bicarbonato (HCO_3^-.) e carbonato (CO_3^{2-}), tem sido estudada extensivamente. (ENGLAND *et al.*, 2011; NGUYEN *et al.*, 2008; JENA e MISHRA, 2005; AL-HOSNEY e GRASSIAN, 2005). Cinco reações químicas estão envolvidas em sistemas constituídos de soluções aquosas saturadas com CO_2. Essas equações apresentadas na Tabela 2.1 descrevem o processo desde a dissolução do gás carbônico na água até a ionização dos produtos inicialmente formados.

Tabela 2.1: Reações químicas envolvidas no sistema $CO_2 - H_2O$.

Reação químicas	
Dissolução do dióxido de carbono	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$
Hidratação do dióxido de carbono	$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2CO_{3(aq)}$
Ionização do ácido carbono	$H_2CO_{3(aq)} \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HCO^-_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$
Ionização do bicarbonato	$HCO^-_{3(aq)} \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} CO^{2-}_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$ .....
Ionização da água	$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Dissolução do dióxido de carbono

A dissolução de CO_2 é um processo físico heterogêneo que ocorre na interface líquido-gás de acordo com a Equação II.1.

$$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)} \tag{II.1}$$

A solubilidade molar do gás em equilíbrio com a solução (c_{CO_2}) pode ser calculada através da lei de Henry:

$$H_{CO_2} = \frac{1}{K_{H(CO_2)}} = \frac{p_{co_2}}{c_{CO_{2(aq)}}} \tag{II.2}$$

em que H_{CO_2} é a constante da lei de Henry e p_{co_2} é a pressão parcial de CO_2. A constante de solubilidade K_H do CO_2 é uma função da temperatura e da força iônica (Tabela 2.2). A força iônica, definida originalmente por Gilbert N. Lewis, pode ser calculada através da Equação II.3.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \cdots) \quad \text{(II.3)}$$

Em que z_i é a carga do *i-ésimo* íon e *c* é a sua concentração molar. Esta equação é bastante relevante, pois soluções contendo íons com cargas absolutas maiores possuem efeitos coulômbicos maiores, o que faz com que a atmosfera iônica fique menos dispersa, afetando propriedades como, por exemplo, a solubilidade do gás, que neste caso diminui. Isto reflete diretamente na constante de solubilidade K_H.

A hidratação do dióxido de carbono

A dissolução de dióxido de carbono em água pode formar ácido carbônico, contudo apenas uma pequena porcentagem das moléculas de CO_2 dissolvidas serão convertidas na forma hidratada. A formação de H_2CO_3 nunca representa mais do que 1% do total de CO_2 dissolvido, já que $k_{-1} \gg k_1$ (Equação II.5), (PALMER e VAN ELDIK, 1983). Segundo os autores referidos anteriormente, a 25 °C, k_{-1} é 23,7 s^{-1} e k_1, calculado através da relação $k_1 = k_{-1}\, K_{hid}$, apresenta valor médio de 6,2 x 10^{-2} s^{-1}. A constante de hidratação K_{hid}, para uma temperatura de 25°C é K_{hid} = 2,58 x 10^{-3}. Esta constante não é muito sensível à variação da temperatura, a 300 °C por exemplo, a constante de hidratação é 2,31 x 10^{-3}. De acordo com KERN (1960) em pH < 8, o mecanismo predominante é via hidratação direta (Equação II.4), enquanto em pH > 10 é via reação direta com $OH^-_{(aq)}$.

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)} \quad \text{(II.4)}$$

No equilíbrio:

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2CO_{3(aq)} \quad \text{(II.5)}$$

A constante de equilíbrio relacionada à equação química anterior é:

$$K_{hid} = \frac{c_{H_2CO_{3(aq)}}}{c_{CO_{2(aq)}}} \quad \text{(II.6)}$$

em que $c_{H_2CO_3}$ é a concentração de ácido carbônico e $c_{CO_{2(aq)}}$ é a concentração do dióxido de carbono dissolvido.

Estudos mais recentes (LEWIS e GLASER, 2003; NGUYEN *et al.*, 2008; ADAMCZYK *et al.*, 2009) discutem o número real de moléculas de água na reação de hidratação do CO_2 para formar H_2CO_3. NGUYEN *et al.* (2008) fizeram cálculos detalhados sobre a reação com n variando de 1 a 4:

$$CO_{2(aq)} + nH_2O_{(l)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)} + (n-1)H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.7)}$$

Seus resultados para esta reação, assim como os de LEWIS e GLASER (2003), indicaram uma barreira energética menor para três moléculas de água sob a forma de trímero e a reação de hidratação pode ser expressa de acordo com a Equação abaixo:

$$CO_{2(aq)} + 3H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.8)}$$

No mecanismo de hidratação do dióxido de carbono (Figura 2.1 para $n = 3$), as moléculas de água estão diretamente relacionadas aos estados de transição para formar estruturas cíclicas com o ácido carbônico. Esta estrutura se assemelha a um par iônico formado por bicarbonato (HCO_3^-) e dímero de água protonada $(H_2O - H - H_2O)^+$ e sugere portanto a formação de bicarbonato em solução aquosa (NGUYEN et al., 2008).

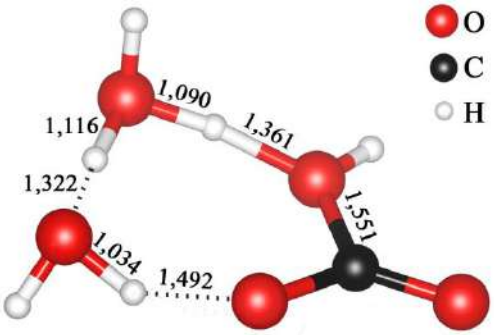


Figura 2.1: Estado de transição mais estável e predominante para $CO_2 + 3\,H_2O$ determinado através do cálculo do calor de formação. (Imagem adaptada NGUYEN *et al.*, 2008).

Primeira e segunda ionização do ácido carbônico

O ácido carbônico é um ácido diprótico que pode gerar até dois íons H^+ em solução e é considerado um ácido fraco porque ioniza parcialmente em água para produzir H^+ e HCO_3^-, logo, a dissolução de CO_2 em água pura provoca uma redução no pH. No entanto, o íon bicarbonato atua como uma base moderadamente fraca em meios ácidos. Este par H_2CO_3/ HCO_3^-, pode funcionar como um sistema tampão que regula o pH (ADAMCZYK *et al.*, 2009). A primeira ionização desse ácido é representada através da Equação II.9:

$$H_2CO_{3(aq)} \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HCO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \tag{II.9}$$

A ionização do ânion bicarbonato produz CO_3^{2-} e mais H^+, e é escrita de acordo com a Equação II.10.

$$HCO_{3(aq)}^- \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} CO_{3(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+ \tag{II.10}$$

As constantes de equilíbrio K_{a1} e K_{a2} são dadas pelas Equações II.11 e II.12 respectivamente.

$$K_{a1} = \frac{C_{HCO_3^-}\, C_{H^+}}{C_{H_2CO_3}} \tag{II.11}$$

$$K_{a2} = \frac{C_{CO_3^{2-}}\, C_{H^+}}{C_{HCO_3^-}} \tag{II.12}$$

Nestas Equações, $C_{H_2CO_3}$ é a concentração de ácido carbônico, $C_{HCO_3^-}$ é a concentração do íon bicarbonato, $C_{CO_3^{2-}}$ é a concentração do íon carbonato e C_{H^+} é a concentração de H^+. Os Valores de K_{a1} e K_{a2} são uma função da temperatura, da pressão e da força iônica da solução, conforme as equações apresentadas na Tabela 2.2.

A porcentagem dessas espécies carbônicas em meio aquoso varia com o pH e, de maneira geral, quando um equilíbrio é estabelecido em um determinado pH, uma das

espécies está presente em quantidade negligenciável. A distribuição das espécies (CO_2, HCO_3^- e CO_3^{2-}, em que, CO_2 representa todo o dióxido de carbono dissolvido, nesta forma e na forma hidratada) em função do pH a uma temperatura de 20 °C é apresentada na Figura 2.2. Para meios mais ácidos a concentração de íons carbonato é próxima de zero. Em pH 4 por exemplo, a concentração de CO_2 é 1412 mg L^{-1} enquanto a concentração de bicarbonato é 7,4 mg L^{-1} e a de carbonato 0,00000295 mg L^{-1}.

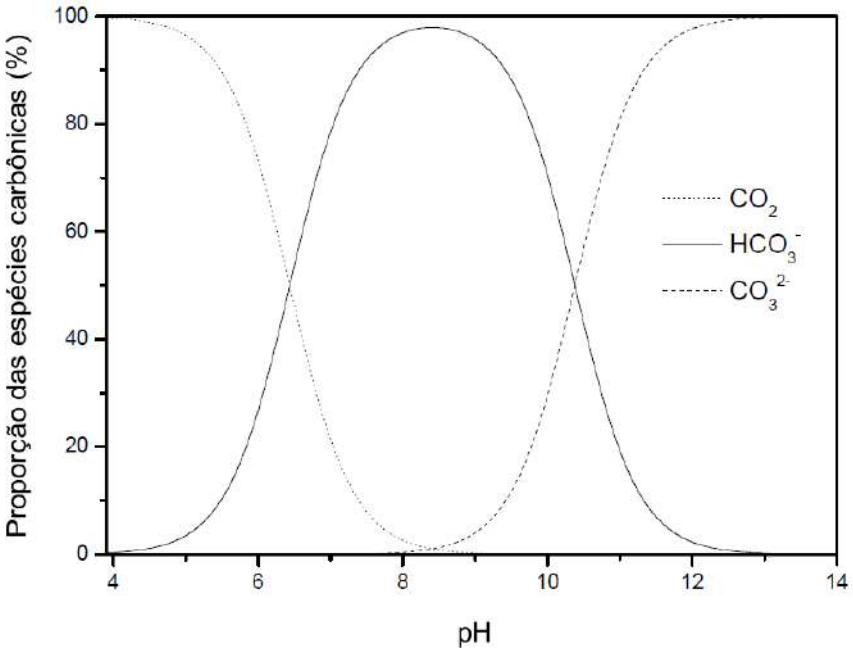


Figura 2.2: Distribuição de espécies carbônicas em função do pH a 20 ºC. (Imagem adaptada de REMITA, 2007).

A concentração dessas espécies também é função da pressão parcial de CO_2 e da temperatura. O efeito destes parâmetros na concentração de $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- e CO_3^{2-} na faixa de temperatura de 25 °C a 85 °C e de pressão de 1 bar a 150 bar é mostrado nas Figuras 2.3, 2.4 e 2.5.

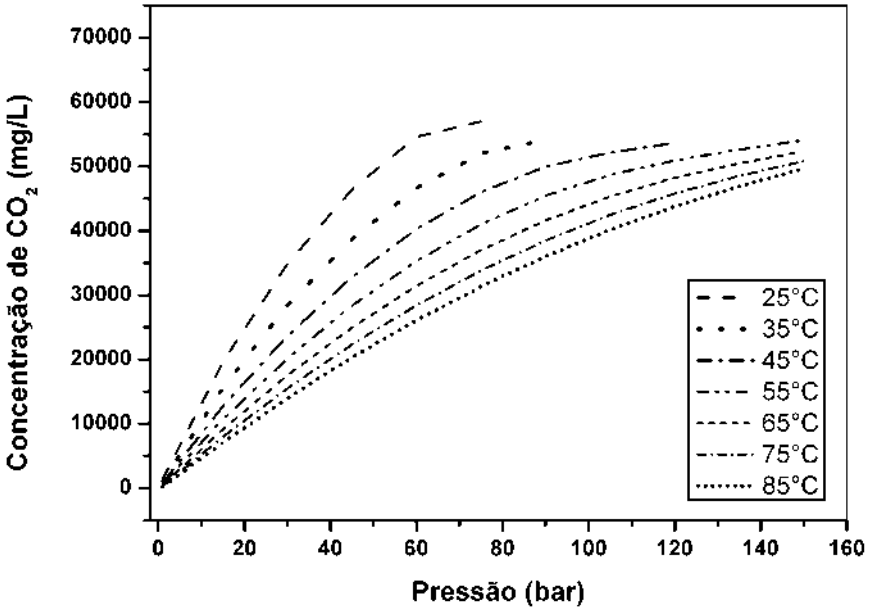


Figura 2.3: Solubilidade do CO_2 em água em função da pressão e da temperatura simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*).

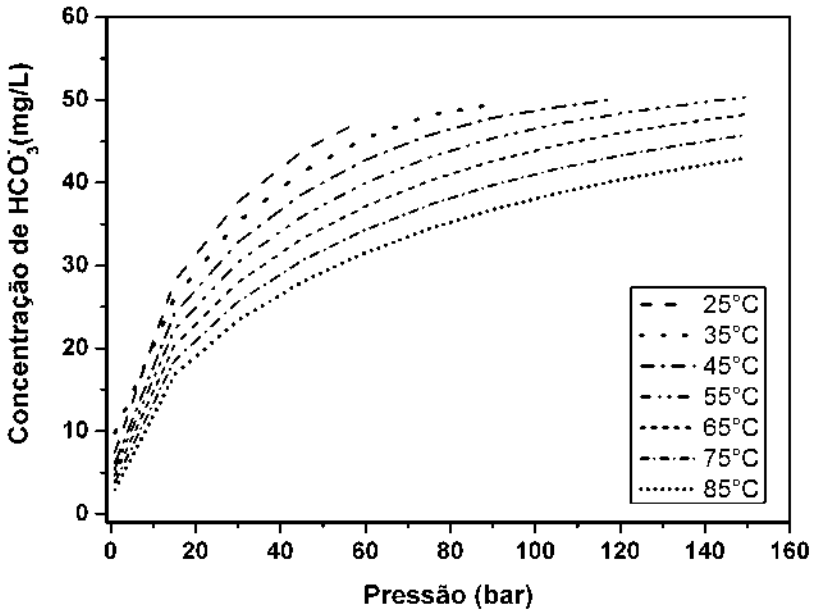


Figura 2.4: Concentração de bicarbonato em função da temperatura e pressão simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*).

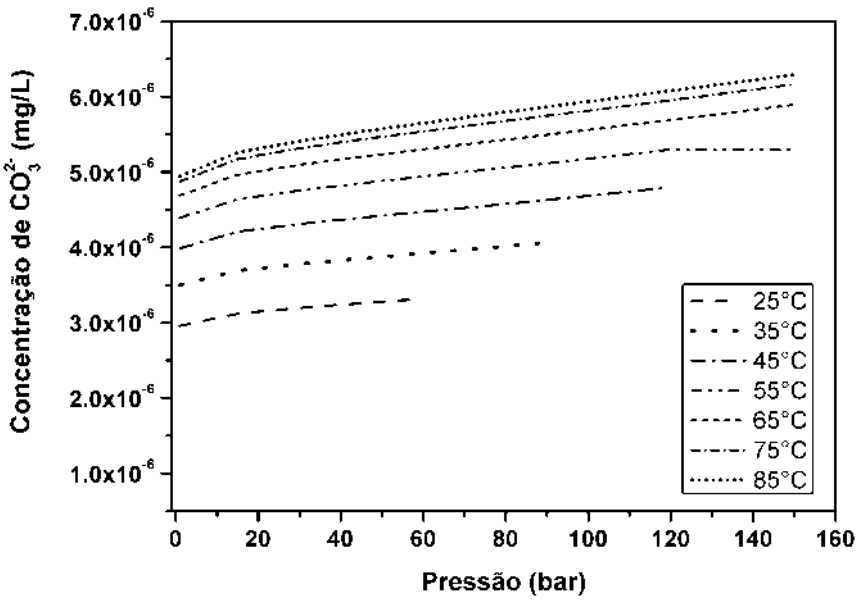


Figura 2.5: Concentração de carbonato em função da temperatura e pressão simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*).

Dos gráficos apresentados, pode-se observar a relação entre os parâmetros de concentração das espécies envolvidas, temperatura e pressão. A solubilidade do CO_2 diminui com o aumento da temperatura. A concentração de CO_2 dissolvido aumentou acentuadamente até cerca de 60 bar. Após esta pressão, continuou aumentando, entretanto em uma taxa menor. É importante ressaltar que o uso da lei de Henry, destacada anteriormente, para estimar a solubilidade do CO_2, é válida somente no limite das soluções muito diluídas, ou seja, para baixas pressões parciais de CO_2. Para altas pressões, outras equações devem ser utilizadas. Esse caso será abordado no Capítulo 4.

A concentração da espécie carbônica HCO_3^- mostra a mesma tendência que a da solubilidade do CO_2 na água, a concentração aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Diferentemente, a concentração do CO_3^{2-} aumenta com a elevação da pressão e da temperatura.

Os gráficos apresentados foram construídos neste trabalho utilizando dados de concentração gerados pelo *software* OLI® nas condições de temperatura e pressão determinadas previamente. A construção dos gráficos permite uma complementação na análise dos resultados experimentais.

Ionização da água

A ionização da água ocorre conforme a Equação II.13 e sua constante de equilíbrio é dada pela Equação II.14.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \tag{II.13}$$

$$K_w = C_{OH^-}\, C_{H^+} \tag{II.14}$$

C_{OH^-} e C_{H^+} são a concentração do ânion OH^-e do cátion H^+ respectivamente.

Tabela 2.2: Reações químicas para o sistema $CO_2 - H_2O$ e suas constantes de equilíbrio. (Tabela adaptada de NORDSVEEN *et al.*, 2003).

Reação	Constantes de Equilíbrio	Unidade	Referência
$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$	$K_H = \frac{14,5}{1,00258} \text{ x } 10^{-(2,27+5,65 \text{ x } 10^{-3}T_f - 8,06 \text{ x } 10^{-6}T_f^2 + 0,075I)}$	molar bar^{-1}	Oddo e Tomson, 1982
$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2CO_{3(aq)}$	$K_{Hid} = 2,58 \text{ x } 10^{-3}$	------	Palmer e Van Eldik, 1983
$H_2CO_{3(aq)} \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HCO^-_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$	$K_{a1} = 387,6 \text{ x } 10^{-(6,41-1,594 \text{ x } 10^{-3}T_f + 3,52 \text{ x } 10^{-6}T_f^2 - 3,07 \text{ x } 10^{-5}p - 0,47772 I^{\frac{1}{2}} + 0,1180I)}$	molar	Oddo e Tomson, 1982
$HCO^-_{3(aq)} \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} CO^{2-}_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$	$K_{a2} = 10^{-(10,61-4,97 \text{ x } 10^{-3}T_f + 1,331 \text{ x } 10^{-5}T_f^2 - 2,624 \text{ x } 10^{-5}p - 1,166 I^{\frac{1}{2}} + 0,3466I)}$	molar	Oddo e Tomson, 1982
$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	$K_w = 10^{-(29,3868-0,0737549T_K + 7,47881 \text{ x } 10^{-5}T_K^2)}$	molar^2	Kharaka *et al.*, 1989

T_f é a temperatura em graus Fahrenheit; T_K é a temperatura em Kelvin, p é a pressão em psi e I é a força iônica em mol L^{-1}.

Os valores das constantes K_H, K_{a1}, K_{a2} e K_w são sensíveis à temperatura como pode ser observado na Tabela 2.2. As Equações apresentadas na Tabela 2.2 para o cálculo de tais constantes são bastante razoáveis. O estudo de TANUPABRUNGSUN (2013) apresenta uma comparação entre diferentes modelos propostos por diferentes autores para as referidas constantes realizados a partir de técnicas distintas, e o desvio entre os modelos foi inferior a 15%, tornando o uso de qualquer um dos modelos estudados apropriado.

Precipitação de siderita

Em meios contendo CO_2, a formação de siderita na forma de filme protetor sobre a superfície do aço é relatada principalmente em temperaturas acima de 60 °C (GRAY *et al.*, 1990; NORDSVEEN *et al.*, 2003; NESIC *et al.*, 2003; NESIC, 2007). A formação de siderita é afetada por outros fatores além da temperatura como: pH, pressão, concentração de Fe^{2+} (formado durante o processo de dissolução do aço) e concentração de CO_3^{2-}. A elevada concentração dessas espécies faz com que o limite de solubilidade dos sais seja excedido conduzindo à precipitação de $FeCO_3$ na superfície do metal de acordo com a Equação II.15.

$$Fe^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightleftharpoons FeCO_{3(s)} \qquad \text{(II.15)}$$

Essa reação ocorre preferencialmente em meios mais básicos, onde a concentração de carbonato é maior e a solubilidade do carbonato de ferro (II) é menor.
A constante de solubilidade do produto formado na Equação II.15 é:

$$K_{ps} = C_{Fe^{2+}}\ C_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(II.16)}$$

2.2.2 - Cálculo do pH para o sistema H_2O - CO_2

O pH de um sistema contendo água pura saturada com CO_2 pode ser calculado através das Equações apresentadas anteriormente. Neste sistema as principais espécies envolvidas são $CO_{2(aq)}, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+$e OH^- e suas concentrações podem ser determinadas. Considerando que a concentração ou pressão parcial de CO_2 (p_{CO_2}) seja bem conhecida e constante, a concentração de $CO_{2(aq)}$ pode ser calculada através da lei

de Henry (Equação II.2). E a concentração de ácido carbônico, H_2CO_3, via Equação II.6. Para o cálculo de HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+ e OH^- quatro Equações devem ser usadas, II.11, II.12, II.14 (Quadro 2.1) e II.17. A Equação II.17 é um balanço de carga que descreve a eletro neutralidade da solução.

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + 2c_{CO_3^{2-}} + c_{OH^-} \qquad \text{(II.17)}$$

Quadro 2.1: Resumo das Equações utilizadas no cálculo do pH.

$H_{CO_2} = \frac{1}{K_{H(CO_2)}} = \frac{p_{co_2}}{C_{CO_{2(aq)}}}$	(II.2)
$K_{a1*} = \frac{C_{HCO_3^-}\, C_{H^+}}{c_{CO_{2(aq)}}}$	(II.11*)
$K_{a2} = \frac{C_{CO_3^{2-}}\, C_{H^+}}{C_{HCO_3^-}}$	(II.12)
$K_w = C_{OH^-}\, C_{H^+}$	(II.14)

A Equação II.11* é uma releitura da Equação II.11, em que a $C_{H_2CO_3}$ foi substituída por $C_{CO_{2(aq)}}$, já que a grandeza de K_{hid} (2,58 x 10^{-3} a 25°C) indica que a concentração de CO_2 dissolvido é muito maior do que a concentração de H_2CO_3 (isto é, $[H_2CO_3]$ é apenas 0,3% da concentração de CO_2 dissolvido). Assim para discutir a acidez da solução é mais útil expressar a constante de acidez em uma combinação de K_{a1} com K_{hid}, que para 25 °C e 1 atm, é 4,45 x 10^{-7}. O K_{a1*} obtido dessa combinação é o que será usado para o cálculo do pH.

Rearranjando as Equações II.11, II.12 e II.14 teremos as Equações II.18, II.19 e II.20 respectivamente, que permitem o cálculo das concentrações de HCO_3^-, CO_3^{2-} e OH^-.

$$C_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1*}\, C_{CO_{2(aq)}}}{C_{H^+}} = \frac{K_{a1*}\, K_H\, p_{CO_2}}{C_{H^+}} \qquad \text{(II.18)}$$

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a2}\, C_{HCO_3^-}}{C_{H^+}} = \frac{K_{a2}\, K_{a1*}\, K_H\, p_{CO_2}}{(C_{H^+})^2} \qquad \text{(II.19)}$$

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \quad \text{(II.20)}$$

Substituindo $C_{HCO_3^-}$, $C_{CO_3^{2-}}$, C_{OH^-} na Equação II.17:

$$C_{H^+}^3 - C_{H^+}\left(K_{a1*}.K_H.p_{CO_2} + K_w\right) - 2K_{a2}.K_{a1*}.K_H.p_{CO_2} = 0 \quad \text{(II.21)}$$

O pH da solução é, então, obtido em função da pressão parcial de CO_2 e das constantes de equilíbrio resolvendo a Equação II.21.

O pH da solução também varia em função da pressão total e da temperatura, uma vez que, as constantes estão sujeitas à essas variáveis. Este comportamento foi simulado através do modelo OLI® (*Simulation software for electrolyte chemistry*) para uma faixa de temperatura de 25 °C e 85 °C e de pressão parcial de CO_2 de 1 bar a 150 bar (Figura 2.6).

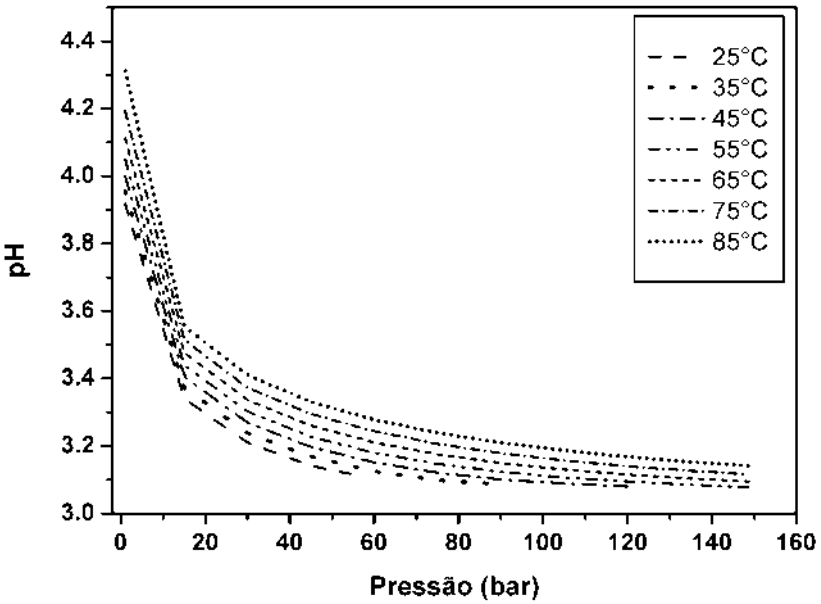


Figura 2.6: Variação do pH em função da pressão total e da temperatura.

O pH variou em uma faixa de 3,1 a 4,3. Para todos os valores de pH simulados, a uma temperatura fixa, o valor do pH diminui com a elevação da pressão. Isso ocorre devido a um aumento na concentração do dióxido de carbono dissolvido, que contribui

com uma maior formação de íons hidrogênio. O aumento da temperatura provoca a elevação do pH.

Para a temperatura de 25 °C e pressão de 1 bar no qual os valores das constantes são bem conhecidos, os cálculos de pH e das concentrações das espécies carbônicas foram feitos baseados nas Equações anteriores a fim de confirmar os valores obtidos através do referido *software*.

2.2.3 – Conclusão

Neste capítulo uma exposição das características termodinâmicas do sistema $H_2O - CO_2$ foi apresentada mediante uma revisão sucinta da literatura. A hipótese de equilíbrio é usada com certa frequência na literatura para explicar os fenômenos que ocorrem durante o processo de corrosão do aço em meios contendo CO_2 e nos modelos matemáticos usados na predição de taxa de corrosão pelo CO_2 do aço carbono (NORDSVEEN *et al.*, 2003; NESIC e SUN, 2010; KAHYARIAN *et al.*, 2016). Essa hipótese de equilíbrio pode ser factível para certas situações, como por exemplo de corrente muito baixa e medida de pH no seio da solução, longe da superfície do metal que está corroendo. Entretanto, para regiões próximas da interface aço/solução essa consideração pode não ser adequada, pois o sistema de um aço que corrói não está em equilíbrio.

2.3 - Mecanismo de corrosão pelo CO_2

Muitos estudos foram realizados ao longo das últimas décadas com o propósito de se alcançar um melhor entendimento acerca do mecanismo de corrosão pelo CO_2 em meios aquosos. Vários mecanismos foram propostos na literatura e, apesar de ainda provocar divergência de opiniões tanto nos mecanismos relacionados aos processos catódicos quanto no que consta aos processos anódicos, o conhecimento a respeito da corrosão pelo CO_2 e dos fatores que a influenciam avançou (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*,2008; NESIC *et al.*,1996b; TRAN *et al.*, 2015).

Para realizar um estudo dos mecanismos de corrosão, alguns pontos são fundamentais e devem ser levados em consideração. Dentre eles podemos citar: as reações envolvidas nos equilíbrios evidenciados no sistema $H_2O - CO_2$ (seção 2.2.1), as reações eletroquímicas e/ou químicas que ocorrem na interface metal-solução e a natureza da interface considerando a formação de filme (constituído principalmente de $FeCO_3$) ou de algum pré-filme (LINTER e BURSTEIN, 1999). Assim sendo, esta seção foi organizada com o propósito de apresentar uma revisão sobre os mecanismos das reações catódicas e anódicas para a corrosão do aço pelo CO_2.

2.3.1 - Processos catódicos na interface aço-solução em meios contendo CO_2

Nas pesquisas referentes às reações catódicas envolvidas no processo de corrosão por CO_2 em meio aquoso, diferentes técnicas eletroquímicas, mas principalmente as estacionárias, foram usadas com o objetivo de elucidar o mecanismo das reações catódicas.

São muitas as controvérsias no que diz respeito às reações catódicas envolvidas no processo de corrosão por CO_2 em meio aquoso. Contudo, é consenso que a presença de dióxido de carbono acelera a reação de evolução de hidrogênio no aço e, de maneira consistente, foi relatado na literatura que a corrente catódica é maior em meios contendo esse gás do que em meios contendo ácido forte para um mesmo valor pH (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977a; SCHMITT e ROTHMANN, 1977b; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; NESIC *et al.*,1995, NESIC *et al.*,1996a). A fim de explicar o efeito do CO_2 no comportamento catódico, um grande número de mecanismos tem sido proposto na literatura nos últimos quarenta anos. (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977a; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*,2008, TRAN *et al.*, 2015). O mecanismo exato ainda permanece controverso, mas sua investigação contribuiu na estruturação dos dois mecanismos mais debatidos atualmente, o mecanismo do efeito tampão e o mecanismo da redução direta. Esses mecanismos serão apresentados após uma sucinta revisão acerca das reações catódicas envolvidas no sistema.

2.3.1.1 - Reações de redução presentes no sistema H_2O – CO_2

Redução de H^+

Em soluções ácidas, a reação de redução do H^+ ocorre na superfície do aço gerando como produto final o gás hidrogênio. O mecanismo dessa reação é complexo e apesar de ser uma das reações mais investigadas ainda não é bem entendida.

A evolução de hidrogênio na superfície do metal procede em duas etapas. A primeira envolve a formação de hidrogênio atômico adsorvido como intermediário conforme a reação de Volmer:

$$H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow H_{ads} \qquad \textit{Reação de Volmer} \tag{II.22}$$

A segunda etapa tem sido foco de um grande número de estudos teóricos (SANTOS *et al.*, 2011; EBERHARDT *et al.*, 1999) e duas possibilidades são apresentadas:

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textit{Recombinação química ou reação de Tafel} \tag{II.23}$$

$$H^+_{(aq)} + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textit{Recombinação eletroquímica ou reação de Heyrovsky} \tag{II.24}$$

Em trabalho recente, SANTOS *et al.* (2011), desenvolveram modelos para propor este mecanismo e concluíram que a reação de Heyrovsky é a reação dominante na segunda etapa para soluções ácidas em eletrodo de prata. Para eletrodos de ferro, é normalmente aceito que o mecanismo de reação de redução de íons H^+ segue as etapas Volmer- Heyrovsky (TRAN *et al.*, 2014; KAHYARIAN *et al.*, 2016).

Do ponto de vista cinético, Tafel em 1905 propôs empiricamente a Equação II.25, em que a sobretensão (η) varia linearmente com o logaritmo da corrente ($log i_c$). O resultado experimental obtido para a inclinação da reta de Tafel para a redução de H^+ foi b_{H^+} = -118 mV/década a 25 °C conduzido na região controlada apenas por ativação, e

para esse valor α = 0,5 em pH 4 (BOCKRIS *et al.*, 1961; NESIC, *et al.*, 1996a; REMITA *et al.*, 2008).

$$\eta = a + b_{H^+} \, log i_c \tag{II.25}$$

$$b_{H^+} = \left(-\frac{2{,}3RT_K}{\alpha F}\right) \tag{II.26}$$

Na Equação II.26, α é o coeficiente de transferência (adimensional), F é a constante de Faraday (Coulomb mol^{-1}), R é a constate dos gases ideais (J mol^{-1} K^{-1}), T_K é a temperatura (Kelvin).

Redução de H_2O

Soluções contendo ácidos fracos como o CO_2 podem ter valores relativamente altos de pH dependendo da pressão parcial de CO_2, considerando que a redução da água em soluções desaeradas (Equação II.27) ocorre preferencialmente em meio neutro ou alcalino (DELAHAY, 1952), a corrente catódica relativa à redução de água pode não ser tão insignificante em comparação com a da redução de H^+.

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-_{(aq)} + H_{2(g)} \tag{II.27}$$

As moléculas de água estão presentes em enormes quantidades tanto no seio da solução quanto na interface eletrodo/eletrólito e sua redução é controlada apenas pelo processo de transferência de carga (ativação). A inclinação de Tafel para a redução da água determinada experimentalmente por BOCKRIS *et al.* (1961) foi b_{H_2O}= -140 mV/década a 25 °C e para este valor α = 0,5 em pH 3,6.

2.3.1.2 - O papel das espécies provenientes do ácido carbônico no processo catódico

Os mecanismos propostos até hoje na literatura são variações de dois mecanismos principais; um conhecido como “redução direta” e outro como “efeito tampão”. Embora haja mais trabalhos acerca da redução direta do ácido carbônico, o mecanismo do efeito tampão sustentado pela presença contínua de dióxido de carbono responsável pela

reposição de íons H^+ é atualmente mais bem aceito. Uma revisão desses mecanismos será apresentada a seguir.

Mecanismo redução direta

Diferentes mecanismos catódicos foram propostos baseados em uma reação catódica adicional à reação de redução de íons hidrogênio: a reação de redução direta do ácido carbônico na superfície do ferro. Os mecanismos que serão descritos neste item consideram a reação de redução de H_2CO_3.

<u>Mecanismo eletroquímico envolvendo uma espécie carbônica na superfície do eletrodo</u>

No trabalho de DE WAARD e MILLIAMS (1975), o mecanismo envolvendo uma reação eletroquímica adicional de redução direta de H_2CO_3 adsorvido na superfície do eletrodo foi proposto pela primeira vez. Nesse trabalho, os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 1% saturada com CO_2 em pH 4. Para o mecanismo catódico, os autores propuseram uma reação catódica adicional (Equação II.28), de forma que a interpretação quantitativa concordasse com os resultados de taxa de corrosão determinados experimentalmente.

$$(H_2CO_3)_{ads} + e^- \xrightarrow{lenta} H_{ads} + (HCO_3^-)_{ads} \qquad \text{(II.28)}$$

$$(HCO_3^-)_{ads} + H^+ \rightleftharpoons (H_2CO_3)_{ads} \qquad \text{(II.29)}$$

$$2H_{ads} \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{ou} \quad H^+_{(aq)} + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad \text{(II.30)}$$

A Equação II.28 é a reação mais lenta, portanto, é a etapa que controla a velocidade de corrosão. Segundo DE WAARD e MILLIAMS (1975), as reações (Equações II.28 e II.29) explicam a maior taxa de corrosão do aço carbono em meios saturados com CO_2 em relação aos meios contendo ácido forte para um mesmo valor de pH .

Mecanismo químico e eletroquímico envolvendo uma espécie de carbono na superfície do eletrodo

Diferente de DE WAARD e MILLIAMS (1975), que propuseram a reação eletroquímica de redução do ácido carbônico como a etapa lenta, SCHMITT e ROTHMANN (1977a) apresentaram de forma inédita em 1977 uma reação química, a reação de hidratação do CO_2 adsorvido, como a responsável pela etapa lenta no mecanismo catódico da corrosão pelo CO_2 (Equação II.32).

Em solução de Na_2SO_4 0,5 M e pH 4,2, os autores avaliaram através da Equação de Levich o efeito da concentração de CO_2 na corrente limite catódica (i_L) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação (ω). Os resultados mostraram que o aumento na velocidade de rotação provocou uma elevação na corrente limite. O mesmo comportamento foi observado para o aumento na concentração de CO_2 em uma velocidade de rotação fixa. Quando a corrente limite é uma questão puramente associada a transporte de massa, segundo a teoria, a reta no gráfico i_L *vs* $\omega^{1/2}$ deve passar pela origem das coordenadas. Apesar dessa proporcionalidade não ter sido observada nos resultados do trabalho, uma linearidade na faixa de frequência estudada foi notada. Quando $\omega \rightarrow 0$, uma corrente residual foi determinada no intercepto com o eixo das ordenadas e se mostrou independente da difusão. Assim sendo, os autores separaram a corrente limite em duas componentes, uma referente à difusão de ambos, H^+e H_2CO_3, e outra relativa à reação heterogênea de hidratação de CO_2 adsorvido que antecede a etapa de transferência de carga. O mecanismo completo é apresentado abaixo:

$$CO_{2(aq)} \rightarrow (CO_2)_{ads} \qquad \text{(II.31)}$$

$$(CO_2)_{ads} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{lenta} (H_2CO_3)_{ads} \qquad \text{(II.32)}$$

$$(H_2CO_3)_{ads} + e^- \rightarrow H_{ads} + (HCO_3^-)_{ads} \qquad \text{(II.33)}$$

$$2H_{ads} \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{ou} \quad H^+_{(aq)} + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad \text{(II.34)}$$

SCHMITT e ROTHMANN (1977a) foram um dos primeiros autores a trabalhar com eletrodo de disco rotatório, a fim de garantir condições hidrodinâmicas bem controladas para investigar reações controladas por difusão.

Após o trabalho de WIECKOWSKI *et al*. (1983a), em que espécies de CO_2 adsorvidas na superfície do ferro não foram identificadas, GRAY *et al.* (1989) fizeram uma releitura do mecanismo proposto por SCHMITT e ROTHMANN (1977a). Segundo GRAY *et al.*(1989), a etapa lenta é a reação homogênea de hidratação do dióxido de carbono dissolvido na solução e não do dióxido de carbono adsorvido na superfície. O mecanismo se manteve, mas com alteração da reação de hidratação do CO_2, como segue:

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{lenta} H_2CO_{3(aq)} \qquad \text{(II.35)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} + e^- \rightarrow H_{ads} + HCO_{3\,(aq)}^- \qquad \text{(II.36)}$$

$$2H_{ads} \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{ou} \quad H_{(aq)}^+ + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad \text{(II.37)}$$

A fim de corroborar o resultado experimental, os autores construíram um modelo quantitativo que, conforme o cálculo utilizado demonstrou consistência com os resultados experimentais de curva de polarização linear.

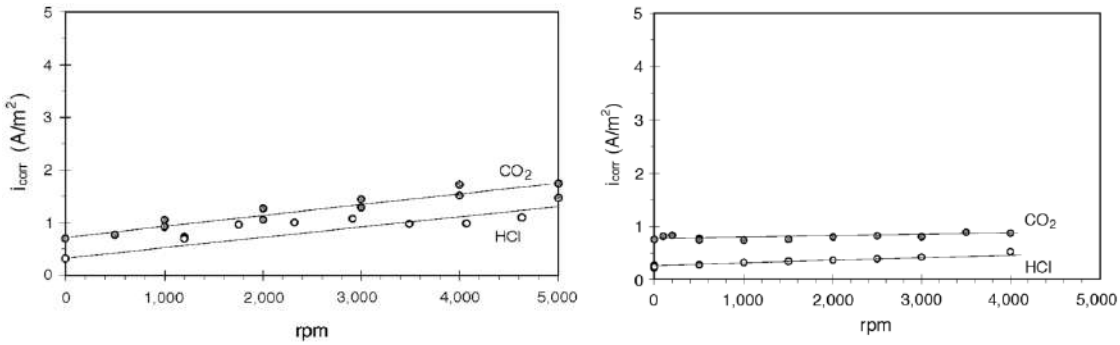
Em 1995, Nesic, Pots, Postlethwaite e Thevenot (NESIC *et al*., 1995), investigaram a origem da corrente limite em meios contendo CO_2. Os autores assumem que H^+e H_2CO_3 reduzem na superfície do aço e assim como SCHMITT e ROTHMANN (1977a) separam a corrente limite em duas componentes, uma relacionada à difusão de H^+ e outra relacionada a uma reação química proveniente do H_2CO_3. NESIC *et al*. (1995) observaram experimentalmente que a corrente limite relativa à reação química pode ser afetada pelo fluxo.

Em outro trabalho, Nesic, Postlethwaite e Olsen (NESIC *et al*., 1996a), com o objetivo de desenvolver um modelo para prever a corrosão do aço carbono em meios saturados com CO_2, estudaram as reações catódicas em solução de NaCl 1 % em pH 3 - 6 a fim de avaliar o efeito do dióxido de carbono. Os autores atribuíram à reação de redução direta do H_2CO_3 a diferença entre os valores de corrente limite para os meios saturado com CO_2 e de ácido forte para o mesmo valor de pH. No entanto, para NESIC *et al*. (1995), esta reação de redução deve ser considerada em meios contendo CO_2 apenas

em pH maior do que 5. Em pH 4, segundo os autores, para altas velocidades de rotação, a reação catódica dominante é a redução de H^+. Eles concluíram isso através do uso de resistência à polarização (Equação II.38), para ambos os meios, em que a taxa de corrosão (i_{corr} em A/m^2) foi determinada em função da velocidade de rotação do eletrodo (ω em rpm) (Figura 2.7). Os valores das constantes usadas para obter i_{corr} foram calculados através de um modelo em que os valores de B_a e B_c foram 16 mV e 20 mV respectivamente.

$$\left.\frac{1}{R_p}\right|_{E_{corr}} = i_{corr}(B_a + B_c) \qquad \text{(II.38)}$$

Segundo os autores, para pH 4 a diferença entre as taxas de corrosão em velocidades de rotação maiores foi pequena sugerindo que a redução de H_2CO_3 não teve uma grande contribuição. Diferentemente, em pH 5 os autores disseram que i_{corr} foi aumentada de duas ou três vezes devido a presença de CO_2. Contudo esta informação parece imprecisa em relação às curvas i_{corr} *vs* ω, onde a diferença entre as correntes de corrosão para os meios com e sem CO_2 em pH 4 (Figura 2.7A) e em pH 5 (Figura 2.7B) não é clara o suficiente para fazer tal afirmação.



A B

Figura 2.7: Efeito do CO_2 na i_{corr} com eletrodo ECR, p_{CO2} = 1 bar. A) pH 4 e B) pH 5. (Imagem de NESIC *et al*., 1996a)

Mecanismo eletroquímico e químico (processo de regeneração catalítica) envolvendo uma espécie carbônica na superfície do eletrodo

WIECKOWSKI *et al*. (1983a) estudaram o comportamento do ferro em solução neutra de NaCl 0,25 M e em solução ácida de NaCl 0,25 M na presença CO_2 e na ausência desse gás com adição de HCl para ajustar o pH em 3,85. Através do uso de técnica transiente (voltametria cíclica) os autores propuseram o seguinte mecanismo:

$$H_2CO_{3(aq)} + e^- \rightleftharpoons HCO^-_{3(aq)} + H_{ads} \quad \text{(II.39)}$$

$$HCO^-_{3(aq)} + e^- \rightleftharpoons CO^{2-}_{3(aq)} + H_{ads} \quad \text{(II.40)}$$

$$B + H_2O_{(l)} \longrightarrow A + OH^-_{(aq)} \quad \text{(II.41)}$$

$$2H_{ads} \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{ou} \quad H^+_{(aq)} + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \quad \text{(II.42)}$$

Em que B = HCO_3^- e A = H_2CO_3.

Os voltamogramas apresentaram um comportamento de processo de regeneração catalítica (BARD, 2001), o qual envolve a participação de uma espécie não eletroativa na reação química, neste caso a água, que exerce a função de promover a regeneração da espécie A. Esse processo é usado como argumento para explicar porque a relação linear i_L *vs* $\omega^{1/2}$ da formulação de Levich para o eletrodo de disco rotatório, não intercepta a origem no zero, anteriormente (SCHMITT e ROTHMANN, 1977a) interpretada como mecanismo de hidratação de CO_2 adsorvido na superfície do eletrodo.

Em outro trabalho, WIECKOWSKI *et al*. (1983b) faz uso do método chamado *radiotracer* no qual carbono radioativo é usado para investigar possíveis processos de adsorção de espécies carbônicas (HCO_3^- e H_2CO_3) na superfície de ferro, mantendo as condições experimentais do artigo citado anteriormente. Os resultados mostraram que, dependendo do potencial, moléculas de ácido carbônico adsorvem fracamente apenas sobre camada de ferro oxidada. Espécies contendo ^{14}C não foram detectadas na superfície do ferro livre ou estão abaixo do limite de detecção. Dessa forma, os autores concluíram que seu mecanismo (Equações II.39 – II.42) é válido apenas para quando se tem a

superfície do eletrodo de ferro livre, ou seja, sem produto de corrosão. Na presença de produto de corrosão os resultados experimentais reafirmam o mecanismo de DE WAARD e MILLIAMS (1975). A adsorção de CO_2 proposta por SCHMITT e ROTHMANN (1977a) (Equação II.32) parece improvável, uma vez que, não foi detectado nem na superfície do ferro livre nem na camada de oxidação.

Mecanismo efeito tampão

O CO_2 tem um papel fundamental na formação do tampão $H_2CO_3/\ HCO_3^-$ que é produzido através das reações de equilíbrio entre este gás e a água (Equações II.43 e II.44). A ionização do ácido carbônico atua como fonte de íons H^+, que possui um papel importante na renovação deste íon, que é consumido na reação catódica através da reação de evolução de hidrogênio. Este é o princípio que explica o mecanismo do efeito tampão.

Segundo LINTER e BURSTEIN (1999), o efeito tampão pode explicar o aumento da corrente catódica observado nas soluções contendo CO_2 dissolvido comparado a soluções de ácido forte para um mesmo pH. Nos meios contendo dióxido de carbono, a redução de espécies carbônicas foi considerada improvável. O cálculo do potencial de equilíbrio usando o potencial químico de Pourbaix para a reação de redução de H_2CO_3 em pH 4 foi E^0 = -0,622V *vs* ECS comparado a E^0 = -0,481V *vs* ECS para a reação de redução do H^+ (Eq. 45) em pH 4, indicando termodinamicamente que no mínimo a reação de redução de ácido carbônico é mais difícil de ocorrer. Isso porque a corrente de troca (i_0) para a redução H_2CO_3 teria que ser muito maior do que para as reações de redução de H^+ e de H_2O. Essa foi uma das explicações dadas pelos autores e que os levaram a sugerir o seguinte mecanismo que resume o efeito do CO_2 no comportamento catódico:

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)} \qquad \text{(II.43)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons HCO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \qquad \text{(II.44)}$$

$$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad \text{(II.45)}$$

LINTER e BURSTEIN (1999) de maneira qualitativa concluíram em seu trabalho que as soluções com características tampão contendo CO_2 dissolvido podem explicar

plenamente o aumento das correntes catódicas medidas em aço neste tipo de meio aquoso em comparação com aqueles medidos em soluções de ácidos fortes com mesmo pH. Os autores mostraram que em soluções tamponadas, a corrente limite devido à redução de H^+ depende tanto do pH como da concentração do agente tamponante.

Mais recentemente, em 2008, de forma a verificar o trabalho de LINTER e BURSTEIN (1999), REMITA *et al*. (2008) investigaram quantitativamente a real contribuição do efeito tampão gerado pelo sistema $H_2O - CO_2$ na corrente catódica global. O comportamento catódico no aço foi estudado através de modelos físicos (método do elemento finito) que levaram em consideração as duas reações de ionização (Equações II.46 e II.47) e também foi estudado através de resultados experimentais de polarização catódica usando condições hidrodinâmicas bem definidas.

$$H_2CO_{3(aq)} \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HCO_{3\,(aq)}^{-} + H_{(aq)}^{+} \qquad \text{(II.46)}$$

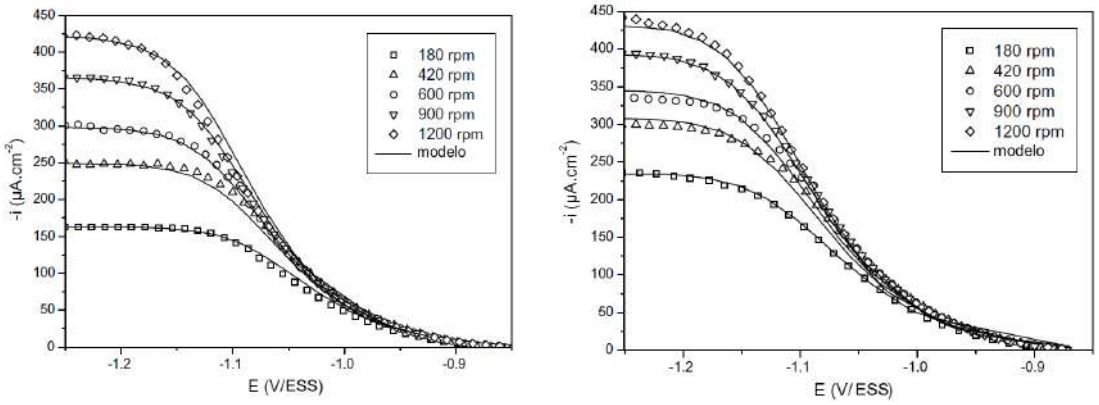
$$HCO_{3\,(aq)}^{-} \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} CO_{3(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^{+} \qquad \text{(II.47)}$$

Os autores conduziram os experimentos usando K_2SO_4 como eletrólito suporte em soluções saturadas com CO_2 em pH 3,95 ou desaeradas com N_2 acrescidas de H_2SO_4 para ajustar o pH em 3,85. Na curva de polarização, como já observado por outros autores (SCHMITT e ROTHMANN, 1977a; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999), na faixa de potencial em que a velocidade da reação é controlada por transporte de massa, a corrente limite para a solução saturada com CO_2 foi maior. O aumento da corrente catódica está diretamente relacionado à presença de dióxido de carbono.

A avaliação da corrente limite (determinada nos patamares obtidos para várias velocidades de rotação) versus a raiz quadrada da taxa de rotação do eletrodo para a solução ácida sem CO_2 (purgada apenas com N_2) mostrou uma linha reta passando pela origem em boa concordância com a curva teórica predita por Levich. Diferentemente, para a solução contendo CO_2, a curva obtida através dos resultados experimentais não passou pela origem e REMITA *et al*. (2008) observaram um comportamento não linear da curva. Ainda nesta solução, duas curvas i_L *vs* $\omega^{1/2}$ obtidas em potenciais diferentes

foram construídas. Essas curvas mostraram que a corrente limite depende da velocidade de rotação do eletrodo e não depende do potencial, evidenciando que o efeito do CO_2 nesta faixa de potencial não é de natureza cinética, ou seja, não é controlada por ativação.

A fim de esclarecer se o efeito tampão é o responsável pelo aumento da corrente catódica, os autores usaram um modelo que pudesse simular as curvas de polarização catódica, e compararam com as mesmas curvas determinadas experimentalmente. Para os dois modelos, relacionados às soluções com e sem CO_2, apenas a reação catódica de redução do H^+ foi considerada nos cálculos. Os resultados simulados apresentaram excelente concordância com os experimentais, nos quais, a uma mesma velocidade de rotação, a corrente limite para os meios contendo CO_2 foi maior. (Figuras 2.8A e 2.8B).



A B

Figura 2.8: Curva de polarização catódica construída a partir de dados experimentais e simulados. A) Em meio purgado com N_2 e B) Em meio saturado com CO_2. (Imagem adaptada de REMITA *et al*. 2008)

Ensaios de pH local também foram realizados. Neste experimento o pH interfacial foi registrado durante a polarização catódica. Em presença de CO_2 o efeito tampão levou a uma diminuição no pH interfacial em comparação à solução desaerada com nitrogênio. Esse experimento mostrou que o aumento da corrente catódica na presença de dióxido de carbono está relacionado à um decréscimo do pH interfacial. Isso corrobora o fato de que a reação de redução direta de H_2CO_3 não integra o mecanismo catódico, uma vez que, caso ela fosse possível, o pH interfacial aumentaria devido à formação de íon bicarbonato (Equação II.40). Nesta reação, íons H^+ também são produzidos, mas são logo consumidos na reação catódica na superfície do aço.

Em 2014, um trabalho assinado por Tran, Brown, Nesic e Tribollet (TRAN *et al.*, 2013) investigou o mecanismo eletroquímico para a corrosão por ácido acético no aço carbono. O ácido acético (HA), como considerado pelos autores, pode ser comparado ao ácido carbônico presente em meios aquosos contendo CO_2 dissolvido, já que, ambos são ácidos fracos que ionizam apenas parcialmente produzindo íons H^+. Assim como o CO_2, o HAc aumenta a taxa de corrosão do aço carbono devido ao fato de acelerar a taxa de reação catódica. Na literatura, a mesma discussão acerca dos mecanismos de redução direta e do efeito tampão ocorre para os meios contendo ácido acético. Este artigo buscou descobrir qual dos dois mecanismos é o correto; a redução direta de ácido acético na superfície do metal ou um simples efeito tampão responsável por aumentar a reserva de íons hidrogênio na solução. O entendimento do mecanismo catódico para o ácido acético foi usado posteriormente como um ponto de partida de uma análise similar a ser aplicada no estudo da corrosão pelo CO_2 no qual os experimentos são mais complexos.

Ensaios de polarização catódica foram realizados em aço inox SS304, em solução de NaCl 3% saturada com N_2variando a concentração de HAc de 0 ppm a 1000 ppm em pH 2, 3 e 4 (O pH foi ajustado com HCl ou NaOH). O objetivo deste trabalho foi medir a corrente de transferência de carga como função da concentração do ácido acético. Se o papel do HAc for simplesmente prover íons hidrogênio via dissociação, a corrente de transferência de carga não deve ser afetada com a variação da concentração de ácido acético. No entanto, se além da redução de H^+, HAc for reduzido diretamente na superfície do aço, a corrente de transferência de carga deve aumentar com o aumento da concentração de HAc. Os autores usaram o aço inox SS304 porque ele apresenta o ramo catódico idêntico ao do aço X65, e pelo fato de ser um aço inox, permite que a corrente de transferência de carga gerada pela redução de íons H^+, seja estudada sem a interferência da reação de dissolução anódica do ferro. Os resultados corroboraram o mecanismo do efeito tampão, mostrando que o ácido acético não influenciou a corrente catódica de transferência de carga. Os autores também mostraram que a corrente de transferência de carga é função apenas do pH, aumentando com a redução do pH.

A corrente limite surge da difusão do HAc para a superfície do metal e possui valores maiores do que meios que não o contêm devido a sua habilidade de prover mais íons hidrogênio que são consumidos na superfície do metal. A corrente limite é função do pH e da concentração do ácido acético.

Após esse trabalho, uma abordagem muito similar foi usada por Tran, Brown e Nesic (TRAN *et al.*, 2015) com a finalidade de determinar se o mecanismo correto da

reação catódica na corrosão pelo CO_2 é o da redução direta ou do efeito tampão. Neste trabalho o ácido fraco estudado não é mais o ácido acético, mas o ácido carbônico. No entanto, a ideia usada é a mesma: avaliar se a corrente de transferência de carga é ou não afetada pelo aumento na pressão parcial de CO_2. Se além da redução de H^+, o H_2CO_3 for reduzido na superfície do aço, a corrente de transferência de carga deve aumentar com o aumento da pressão parcial de CO_2 e o mecanismo de redução direta deve ser considerado. Para avaliar estas hipóteses, ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em aço inox UNS S30400, em solução de NaCl 3% saturada com N_2ou CO_2, variando a pressão parcial de CO_2 de 1 bar a 10 bar em pH 4 e 5 (O pH foi ajustado com HCl ou NaOH). Os resultados apontaram para o mecanismo do efeito tampão, já que o aumento na pressão parcial de CO_2 não afetou a corrente de transferência de carga. Os autores se reportam ao mecanismo do efeito tampão como o mecanismo dominante, em que a principal reação catódica é a redução de íons H^+, uma vez que, não foi possível detectar o mecanismo da redução direta.

A corrente limite, no entanto, aumenta com o aumento da pressão parcial de CO_2 devido à reação de ionização do ácido carbônico, capaz de fornecer constantemente íons hidrogênio que são consumidos na superfície do metal. A corrente limite é função do pH e da pressão parcial de CO_2.

A Tabela 2.3 apresenta um resumo dos ensaios de corrosão que compreende ensaios de perda de massa, ensaios eletroquímicos (estacionário e não estacionário) e ensaios de pH interfacial apresentados nos trabalhos dos autores citados nesta sucinta revisão sobre o mecanismo catódico. Inclui também os parâmetros experimentais que foram usados pelos mesmos.

Tabela 2.3: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo catódico em meios contendo CO_2.

Referência	Técnicas	Eletrodos	Parâmetros do ensaio	Meio corrosivo
C. De Waard e D. E. Milliams (1975)	PM (7 dias) | PL (ν = 1 mV/s | E = - 1,0 a - 0,3 V *vs* EPH)	CCTE (ET = aço carbono X-52; ER = ECS; CE = Pt)	p_{CO2} = 0,21-2 bar, T = 5,5-80°C, SA (v = 1 m/s), pH = 2-5.	NaCl 0,17 M + CO_2 e NaCl 0,17 M + HCl
G. Schmitt e B. Rothmann (1977) - Parte I	PL (E = - 1,1 a - 0,4 V *vs* EPH)	CCTE (ET = EDR de aço No. 1.1623 e EDR de Pt; ER = ECS; CE = Pt)	p = atmosférica, [CO_2] = 3 - 27 mmol/L, T = (25 ± 0,1)°C, SA (f = 4 - 500 rpm), pH = 4,2	Na_2SO_4 0,5 M + CO_2,
A. Wieckowski, E. Ghali (1983)	VC (ν = 20 mV/s | E = - 1,1 a - 0,5 V *vs* EPH)	CCTE (ET= Eletrodo estático e EDR de Ferro 99,8% pureza; ER= EPH; CE=Pt)	p = atmosférica, T = ambiente, SA (f = 40 Hz), pH = 3,85 e 7. Desaerado com Argônio	NaCl 0,25 M + CO_2 , NaCl 0,25 M (+ HCl para ajustar o pH) e NaCl 0,25 M (meio neutro)
L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danish, P.R. Tremaine (1989)	PL (ν = 1 mV/s | E = ± 0,25 V em relação ao E_{ocp} ≈ E = - 0,8 a - 0,2 V *vs* EPH)	CCTE (ET= Eletrodo estático e EDR de aço carbono API MN-80; ER= ECS; CE=Pt)	p = 0 - 13,5 bar, T = 25 e 100 °C, SA (f =150 - 3000 rpm), pH = 4. Desaerado com N_2, CO_2 ou mistura N_2/CO_2	NaCl 0,15 M + CO_2, NaCl 0,15 M + N_2/CO_2 e NaCl 0,15 M + N_2 (+ HCl ou NaOH para ajustar o pH)
S. Nesic, B.F.M. Pots, J. Postlethwaite and N. Thevenot (1995)	PL (ν = 0,1 - 0,2 mV/s |E = -600 a +200 mV em relação ao E_{ocp} ≈ E = - 1,0 a -0,3 V *vs* EPH)	CCTE (ET= ECR de aço carbono St52; ER= Ag/AgCl; CE= Pt)	p = 1 bar de CO_2 ou N_2, T = 22°C, SA (f = 0 - 10000 rpm), pH = 4, [Fe^{2+}] = < 1ppm, [O_2] = < 20 ppb. Desaerado com CO_2 ou N_2	NaCl 0,17 M + CO_2 (+ $NaHCO_3$ para ajustar o pH) e NaCl 0,17 M (+ HCl para ajustar o pH)

PM = perda de massa; PL = polarização linear; ν = velocidade de varredura; EPH = eletrodo padrão de hidrogênio; ECS = eletrodo de calomelano saturado; ESS = eletrodo padrão de sulfato (ou eletrodo de sulfato mercuroso), CCTE = célula convencional de três eletrodos; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo; EDR = eletrodo de disco rotatório; ECR = eletrodo de cilindro rotetório; E_{ocp} = potencial de circuito aberto; VC = voltametria cíclica; p = pressão; p_{CO2} = pressão parcial de CO_2; T = temperatura; SA = sistema de agitação; f = frequência, v = velocidade linear.

(Cont.) Tabela 2.3: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo catódico em meios contendo CO_2.

Referência	Técnicas	Eletrodos	Parâmetros do ensaio	Meio corrosivo
S. Nesic, J. Postlethwaite and S. Olsen (1996a)	PL (ν = 0,1 - 0,2 mV/s |E = -600 a +200 mV em relação ao E_{oc} ≈ E = - 1,0 a -0,2 V *vs* EPH)	CCTE (ET = ECR de aço carbono St52 e X65; ER = Ag/AgCl; CE = Pt)	p = 1 bar de CO_2 ou N_2, T= 20-80°C, SA (f = 0 - 5000 rpm), pH= 3 - 6, $[Fe^{2+}]$ = < 1 ppm, $[O_2]$ = < 20 ppb	NaCl 0,17 M + CO_2 (+ $NaHCO_3$ para ajustar o pH) e NaCl 0,17 M (+ HCl para ajustar o pH)
B.R. Linter, G.T. Burstein (1999)	PL (ν = 1 mV/s |E = - 1,5 a 0 V *vs* EPH)	CCTE (ET= Eletrodo estático e EDR de aço 0,5% e 13% Cr; ER= ECS; CE=Pt)	p = atmosférica, T = (19 ± 3) °C, SA (f = 0- 83 Hz), pH = 4 e 3,4 - 3,7, $[O_2]$ = < 5 ppb Desaerado com Argônio	NaCl 0,5M + CO_2, Na_2SO_4 0,5M + CO_2 todos com tampão biftalato de potássio + NaOH para ajustar o pH
E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Viver, F. Ropital, J. Kittel (2008)	PL (ν = 1 mV/s |E = -1,25 a -0,85 V vs ESS), pH interfacial acoplado à PL (ν = 1 mV/s | E = - 0,9 a - 0,21V *vs* EPH)	Para PL: CCTE (ET= EDR de aço C35; ER= ESS; CE=Pt) | Para pH local: CCTE (ET= eletrodo estático de aço C35; ER= ESS; CE=Pt)	p = atmosférica, T = (25 ± 1) °C, SA (f = 180 - 1200 rpm), pH = 3,95 ± 0,10. Desaerado com CO_2 ou N_2	K_2SO_4 0,01M + CO_2 e K_2SO_4 0,01M + N_2 (+ H_2SO_4 para ajustar o pH)
T. Tran, B. Brown, S. Nesic (2015)	PL (ν = 0,2 mV/s |E = -1 a -0,3 V vs EPH)	Para PL: CCTE (ET= ECR de aço inox UNS S30400; ER= Ag/AgCl; CE=Pt)	p = 1 e 10 bar de CO_2, T = 25 e 80 °C, SA (f = 800 - 1000 rpm), pH = 4 e 5. Desaerado com CO_2 ou N_2	NaCl 0,5 M + CO_2 ou NaCl 0,5 M + N_2 (+ $NaHCO_3$ ou HCl para ajustar o pH)

PM = perda de massa; PL = polarização linear; ν = velocidade de varredura; EPH = eletrodo padrão de hidrogênio; ECS = eletrodo de calomelano saturado; ESS = eletrodo padrão de sulfato (ou eletrodo de sulfato mercuroso), CCTE = célula convencional de três eletrodos; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo; EDR = eletrodo de disco rotatório; ECR = eletrodo de cilindro rotetório; E_{ocp} = potencial de circuito aberto; VC = voltametria cíclica; p = pressão; p_{CO2} = pressão parcial de CO_2; T = temperatura; SA = sistema de agitação; f = frequência, v = velocidade linear.

2.3.1.3 - Conclusão

Esta revisão da literatura sobre as reações catódicas envolvidas na corrosão pelo CO_2 permite concluir que mesmo após um longo período de estudo, a corrosão do aço neste meio é ainda pouco compreendida de um ponto de vista fundamental. É evidente que o dióxido de carbono contribui no processo de corrosão, mas as explicações são muito divergentes o que torna o entendimento mais difícil e mantém a questão sobre debate.

Muitas das propostas levantadas a fim de explicar resultados experimentais não apresentam fundamentação teórica sólida, e isso faz com que as dúvidas perdurem. A forma insipiente com que os autores propõem reações sem evidências de sua existência surpreende o leitor.

Outra questão que permanece sem uma explicação concreta para os sistemas contendo CO_2, diz respeito à Equação de Levich (Equação II.48) para uma superfície livre, no qual para um sistema em que o controle cinético é por transporte de massa, o gráfico das correntes que correspondem aos patamares obtidos para várias velocidades de rotação (i_L) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação ($\omega^{1/2}$) deve ser linear e passar pela origem. Contudo isso não foi relatado para meios contendo CO_2 e uma corrente residual determinada no intercepto com o eixo das ordenadas foi observada e se mostrou independente da difusão. As propostas que surgiram para explicar isso são completamente divergentes e um tanto inventivas. Quando a sobretensão de concentração é o que controla a cinética eletroquímica, o uso apenas de técnicas estacionárias pode ser difícil devido à complexidade dos processos.

$$i_{L(H^+)} = 0{,}62FC_{H^+}D_{H^+}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad \text{(II.48)}$$

Os trabalhos mais recentes mostraram resultados que corroboram o mecanismo do efeito tampão, em que a única reação catódica é a reação de redução de íons H^+. No entanto, mesmo após trabalhos como os de REMITA *et al*. (2008) e TRAN *et al*. (2015), uma parte de comunidade científica ainda apresenta uma resistência em aceitar que essa seria a única reação catódica em meios contendo CO_2 (KAHYARIAN *et al.*, 2016). Isso denota que as respostas para este impasse ainda não são totalmente claras. Além disso, com efeito prático, a reação eletroquímica de redução do ácido carbônico tem sido usada

nos modelos matemáticos de predição de corrosão em meios contendo CO_2 (ANDERKO E YOUNG, 1999), mesmo havendo uma forte corrente da não ocorrência dessa reação.

2.3.2 - Processos anódicos na interface aço-solução em meio ácido

A dissolução de ferro em meio ácido foi extensivamente investigada na literatura. (HEUSLER, 1958; BONHOEFFER e JENA, 1951; BOCKRIS *et al*., 1961; GEANA *et al*., 1973; GEANA *et al*., 1974; EL MILIGY *et al*., 1975; EPELBOIN e KEDDAM, 1970; BECHET *et al*., 1977; KEDDAM *et al*., 1981a; KEDDAM *et al*., 1981b; BARCIA e MATTOS, 1990). Por muito tempo considerou-se que este mecanismo anódico era o mesmo para meios ácidos contendo dióxido de carbono. No entanto trabalhos publicados na década de 90 observaram diferenças nos resultados de polarização entre esses dois meios (NESIC *et al*., 1996a; NESIC *et al*., 1996b e LINTER e BURSTEIN, 1999).

Para meios aquosos saturados com CO_2, poucos estudos foram conduzidos com os critérios necessários. Além do mais, apenas técnicas estacionárias foram utilizadas na investigação do mecanismo de dissolução do ferro em meios contendo CO_2 e curvas estacionárias permitem apenas o acesso às velocidades dos processos mais lentos em uma reação e só com esta técnica o mecanismo provavelmente não estará completo.

Nesse contexto uma breve revisão acerca dos principais mecanismos de dissolução anódica do ferro em meio ácido e em meio contendo CO_2 será apresentada a seguir.

2.3.2.1 - Dissolução anódica do ferro em meio ácido

A dissolução de ferro em soluções ácidas foi primeiramente interpretada por mecanismos mais elementares com a formação de íons metálicos como representado pela Equação II.49 e II.50.

$$Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{+}_{(aq)} + e^{-}$$
$$Fe^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + e^{-} \qquad \text{(II.49)}$$

Ou

$$Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad \text{(II.50)}$$

Esse mecanismo foi aceito até que trabalhos experimentais mostraram que a velocidade de deposição ou dissolução do ferro é função do pH (KABANOV *et al*., 1947). Após este fato, o primeiro mecanismo reacional de dissolução do ferro em meio ácido em que espécies intermediárias foram introduzidas foi em 1951 em um trabalho de BONHOEFFER e JENA (1951).

Assim como BONHOEFFER e JENA (1951), HEUSLER (1958) considerou que a formação de Fe^{2+} em solução era precedida pela formação de $(FeOH)_{ads}$. O mecanismo proposto por HEUSLER (1958) acontece em duas etapas (Equações II.51-1 e II.51-2).

<u>Mecanismo I</u>

$$Fe_{(s)} + OH^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e^{-} \qquad \text{(II.51-1)}$$

$$Fe_{(s)} + (FeOH)_{ads} + OH^{-}_{(aq)} \longrightarrow (FeOH)_{ads} + FeOH^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad \text{(II.51-2)}$$

A etapa II.51-2 é uma reação auto-catalítica, em que $(FeOH)_{ads}$ não é gerado nem consumido, simplesmente permanece durante a reação e acelera a dissolução do ferro. Esse mecanismo foi proposto a fim de explicar os resultados experimentais da curva de polarização anódica em que a inclinação de Tafel determinada foi de 30 mV e a ordem da reação relativa à concentração de OH^{-} dois.

Três anos mais tarde, BOCKRIS *et al*. (1961) assim como HEUSLER (1958) fizeram ensaios de polarização anódica, no entanto diferentes valores foram determinados para o coeficiente angular e para a ordem de reação. A inclinação de Tafel foi igual a 40 mV, e ordem da reação um. Os autores analisaram vários mecanismos que havia sido proposto até aquele momento e com um coeficiente de transferência igual a 0,5 sugeriram o seguinte modelo reacional:

Mecanismo II

$$Fe_{(s)} + OH^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e^{-} \qquad \text{(II.52-1)}$$

$$(FeOH)_{ads} \xrightarrow{lenta} FeOH^{+}_{(aq)} + e^{-} \qquad \text{(II.52-2)}$$

$$FeOH^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \qquad \text{(II.52-3)}$$

Outros trabalhos foram realizados com o objetivo de verificar esses dois mecanismos e o modelo de BOCKRIS *et al*. (1961) foi o mais aceito. Muitos concluíram a favor do mecanismo II em função de terem observado o mesmo valor para a inclinação de Tafel. Embora a literatura tenha discutido e analisado amplamente esses dois mecanismos, essa discussão não parece ter muito sentido, uma vez que, decidir qual é o mecanismo correto apenas com dados estacionários e comparando valores de coeficientes angulares tão próximos é no mínimo infundado.

Ainda com base apenas em dados estacionários, Geana, El Miligy e Lorenz (GEANA *et al*. 1973; GEANA *et al*. 1974) estudaram a dissolução de ferro em Na_2SO_4 acidificado com H_2SO_4 (pH variando de 3,5 - 5) na faixa entre a região ativa e passiva do metal. Devido ao fato dos resultados da curva de polarização terem apresentado dois máximos de corrente, os autores propuseram que o mecanismo para a dissolução de ferro era constituído por duas etapas paralelas. O primeiro máximo de corrente correspondendo ao mecanismo descrito por BOCKRIS *et al*. (1961) e o segundo relacionado ao começo da passivação do eletrodo. Complementando com um trabalho teórico, em 1975 os referidos autores tentaram dar um tratamento quantitativo aos seus resultados experimentais (EL MILIGY *et al*., 1975). Testando diversos mecanismos para simular as curvas de polarização e com base nas hipóteses que incluem considerar que a adsorção segue uma isoterma de Langmuir e que os coeficientes de simetria (α) são iguais a 0,5, o modelo de reação que considera dois caminhos de dissolução e a formação de uma espécie trivalente foi sugerido e pode ser representado esquematicamente pelo mecanismo III:

Mecanismo III

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & & & Fe(II)_{sol} & & \\
 & & & K_2 \nearrow & & & \\
 & & & & \uparrow K_4 & & \\
Fe & \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} & Fe(I)_{ads} & \underset{K_{-3}}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} & Fe(II)_{ads} & \underset{K_{-5}}{\overset{K_5}{\rightleftharpoons}} & Fe(III)_{ads}
\end{array}
$$

Em que:

$\mathrm{Fe(I)_{ads}} = \mathrm{(FeOH)_{ads}}$

$\mathrm{Fe(II)_{ads}} = \mathrm{[Fe(OH)_2]_{ads}}$

$\mathrm{Fe(II)_{sol}} = \mathrm{FeOH^+}$

$\mathrm{Fe(III)_{ads}} = \mathrm{Fe_s[Fe(OH)_3]_{fase\ óxido}}$

Neste mecanismo os autores consideraram a participação de ânions diferentes do $\mathrm{OH^-}$ no intermediário $\mathrm{[Fe(OH)_2]_{ads}}$.

É inegável que o uso de técnicas estacionárias contribui no estudo dos mecanismos, entretanto é uma tarefa quase impossível escolher um mecanismo reacional sem o uso das técnicas transientes. Outro fator relevante é que as hipóteses que são assumidas como corretas devem ser usadas com cuidado. Os coeficientes de transferência, por exemplo, podem assumir valores entre zero e um, e não há fundamento para considerá-los iguais a 0,5.

O mecanismo reacional para a dissolução de ferro em meio ácido ($\mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{H_2SO_4}$ pH 0 e pH 2,6) considerando a influência de ânions sulfato foi proposto por BECHET *et al*. (1977). Os autores fizeram o uso de uma técnica transiente; a impedância eletroquímica, uma importante ferramenta usada na investigação do mecanismo de dissolução do ferro. Nos diagramas de impedância, além do arco capacitivo formado em altas frequências relacionado à dupla camada elétrica, dois arcos em menores frequências apresentaram comportamento indutivo e foram interpretados como sendo relacionados a dois intermediários. Este mecanismo está descrito a seguir:

Mecanismo IV

$$
\begin{array}{ccccc}
 & K_1 & & K_3 & \\
Fe & \rightarrow & Fe(I)_{ads} & \underset{K_{-3}}{\rightleftharpoons} & Fe^*(I)_{ads} \\
 & & K_2 \downarrow & \swarrow K_4 & \\
 & & Fe(II)_{sol} & &
\end{array}
$$

De acordo com os dados experimentais, os autores relataram que a reação K_4 sofre a influência dos ânions HSO_4^- e SO_4^{2-}.

Medidas de impedância conduzidas por EPELBOIN e KEDDAM (1970) já mostravam um arco indutivo em baixa frequência relatado como relaxação da fração recoberta por $(FeOH)_{ads}$. A observação de BECHET *et al*. (1977) deste segundo arco indutivo em mais baixas frequências foi possível devido a melhorias nos recursos experimentais.

O contínuo avanço no desenvolvimento da técnica de impedância eletroquímica permitiu uma melhor investigação do mecanismo de dissolução anódica do ferro. Assim, Keddam, Mattos e Takenouti (KEDDAM *et al*., 1981a; KEDDAM *et al*., 1981b) mediram a impedância do ferro em solução de Na_2SO_4 em uma grande faixa de pH (0-5) e em extensão maior de frequência do que as apresentadas pelos trabalhos anteriores (10^5 – 10^{-3} Hz), o que permitiu estudar de forma mais completa os fenômenos na interface eletrodo/solução. As medidas de impedância foram realizadas em diferentes potencias, evidenciados na curva de polarização por pontos nomeados por letras de A a K (Figuras 2.9, 2.10, 2.11, 2.12).

A presença de três constantes de tempo além do arco capacitivo em altas frequências atribuído à dupla camada elétrica foi observada nos diagramas de impedância antes do processo de passivação, o que sugeriu um mecanismo de dissolução do ferro com três intermediários. O mecanismo V, baseado nos resultados experimentais (Figuras 2.9, 2.10, 2.11, 2.12) e na análise de diversos esquemas possíveis de reação foi proposto pelos autores. Este mecanismo revela três diferentes caminhos de dissolução do ferro.

Mecanismo V

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & Fe^{*}(I)_{ads} & & \\
 & & K_3 \rightleftarrows K_{-3} & \searrow K_4 & \\
Fe & \xrightarrow{K_1} & Fe(I)_{ads} & \xrightarrow{K_2} & Fe(II)_{sol} \\
 & & K_{-5} \rightleftarrows K_5 & & \uparrow K_6 \\
 & & & & Fe^{*}(II)_{ads} \\
 & & & & K_{-7} \rightleftarrows K_7 \\
 & & & & Fe(II)_{ads}
\end{array}
$$

Em que a etapa K_4 é descrita como:

$$Fe^{*}(I)_{ads} + Fe_{(s)} \xrightarrow{K_4} Fe^{*}(I)_{ads} + Fe(II)_{sol} + 2e^{-}$$

E a etapa K_6:

$$Fe^{*}(II)_{ads} + Fe_{(s)} \xrightarrow{K_6} Fe^{*}(II)_{ads} + Fe(II)_{sol} + 2e^{-}$$

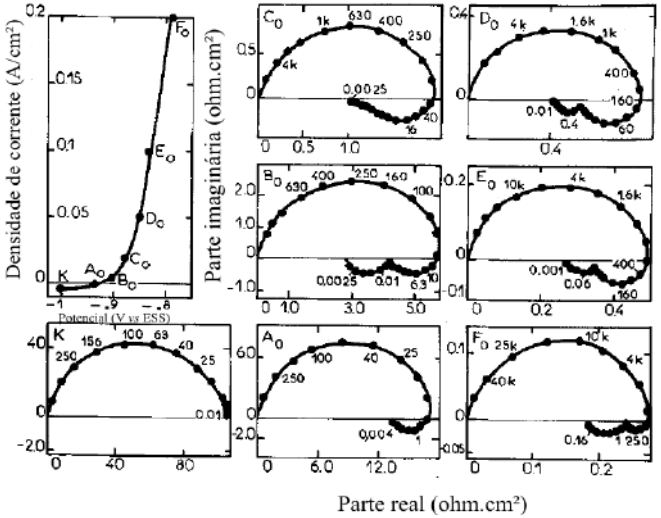


Figura 2.9: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 0.

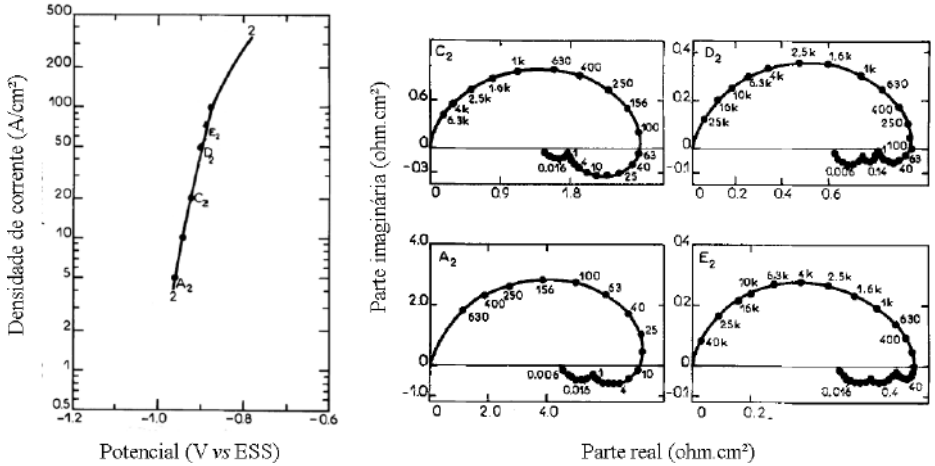


Figura 2.10: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 2.

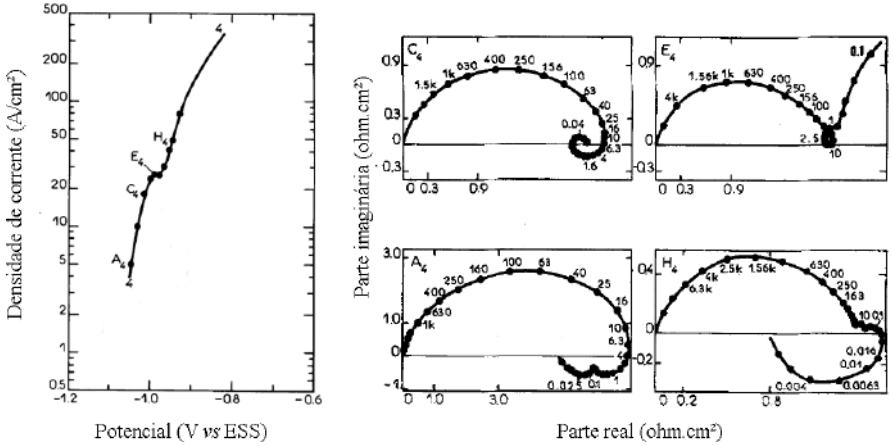


Figura 2.11: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 4.

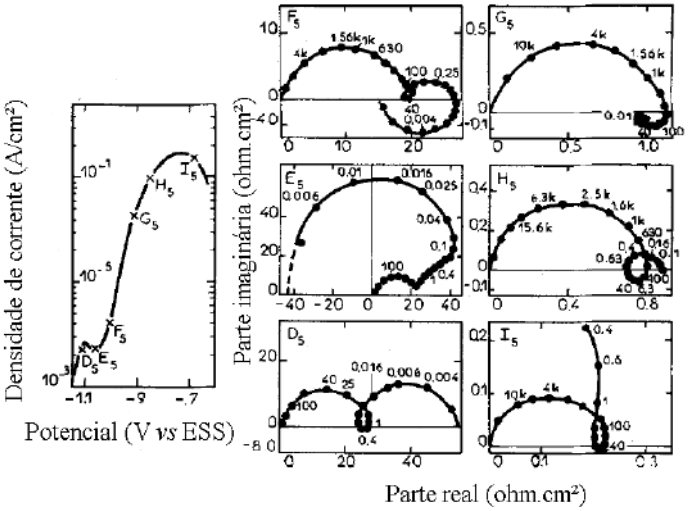


Figura 2.12: Impedância medida nos pontos marcados na curva de polarização em pH 5.

Imagens adaptadas de KEDDAM *et al.*, (1981a)

A interpretação dos resultados experimentais feita pelos autores, fundamental na proposição do mecanismo V é apresentada a seguir.

Em pH zero (Figura 2.9), o diagrama K medido em potencial levemente catódico (0,06V abaixo do E_{ocp}) mostrou apenas um arco capacitivo, que significa que provavelmente toda a superfície do ferro está recoberta por hidrogênio adsorvido e que a relaxação inerente a este recobrimento não pode ser vista na impedância. (EPELBOIN *et al*., 1971). No potencial de circuito aberto (E_{ocp}) há apenas um arco indutivo, e a razão para isso é que o hidrogênio ainda está recobrindo uma grande área da superfície. A dessorção de hidrogênio ocorre em potenciais mais anódicos que o E_{ocp} e esse processo pode ser visto nos diagramas B_0 e C_0. Em potenciais maiores (D_0, E_0 e F_0) dois arcos indutivos relativos ao processo de dissolução do ferro anteriormente relatado por BECHET *et al*. (1977) foram observados.

Na Figura 2.10, para pH = 2, em potenciais mais anódicos (D_2 e E_2), três arcos indutivos relacionados a três intermediários foram observados. Segundo os autores, nenhum destes arcos surgiu devido ao processo de adsorção-dessorção de hidrogênio, ou seja, todos estão relacionados ao processo de dissolução do ferro.

Em pH 4 (Figura 2.11), na curva de polarização um ombro foi observado, diferentemente das curvas em pH 0 e 2. Nos diagramas de impedância a transformação do arco indutivo de mais baixa frequência (diagrama A_4) em capacitivo (diagrama C_4) pode ser vista em densidades de corrente inferiores ao ombro da curva. No diagrama H_4, para uma faixa de potencial mais anódico, três constantes de tempo além do arco capacitivo em altas frequências atribuído à dupla camada elétrica foram observadas. Duas de natureza capacitiva e uma indutiva. O arco indutivo em mais baixa frequência no diagrama H_4 era capacitivo no diagrama E_4.

Os diagramas de impedância para as soluções em pH 5 são mostrados na Figura 2.12. O diagrama D_5 é conduzido em região de dissolução ativa. O arco capacitivo em mais baixa frequência está relacionado com o processo chamado pré-passivação como pode ser acompanhado no diagrama E_5. Segundo os autores o resultado em pH 5 confirma que o ombro observado em pH 4 está relacionado com o processo de pré-passivação, uma vez que, em E_4, o arco capacitivo em baixa frequência é comparável ao arco capacitivo observado em E_5, onde este evolui para uma resistência à polarização negativa. O diagrama F_5, medido em um ponto específico da curva de polarização na região chamada de dissolução pré-passiva, é muito semelhante ao diagrama H_4. Em potenciais ainda mais anódicos, próximo do segundo máximo na curva de polarização, duas constantes de

tempo podem ser observadas além do arco capacitivo da dupla camada elétrica. Um destes arcos, de natureza capacitiva, associado ao processo de passivação como pode ser visto nos diagramas H_5 e I_5.

Além de toda essa interpretação os autores ainda fizeram uma interpretação quantitativa através de simulação computacional com base no modelo reacional proposto (KEDDAM *et al*., 1981b). O resultado mostrou que todos os intermediários do mecanismo V tem participação de H_2O, entretanto a influência de HSO_4^- e SO_4^{2-} não foi considerada, já que, a concentração dessas espécies não foi variada.

No processo de evolução na investigação dos possíveis mecanismos da dissolução do ferro, uma lacuna na literatura que diz respeito ao papel dos ânions foi preenchida por BARCIA e MATTOS (1990). Neste trabalho os autores avaliaram através de medidas de impedância eletroquímica a influência dos ânions cloreto e sulfato no processo de dissolução do ferro. Este estudo foi conduzido em solução de Na_2SO_4 (1M) com adição de quantidades variadas de H_2SO_4 (1M) a fim de se obter valores de pH entre 0 e 4 e em solução de KCl (1M) acidificadas através da adição de HCl (1M) para a mesma faixa de pH. O efeito dos ânions foi investigado acrescentando quantidades específicas de sulfato à solução de KCl e de cloreto à solução de Na_2SO_4. As medidas de impedância foram conduzidas em diferentes densidades de corrente, todas acima de 20 mA/cm² para diferentes valores de pH. Nas Figuras de 2.13 a 2.16 estão os diagramas de impedância apresentados por BARCIA e MATTOS (1990).

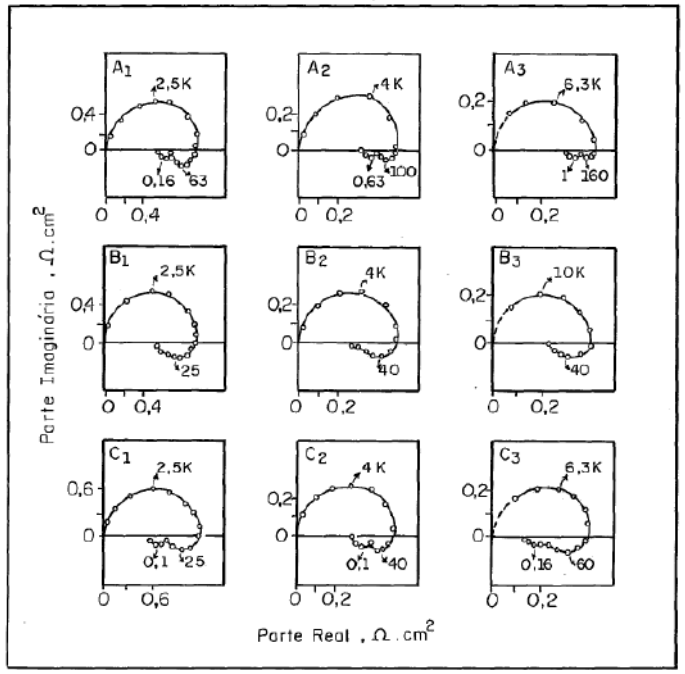


Figura 2.13: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato em pH 0:

A_1 = 50 mA/cm² | A_2 = 100 mA/cm² | A_3 = 150 mA/cm² - *100 ppm KCl.*
B_1 = 50 mA/cm² | B_2 = 100 mA/cm² | B_3 = 150 mA/cm² - *1000 ppm KCl*
C_1 = 50 mA/cm² | C_2 = 100 mA/cm² | C_3 = 150 mA/cm² - *10000 ppm KCl*

(Imagem de BARCIA, 1989)

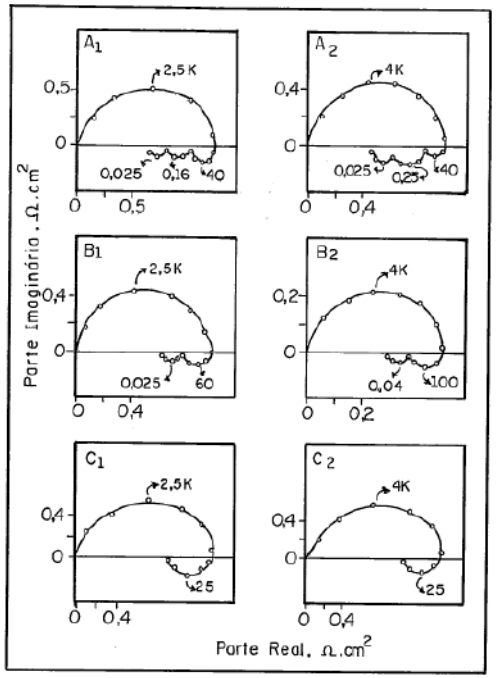


Figura 2.14: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato em pH 2:

A_1 = 50 mA/cm² | A_2 = 75 mA/cm² - *0 ppm KCl.*
B_1 = 50 mA/cm² | B_2 = 75 mA/cm² - *7000 ppm KCl.*
C_1 = 50 mA/cm² | C_2 = 75 mA/cm² - 25*000 ppm KCl.*

(Imagem de BARCIA, 1989)

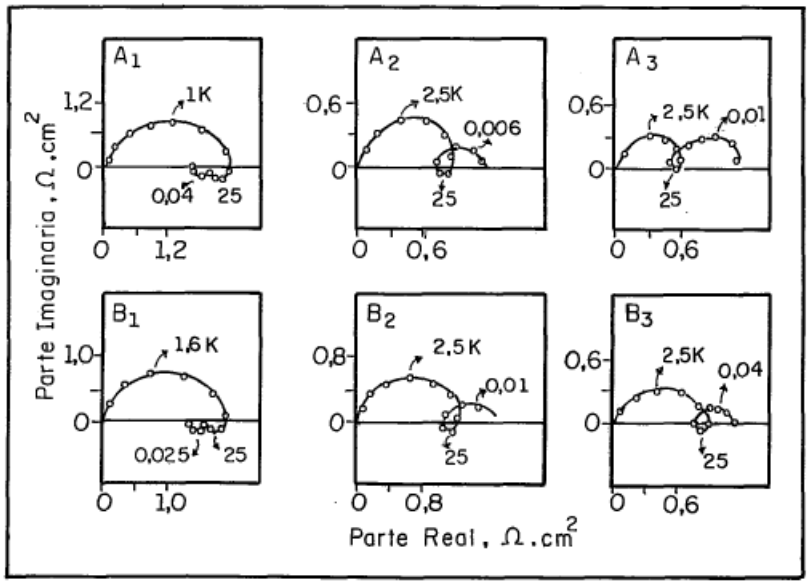


Figura 2.15: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato (A) e Fe-cloreto em pH 3:

A_1 = 50 mA/cm² | A_2 = 100 mA/cm² | A_3 = 150 mA/cm².
B_1 = 50 mA/cm² | B_2 = 100 mA/cm² | B_3 = 150 mA/cm².

(Imagem de BARCIA, 1989)

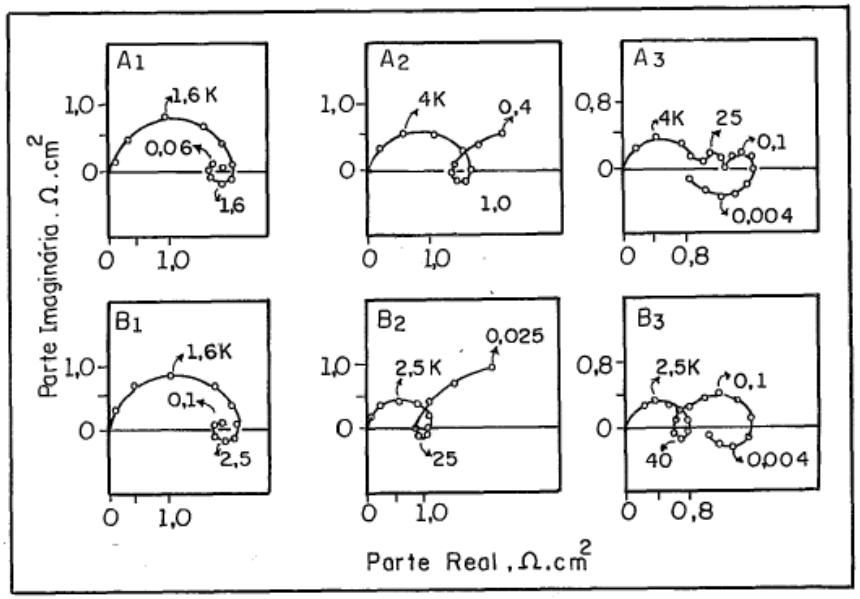


Figura 2.16: Diagramas de impedância para o sistema Fe-sulfato (A) e Fe-cloreto em pH 4:

A_1 = 25 mA/cm² | A_2 = 50 mA/cm² | A_3 = 75 mA/cm².
B_1 = 25 mA/cm² | B_2 = 50 mA/cm² | B_3 = 75 mA/cm².

(Imagem de BARCIA, 1989)

Os diagramas em pH 0 apresentados na Figura 2.13 para o sistema ferro-sulfato mostraram até três arcos distintos. Os diagramas na Figura 2.13A mostraram o mesmo comportamento daqueles na ausência de cloreto, um arco capacitivo em maiores frequências e dois indutivos em menores frequências, que são idênticos aos obtidos por KEDDAM *et al*. (1981a). Neste trabalho, o arco indutivo em frequências maiores foi atribuído à relaxação de $\mathrm{Fe(I)_{ads}}$ e o outro em menores frequências à relaxação de $\mathrm{Fe(II)_{ads}}$ (KEDDAM *et al*., 1981a). Quando 1000 ppm de cloreto foram adicionados, os diagramas mostraram apenas um arco indutivo e segundo os autores o arco indutivo que desapareceu foi o que estava em menores frequências anteriormente (Figura 2.13B), ou seja, $\mathrm{Fe(I)_{ads}}$ não foi afetado pela adição de íons cloreto diferentemente de $\mathrm{Fe(II)_{ads}}$ que incorporou esse íons em sua estrutura (BARCIA e MATTOS, 1990). Em concentrações acima de 10000 ppm (Figura 2.13C), os diagramas apresentaram novamente comportamento observado na Figura 2.13A. A adição de sulfato ao sistema ferro-cloro demonstrou a mesma evolução nos diagramas (BARCIA, 1989).

Os diagramas obtidos em pH 2 (Figura 2.14A) para o sistema ferro-sulfato mostraram a presença de um arco capacitivo em maiores frequências seguido de três arcos indutivos em menores frequências, resultado análogo ao apresentado por KEDDAM *et al*. (1981a), em que o arco indutivo em maiores frequências é devido a relaxação do $\mathrm{Fe(I)_{ads}}$, em frequências intermediárias a $\mathrm{Fe(II)_{ads}}$ e em menores frequências a $\mathrm{Fe^{*}(I)_{ads}}$ (BARCIA, 1989). Na presença de 7000 ppm de cloreto, apenas um arco capacitivo e dois indutivos podem ser observados. Segundo os autores o arco intermediário desapareceu com o aumento da concentração de cloreto. Em concentrações ainda maiores, superiores a 25000 ppm de cloreto, o arco indutivo de menor frequência também desapareceu (BARCIA e MATTOS, 1990).

Para pH acima de 2, os ânions $\mathrm{SO_4^{2-}}$ e $\mathrm{Cl^-}$ não afetaram os diagramas de impedância, como pode ser observado nas Figuras 2.15 e 2.16. Para pH 3 e 4 os diagramas obtidos para os dois sistemas, um com o ânion cloreto e outro com o ânion sulfato são praticamente os mesmos em cada pH. Segundo os autores, como o observado nos diagramas na faixa de pH de 0 a 2, quanto mais elevado o pH, maior é a concentração necessária de íons cloreto para que o efeito do íon seja detectado experimentalmente. Isso é uma forte indicação de que os ânions $\mathrm{SO_4^{2-}}$ e $\mathrm{Cl^-}$ competem com $\mathrm{OH^-}$ na estrutura $\mathrm{Fe^{*}(I)_{ads}}$ e $\mathrm{Fe(II)_{ads}}$. Dessa forma, os autores fizeram a suposição de que para valores de pH superiores a 2, a concentração de hidroxila é tão elevada que nem cloreto nem sulfato exercem influência no mecanismo de dissolução do ferro, pelo menos até 200

mA/cm². Isso significa que para pH ≥ 3, o mecanismo V de dissolução do ferro pode ser considerado inteiramente, independente do ânion presente na solução (BARCIA e MATTOS, 1990).

2.3.2.2 – A ação das espécies carbônicas na dissolução anódica do ferro

Para sistemas aquosos contendo CO_2, o mecanismo de dissolução anódica do ferro que foi mais frequentemente usado (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977b; GRAY *et al.*,1989) foi o proposto por BOCKRIS *et al*. (1961) para a dissolução de ferro em meio ácido na ausência de CO_2 (mecanismo descrito na seção anterior). Entretanto, trabalhos mais recentes apresentados na década de 90, relataram diferenças nos resultados experimentais entre as soluções com e sem CO_2 para o mesmo valor de pH (NESIC *et al*., 1996a; NESIC *et al*., 1996b e LINTER e BURSTEIN, 1999). Nesses trabalhos, os autores que se propuseram a investigar o mecanismo de dissolução anódica do ferro em meio contendo CO_2 se dividem em duas linhas principais; uma em que o CO_2 exerce um papel na região ativa agindo diretamente na superfície de ferro livre (NESIC *et al*., 1996b), e outra em que o CO_2 age na região pré-passiva atuando na superfície do filme formado por $Fe(OH)_2$ (LINTER e BURSTEIN, 1999)

O estudo da dissolução de ferro em presença de CO_2 é um desafio no que diz respeito à parte experimental. Para compreender o efeito desse gás na corrosão do ferro é importante eliminar a influência de outros íons como o cloreto ou sulfato. Entretanto realizar medidas eletroquímicas em um sistema $H_2O - CO_2$ não é trivial, já que o meio apresenta baixa condutividade, com resistividade da ordem de 10^4 Ω cm. Exceto pelo trabalho de Altoé, Pimenta, Moulin, Díaz e Mattos (ALTOÉ *et al*., 1996) que avaliaram a eficiência de inibidores de corrosão em meios contendo CO_2, os estudos realizados até o presente momento, não se limitaram ao sistema $H_2O - CO_2$, e de maneira geral conduziram os experimentos em soluções contendo sais como o NaCl, Na_2SO_4 e $NaClO_4$.

Apesar de não tão criteriosos com relação à presença de sais e de usarem apenas técnicas estacionárias, estes foram um dos poucos autores que se propuseram a realizar um estudo de caráter fundamental sobre o mecanismo de dissolução do ferro em meios contendo dióxido de carbono, visando uma importante aplicação tecnológica; a predição da taxa de corrosão de aço carbono em meios contendo CO_2.

Nesse contexto, uma breve revisão acerca do mecanismo de dissolução anódica do ferro em presença de CO_2 será apresentada a seguir.

Um dos primeiros trabalhos que se preocupou com o mecanismo reacional relacionado à corrosividade do CO_2 em sistemas aquosos foi o DE WAARD e MILLIAMS (1975), trabalho já citado anteriormente. Com base em curvas de polarização anódica estes autores determinaram a inclinação de Tafel cujo valor foi de aproximadamente 40 mV e assumiram o mecanismo II (BOCKRIS *et al*., 1961) como o mais representativo em função de terem observado o mesmo valor para a inclinação de Tafel.

Schmitt e Rothmann também encontraram uma inclinação de Tafel de (40 ± 1) mV para a curva anódica em temperaturas que variaram de 25 a 75 °C e pelo mesmo motivo de DE WAARD e MILLIAMS (1975), concordaram que a dissolução do ferro seguia o mecanismo II.

Baseado em curvas de polarização, GRAY *et al*.,(1989) observaram que em pH 4, uma variação na pressão parcial de CO_2 (0 a 13,5 bar) não promovia um efeito significativo no ramo anódico da curva, ou seja, na ausência e na presença de CO_2 o comportamento anódico foi o mesmo. Com base nesses resultados, os autores utilizaram o mecanismo de (BOCKRIS *et al*., 1961) (mecanismo II) para completar o seu modelo eletroquímico. Algo surpreendente é o fato desses autores não terem considerado os trabalhos mais recentes sobre o mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido (Seção 2.3.2.1).

O papel do CO_2 na região ativa

Nesic, Postlethwaite e Olsen (NESIC *et al.*,1996a) avaliaram a influência do pH na dissolução anódica do aço carbono em NaCl 1 % , pressão parcial de CO_2 de 1 bar em uma faixa de pH de 4 a 6. Contrapondo o mecanismo frequentemente usado para representar a dissolução do ferro em meios contendo CO_2, mecanismo II proposto por BOCKRIS *et al*. (1961), os autores apresentaram resultados de polarização anódica que mostraram que a dissolução do ferro em presença de CO_2 apresentou apenas uma pequena influência do pH na faixa de $4 < pH < 6$.

Ainda em 1996, Nesic, Thevenot, Crolet e Drizac (NESIC *et al.*,1996b) verificaram uma influência da presença de CO_2 dissolvido na cinética de dissolução

anódica de ferro na região ativa. Dessa forma o mecanismo II que havia sido assumido por vários autores inclusive por eles mesmos para explicar de maneira geral as reações anódicas em meios contendo CO_2, como descrito neste trabalho não foi adequado e um novo esquema de reações foi proposto.

O efeito do CO_2 baseado em curvas potenciodinâmicas e em medidas galvanostáticas foi separado em três grupos: $pH < 4$; $4 < pH < 5$ e $pH > 5$. As medidas foram realizadas em $NaClO_4$ 0,2 M. $HClO_4$ ou $NaHCO_3$ foram adicionados para o ajuste do pH em uma faixa de 2 a 7.

Uma expressão derivada dos resultados experimentais da densidade de corrente anódica em função do pH, pressão parcial de CO_2 e do potencial (Equação II.53) foi apresentada pelos autores.

$$i_a = k(C_{OH^-})^n (p_{CO_2})^m 10^{\frac{E}{b_a}} \qquad \text{(II.53)}$$

em que k é a constante de velocidade, C_{OH^-} é a concentração de hidroxila em mol/L, p_{CO_2} é a pressão parcial de CO_2 em bar, n e m são as respectivas ordens de reação, E é o potencial em volts, b_a é a inclinação de Tafel em volts/década.

Os valores das ordens de reação e de inclinação de Tafel obtidos a partir dos resultados experimentais estão dispostos nas Tabelas 2.4 e 2.5.

Tabela 2.4: Ordem da reação e inclinação de Tafel para as diferentes faixas de pH.

Parâmetro	Ordem da reação n	Coeficiente de Tafel (mV)
$pH < 4$	2	30
$4 < pH < 5$	$2 \rightarrow 0$ (com o aumento do pH)	$30 \rightarrow 120$ (com o aumento do pH)
$pH > 5$	0	80-120

Em $pH > 5$ a influência do pH na dissolução do ferro desaparece completamente. E de acordo com os autores, o potencial não varia com o pH, por isso a ordem de reação é zero em relação à $[OH^-]$.

Tabela 2.5: Ordem da reação para as diferentes faixas de pressão parcial.

Pressão parcial (bar)	Ordem da reação m
$p_{CO_2} < 10^{-2}$	0
$10^{-2} < p_{CO_2} < 1$	1
$p_{CO_2} > 1$	0

Os mecanismos para as três faixas de pH foram propostos assumindo a ordem de reação igual a um, não esquecendo que, segundo os autores, esta tende para zero quando a pressão parcial de CO_2 é maior do que 1 bar ou menor que 0,01 bar. E serão descritos abaixo.

$\underline{pH < 4}$

$$Fe_{(s)} + CO_{2(aq)} \rightarrow (FeCO_2)_{ads} \qquad \text{(II.54-a)}$$

Nesta primeira etapa a influência da pressão parcial de CO_2 na reação não alterou com o pH de acordo com os autores. E o seguinte mecanismo foi proposto em que $(FeCO_2)_{ads}$ é um intermediário:

$$(FeCO_2)_{ads} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons (FeHCO_3)_{ads} + H^+_{(aq)} + e^- \qquad \text{(II.54-b)}$$

$$(FeHCO_3)_{ads} \rightleftharpoons (FeHCO_3^+)_{ads} + e^- \qquad \text{(II.54-c)}$$

$$(FeHCO_3^+)_{ads} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons (FeOH_2CO_3)_{ads} + H^+_{(aq)} \qquad \text{(II.54-d)}$$

$$(FeOH_2CO_3)_{ads} \xrightarrow{etapa\ lenta} (FeOH_2CO_3)_{sol} \qquad \text{(II.54-e)}$$

$$(FeOH_2CO_3)_{sol} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + CO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.54-f)}$$

$\underline{pH > 5}$

Com a elevação do pH, a concentração de OH^- aumenta, logo no mecanismo para pH > 5 considera-se que o recobrimento com OH^- e com CO_2 é elevado.

$$Fe_{(s)} + CO_{2(aq)} \rightarrow (FeCO_2)_{ads} \qquad \text{(II.55-a)}$$

$$(FeCO_2)_{ads} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons (FeHCO_3)_{ads} + H^+_{(aq)} + e^- \qquad \text{(II.55-b)}$$

$$(FeHCO_3)_{ads} \xrightarrow{etapa\ lenta} (FeHCO_3^+)_{ads} + e^- \qquad \text{(II.55-c)}$$

$$(FeHCO_3^+)_{ads} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons (FeOH_2CO_3)_{ads} + H^+_{(aq)} \qquad \text{(II.55-d)}$$

$$(FeOH_2CO_3)_{ads} \rightleftharpoons (FeOH_2CO_3)_{sol} \qquad \text{(II.55-e)}$$

$$(FeOH_2CO_3)_{sol} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + CO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.55-f)}$$

$\underline{4 < pH < 5}$

Nesta faixa de pH, o mecanismo é o mesmo que o descrito para pH > 5, assumindo que o recobrimento com OH^- e com CO_2 é baixo.

Para os autores nesses mecanismos a adsorção de CO_2 desempenha um papel similar ao OH^- no mecanismo II.

Ainda segundo estes autores, na ausência de CO_2 o mecanismo da dissolução anódica do ferro é o mecanismo II (BOCKRIS *et al.*, 1961), já que, também observaram uma inclinação de Tafel igual a 40 mV para soluções ácidas sem dióxido de carbono. Mas este mecanismo não se aplica para a corrosão pelo CO_2.

Este trabalho de NESIC *et al.*,1996b possui alguns pontos passíveis de críticas. Dentre eles é possível destacar o fato de os autores terem proposto de maneira surpreendente um número tão grande de intermediários com base apenas nos coeficientes angulares das curvas de polarização e em observações experimentais. Como é possível propor seis etapas elementares para o mecanismo de dissolução do ferro em meios

contendo CO_2 apenas fazendo o uso de técnica estacionária? Na realidade, segundo KEDDAM *et al*. (1981a) curvas estacionárias indicam apenas a velocidade da reação global, que depende do processo mais lento (para processos sequenciais) ou do mais rápido (para processos paralelos) e as hipóteses sobre outros processos existentes podem desempenhar pequena ou nenhuma influência sobre a curva de polarização. A crítica está no fato de que a proposição de um mecanismo não deve ser meramente especulativa, mas baseada em observações experimentais, o que nem sempre pode ser visto na literatura.

Além do mais parece difícil isolar a influência da pressão parcial de CO_2 da influência do pH como os autores propuseram através de simples medidas de pH da solução, sem considerar o pH local ou interfacial.

Ainda sobre este modelo, mais recentemente, em um artigo de revisão sobre os modelos de corrosão uniforme do aço carbono em meios contendo CO_2, Kahyarian, Singer e Nesic (KAHYARIAN *et al.*, 2016) afirmam que o envolvimento direto do CO_2 e de suas espécies carbônicas nas reações de dissolução anódica do ferro é sustendo por trabalhos como o de DAVIES AND BURSTEIN (1980). DAVIES AND BURSTEIN (1980) investigaram potenciostaticamente e por espectroscopia de elétrons Auger a corrosão do ferro em solução básica de bicarbonato e também em solução de borato, ambas em pH 8,8. Em tais condições experimentais a dissolução do ferro nas regiões ativa e pré-passiva foi acelerada na presença de íons bicarbonato, segundo os autores, isso ocorre provavelmente devido à formação do complexo solúvel $Fe(CO_3)_2^{2-}$ (Equação II.59). Dessa forma, eles propuseram as seguintes reações para a dissolução do ferro na região ativa em soluções de bicarbonato:

$$Fe_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(II.56)}$$

$$Fe_{(s)} + HCO^-_{3(aq)} \rightarrow FeCO_{3(s)} + H^+_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(II.57)}$$

$$Fe(OH)_{2(s)} + HCO^-_{3(aq)} \rightarrow FeCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + OH^-_{(aq)} \quad \text{(II.58)}$$

$$FeCO_{3(s)} + HCO^-_{3(aq)} \rightarrow Fe(CO_3)_2^{2-} + H^+ \quad \text{(II.59)}$$

em que a formação de $FeCO_3$ pode ocorrer devido ao ataque de bicarbonato sobre o $Fe(OH)_2$, conforme as Equações II.56 e II.58, ou via ataque direto na superfície do metal segundo Equação II.57.

Apesar de NESIC *et al.* (1996b) terem construído seu modelo de forma similar a DAVIES AND BURSTEIN (1980), as condições experimentais foram muito diferentes, especialmente o pH para que tal trabalho fosse usado como base. Isso pode ser confirmado pelo trabalho posterior de LINTER e BURSTEIN (1999) que mostraram uma influência do CO_2 na dissolução do ferro em pH 4 apenas na região pré-passiva como será evidenciado na seção seguinte. Além disso, a mesma crítica pode ser feita em relação ao uso de apenas técnicas estacionárias para a proposição do mecanismo.

O papel do CO_2 na região pré-passiva

LINTER e BURSTEIN (1999) estudaram o efeito do CO_2 nas reações eletroquímicas em aço de baixa liga imerso em solução de NaCl ou Na_2SO_4 0,5 M com adição de tampão para manter o pH em 4. Em uma determinada região anódica da curva de polarização, os autores notaram variação entre os meios com e sem CO_2.

Na Figura 2.17, a curva de polarização conduzida a partir do potencial de circuito aberto para direções anódicas mostrou a formação de um ombro em -0,51 V (ECS) para ambos os meios; com e sem CO_2. Este ombro já havia sido observado por KEDDAM *et al.* (1981a) em meios ácidos na ausência de CO_2. Segundo os autores nesta região pré-passiva há a formação de um filme anódico que não exerce a função de passivação do metal, já que, apesar da corrente não variar com o aumento do potencial, seu valor é elevado, cerca de 2 mA cm^{-2}, não caracterizando a formação de um estado passivo. No entanto, a região acima de -0,51 V (ECS) foi afetada pela presença de CO_2 que acelerou a taxa de dissolução anódica do metal na superfície recoberta com o pré-filme e esse aumento ocorreu independentemente do ânion SO_4^{2-} ou Cl^-. A região ativa não sofreu influência do CO_2, o que indica que esse gás não atuou diretamente na dissolução de ferro na ausência do pré-filme. Em potenciais acima de -0,35V (ECS), após a formação do patamar, a corrente continuou aumentando.

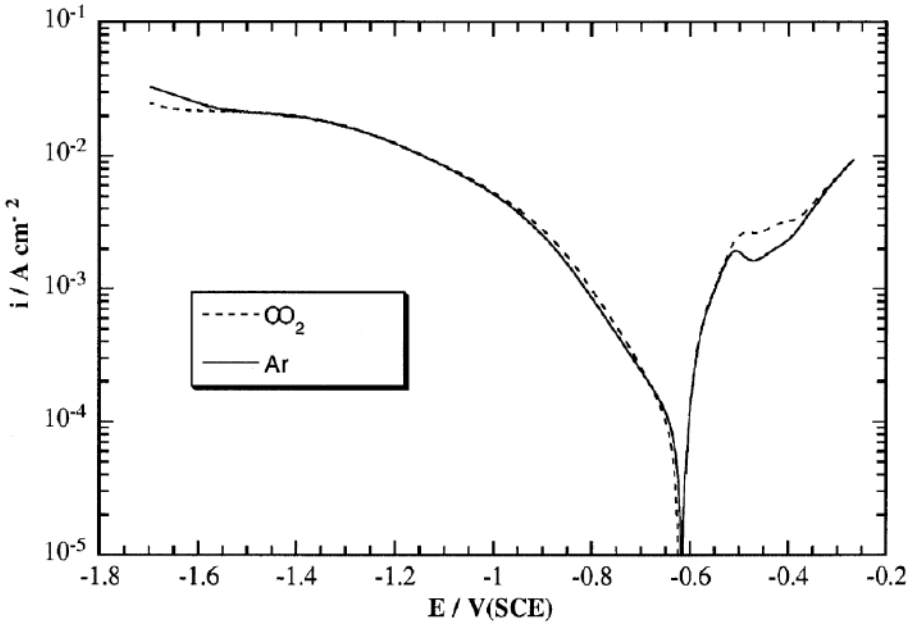


Figura 2.17: Curva de polarização do aço de baixa liga em NaCl purgado com argônio (linha sólida) ou dióxido de carbono (linha tracejada) Eletrodo rotatório a 20 Hz. (Imagem adaptada de LINTER e BURSTEIN, 1999).

Baseados em trabalhos anteriores que postularam este filme como sendo o hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$, e devido a este filme se formar independentemente da presença de CO_2, LINTER e BURSTEIN (1999) consideram as possíveis rotas em que o CO_2 participa da reação descritas abaixo:

$$Fe(OH)_2 + CO_{2(aq)} \rightarrow FeCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.60-a)}$$

$$Fe(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.60-b)}$$

$$Fe(OH)_2 + HCO^-_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow FeCO_{3(s)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(II.60-c)}$$

O aumento de corrente logo após a formação desse patamar pode estar relacionado à formação do complexo solúvel $Fe(CO_3)_2^{2-}$ através da dissolução do carbonato ferroso em presença de íons bicarbonato em meio ácido como pode ser visto na Equação II.61:

$$FeCO_{3(s)} + HCO^-_{3(aq)} \rightarrow Fe(CO_3)^{2-}_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \qquad \text{(II.61)}$$

A influência dos ânions SO_4^{2-} e Cl^- também foi investigada. Em baixos potenciais anódicos a substituição do ânion não apresentou efeito considerável, contudo para altos potenciais anódicos, após -0,55 V (ECS), o metal se mostrou mais anodicamente ativo em solução de sulfato. A diferença de densidade de corrente entre as soluções saturadas com CO_2 e purgada com argônio foi a mesma tanto na solução de sulfato de sódio como na solução de cloreto de sódio (LINTER e BURSTEIN, 1999).

Tabela 2.6: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo anódico em meios contendo CO_2.

Referência	Técnicas	Eletrodos	Parâmetros do ensaio	Meio corrosivo
C. De Waard e D. E. Milliams (1975)	PM (7 dias) | PL (ν = 1 mV/s | E = - 1,0 a - 0,3 V *vs* EPH)	CCTE (ET = aço carbono X-52; ER = ECS; CE = Pt)	p_{CO2} = 0,21-2 bar, T = 5,5-80°C, SA (v = 1 m/s), pH = 2-5.	NaCl 0,17 M + CO_2 e NaCl 0,17 M + HCl
G. Schmitt e B. Rothmann (1977b) - Parte II	PL (E = - 0,5 a - 0,325 V *vs* EPH)	CCTE (ET = EDR de aço No. 1.1623 e EDR de Pt; ER = ECS; CE = Pt)	p = atmosférica, [CO_2] = 7,5 - 27 mmol/L, T = 25 -75 °C, SA (f = 50 - 250 rpm). Desaerado com N_2, CO_2 ou mistura N_2/CO_2	Na_2SO_4 0,5 M + CO_2,
L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danish, P.R. Tremaine (1989)	PL (ν = 1 mV/s | E = ± 0,25 V em relação ao E_{ocp} ≈ E = - 0,8 a - 0,2 V *vs* EPH)	CCTE (ET= Eletrodo estático e EDR de aço carbono API MN-80; ER= ECS; CE=Pt)	p = 0 - 13,5 bar, T = 25 e 100 °C, SA (f =150 - 3000 rpm), pH = 4. Desaerado com N_2, CO_2 ou mistura N_2/CO_2	NaCl 0,15 M + CO_2, NaCl 0,15 M + N_2/CO_2 e NaCl 0,15 M + N_2 (+ HCl ou NaOH para ajustar o pH)

PM = perda de massa; PL = polarização linear; ν = velocidade de varredura; EPH = eletrodo padrão de hidrogênio; ECS = eletrodo de calomelano saturado; ESS = eletrodo padrão de sulfato (ou eletrodo de sulfato mercuroso), CCTE = célula convencional de três eletrodos; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo; EDR = eletrodo de disco rotatório; ECR = eletrodo de cilindro rotetório; E_{ocp} = potencial de circuito aberto; p = pressão; p_{CO2} = pressão parcial de CO_2; T = temperatura; SA = sistema de agitação; f = frequência, v = velocidade linear, j = densidade de corrente.

(Cont.) Tabela 2.6: Resumo das condições experimentais e técnicas usadas no estudo do mecanismo anódico em meios contendo CO_2.

Referência	Técnicas	Eletrodos	Parâmetros do ensaio	Meio corrosivo
S. Nesic, J. Postlethwaite and S. Olsen (1996a)	PL (ν = 0,1 - 0,2 mV/s |E = -600 a +200 mV em relação ao E_{ocp} ≈ E = - 1,0 a -0,2 V *vs* EPH)	CCTE (ET = ECR de aço carbono St52 e X65; ER = Ag/AgCl; CE = Pt)	p = 1 bar de CO_2 ou N_2, T= 20-80°C, SA (f = 0 - 5000 rpm), pH= 3 - 6, $[Fe^{2+}]$ = < 1 ppm, $[O_2]$ = < 20 ppb	NaCl 0,17 M + CO_2 (+ $NaHCO_3$ para ajustar o pH) e NaCl 0,17 M (+ HCl para ajustar o pH)
S. Nesic, N. Thevenot, J. Crolet and D.M. Drazic (1996b)	PL potenciodinâmica (ν =1 mV/s |E = ± 150 mV em relação ao E_{ocp} ≈ E = - 0,75 a -0,45 V *vs* EPH) | Galvanostática (j = 1 mA/cm²)	CCTE (ET = ECR de aço carbono X65; ER = Ag/AgCl; CE = Pt)	p = 1 bar de N_2 ou 1 ou 0,2 bar de CO_2, T = (22 ± 1) °C, SA (f = 4000 rpm), pH = 2 - 7	$NaClO_4$ 0,2 M + CO_2 (+ $HClO_4$ ou $NaHCO_3$ para ajustar o pH)
B.R. Linter, G.T. Burstein (1999)	PL (ν = 1 mV/s |E = - 1,5 a 0 V *vs* EPH)	CCTE (ET= Eletrodo estático e EDR de aço 0,5% e 13% Cr; ER= ECS; CE=Pt)	p = atmosférica, T = (19 ± 3) °C, SA (f = 0- 83 Hz), pH = 4 e 3,4 - 3,7, $[O_2]$ = < 5 ppb Desaerado com Argônio	NaCl 0,5M + CO_2, Na_2SO_4 0,5M + CO_2 todos com tampão biftalato de potássio + NaOH para ajustar o pH

PM = perda de massa; PL = polarização linear; ν = velocidade de varredura; EPH = eletrodo padrão de hidrogênio; ECS = eletrodo de calomelano saturado; ESS = eletrodo padrão de sulfato (ou eletrodo de sulfato mercuroso), CCTE = célula convencional de três eletrodos; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo; EDR = eletrodo de disco rotatório; ECR = eletrodo de cilindro rotetório; E_{ocp} = potencial de circuito aberto; p = pressão; p_{CO2} = pressão parcial de CO_2; T = temperatura; SA = sistema de agitação; f = frequência, v = velocidade linear, j = densidade de corrente.

2.3.2.3 – Conclusão

Em comparação com o mecanismo catódico, o mecanismo da dissolução anódica do ferro em meios contendo CO_2 foi muito menos investigado do ponto de vista fundamental. Uma possível razão está relacionada ao fato de que apenas recentemente trabalhos apresentados na literatura relataram diferenças nos resultados experimentais relacionadas à dissolução do ferro em soluções ácidas com e sem CO_2 para um mesmo valor de pH (NESIC *et al*., 1996a; NESIC *et al*., 1996b e LINTER e BURSTEIN, 1999). Outra questão relevante é a dificuldade no que diz respeito à parte experimental, já que, a fim de eliminar uma possível influência de outros ânions como o cloreto, sulfato ou perclorato, os experimentos devem ser conduzidos em um sistema $H_2O - CO_2$, sem eletrólito suporte. Realizar medidas eletroquímicas em um meio extremamente resistivo não é fácil e requer um dispositivo experimental adequado. Isso não foi feito pelos autores que se propuseram estudar o mecanismo de dissolução do ferro. Além do mais, apenas técnicas estacionárias foram utilizadas na investigação do mecanismo de dissolução do ferro em meios contendo CO_2.

Apesar dos esforços realizados por esses autores, (NESIC *et al*., 1996a; NESIC *et al*., 1996b e LINTER e BURSTEIN, 1999), pouco pode ser afirmado acerca do mecanismo de dissolução do ferro em meios contendo CO_2.

Capítulo 3 – Avaliação do papel do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono em baixas pressões através de medidas de impedância eletroquímica – uma abordagem qualitativa

3.1 – Introdução

A compreensão do papel do CO_2 no mecanismo de dissolução do aço carbono pode contribuir para uma predição mais exata da taxa de corrosão. Essa investigação, no entanto, é bastante complexa pois envolve uma série de variáveis como temperatura, pressão parcial de CO_2, pH, composição da solução e o efeito dos seus ânions, além da dificuldade experimental inerente ao sistema $H_2O - CO_2$.

As técnicas estacionárias foram disparadamente as mais utilizadas no estudo do mecanismo de corrosão pelo CO_2 (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977b; GRAY *et al.*,1989; NESIC *et al*., 1995; NESIC *et al*., 1996a; NESIC *et al*., 1996b e LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*, 2008), entretanto, a proposição de um mecanismo reacional complexo, com um grande número de etapas elementares e intermediários, baseado apenas em curvas estacionárias é improvável, uma vez que, do ponto de vista estacionário apenas um processo está sendo estudado, o mais lento (para processos sequenciais) ou o mais rápido (para processos paralelos).

Considerando as limitações das técnicas estacionárias para a construção de mecanismos reacionais, a impedância eletroquímica, técnica transiente, desponta como uma ferramenta útil para contribuir na observação de um ou mais processos separadamente.

No estado não estacionário, i, E e $, \theta$ são variáveis do sistema, em que $i = F(E, \theta)$ e $\frac{d\theta}{dt} = G(E, \theta)$ e tem-se a Equação da impedância faradáica (Z):

$$\frac{1}{Z} = \frac{di}{dE} = \left.\frac{\partial F}{\partial E}\right|_{\theta} + \left.\frac{\partial F}{\partial \theta}\right|_{E} \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}} \qquad \text{(III.1)}$$

em que i é a corrente elétrica na interface, E é o potencial elétrico na interface e θ é um parâmetro que representa a concentração de um intermediário na superfície.

Qualquer perturbação no potencial elétrico produzirá uma resposta que será evidenciada através da Equação (III.1). Os termos $\frac{di}{dE}$ e $\frac{d\theta}{dE} = \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}}$ são as respostas do sistema em corrente e em θ respectivamente. $\frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}}$ é chamada flutuação de θ em relação a flutuação de E.

Para uma perturbação em torno do estado estacionário, a partir da Equação III.1, para um processo simples envolvendo um único parâmetro (neste acaso θ), é possível escrever:

$$\frac{d\delta\theta}{dt} = \left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_E d\theta + \left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)_\theta dE \qquad \text{(III.2)}$$

$$\frac{d\delta\theta}{dt} = a'\, d\theta + b'\, dE \qquad \text{(III.3)}$$

em que a' e b' são constantes para um dado estado estacionário. Para uma perturbação senoidal pequena; $\delta\theta = |\Delta\theta|[\exp(j\omega t + \phi)]$ e $\delta E = |\Delta E|[\exp(j\omega t)]$, logo,

$$\frac{d\delta\theta}{dt} = j\omega\delta\theta = a'\, d\theta + b'\, dE \qquad \text{(III.4)}$$

$$\frac{d\theta}{dE} = \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}} = \frac{b'}{j\omega - a'} \qquad \text{(III.5)}$$

então:

$$\frac{i}{Z_F} = \frac{di}{dE} = \left.\frac{\partial F}{\partial E}\right|_\theta + \left.\frac{\partial F}{\partial \theta}\right|_E \frac{b'}{j\omega - a'} \qquad \text{(III.6)}$$

a' é o inverso do tempo de relaxação de θ, $\left(a' = \frac{1}{\tau}\right)$, $\omega = 2\pi f$ sendo f nesse caso, a frequência da perturbação e $j = \sqrt{-1}$.

A varredura de frequência é fundamental quando o objetivo é observar a relaxação dos intermediários na etapa de transferência de carga, e isso pode ser observado através da Equação III.6. Para o caso em que a perturbação for feita em uma frequência muito baixa, $\omega \to 0$, o último termo fica constante e θ não sofre relaxação. Neste caso a

impedância mede a variação do potencial em relação à corrente entre dois estados estacionários e é, portanto, a inclinação da curva *E vs I*. A impedância se comporta como um resistor.

$$\lim_{\omega \to 0} \left(\frac{1}{Z}\right) = \frac{1}{R_P} = \frac{1}{R_{TC}} - \left.\frac{\partial F}{\partial \theta}\right|_E \frac{b'}{a'} \tag{III.7}$$

Se a perturbação for feita em uma frequência muito grande, muito maior do que a', então o último termo tende a zero. Isso indica que θ fica constante e o valor da impedância não depende da frequência e se comporta como um resistor.

$$\lim_{\omega \to \infty} \left(\frac{1}{Z}\right) = \left.\frac{\partial F}{\partial E}\right|_\theta = \frac{1}{R_{TC}} \tag{III.8}$$

Além do uso das técnicas apropriadas, a avaliação da participação de CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono é um desafio no que diz respeito à parte experimental. Para compreender o efeito desse gás na corrosão do ferro é importante eliminar a influência de outros íons diferentes daqueles gerados pela interação do dióxido de carbono com a água. Entretanto, realizar medidas eletroquímicas em um sistema $H_2O - CO_2$ não é simples. Meios corrosivos constituídos de água destilada saturada com CO_2 ou purgada com N_2 (isentos de $NaCl$ ou de qualquer eletrólito suporte), são meios pobres em condução iônica, com resistividade da ordem de 2 x 10^4 Ω cm. Em soluções muito resistivas, as medidas eletroquímicas requerem aparato adequado para serem realizadas. Essa dificuldade experimental pode ser vista através de uma consulta à literatura disponível (Tabela 3.1), na qual todos os trabalhos que investigaram o papel do CO_2 no mecanismo anódico e catódico foram conduzidos a partir de sistemas de célula de três eletrodos em presença de soluções salinas ou de algum eletrólito suporte.

Nesse contexto, diferentemente dos demais trabalhos, fazendo o uso da técnica de impedância eletroquímica, esse estudo se propõe a investigar sistematicamente a participação do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono em soluções livres de eletrólito suporte, eliminando qualquer influência dos íons diferentes daqueles gerados pelo sistema $H_2O - CO_2$. A chave para a realização das medidas de impedância eletroquímica foi abrir mão de uma célula convencional de três eletrodos e usar uma célula de dois eletrodos. Entretanto, para diminuir a resistência da solução (R_Ω), a célula eletroquímica deve ser constituída de dois eletrodos idênticos com grande área superficial

(A) e pequena distância (L) entre os eletrodos, conforme a Equação III.9 e III.10, o que torna possível a realização das medidas de impedância.

$$R_{\Omega} = K_{cel}.\rho \tag{III.9}$$

$$K_{cel} = L/A \tag{III.10}$$

em que K_{cel} é a constante da célula e ρ a resistividade da solução.

Tabela 3.1: Eletrólitos usados nas medidas eletroquímicas dos principais trabalhos sobre o papel do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono.

Referência	Meio corrosivo	pH
C. De Waard e D. E. Milliams (1975)	NaCl 0,17 M	4 - 5
G. Schmitt e B. Rothmann (1977) - Parte I	Na_2SO_4 0,5 M	4,2
A. Wieckowski, E. Ghali (1983)	NaCl 0,25 M	3,85
L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danish, P.R. Tremaine (1989)	NaCl 0,15 M	4
S. Nesic, B.F.M. Pots, J. Postlethwaite and N. Thevenot (1995)	NaCl 0,17 M	4
S. Nesic, J. Postlethwaite and S. Olsen (1996a)	NaCl 0,17 M	3 - 6
S. Nesic, N. Thevenot, J. Crolet and D.M. Drazic (1996b)	$NaClO_4$ 0,2 M	2 - 7
B.R. Linter, G.T. Burstein (1999)	NaCl 0,5M e Na_2SO_4 0,5M	4
E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Viver, F. Ropital, J. Kittel (2008)	K_2SO_4 0,01M	3,95 e 3,85
T. Tran, B. Brown, S. Nesic (2015)	NaCl 0,5 M	4 e 5

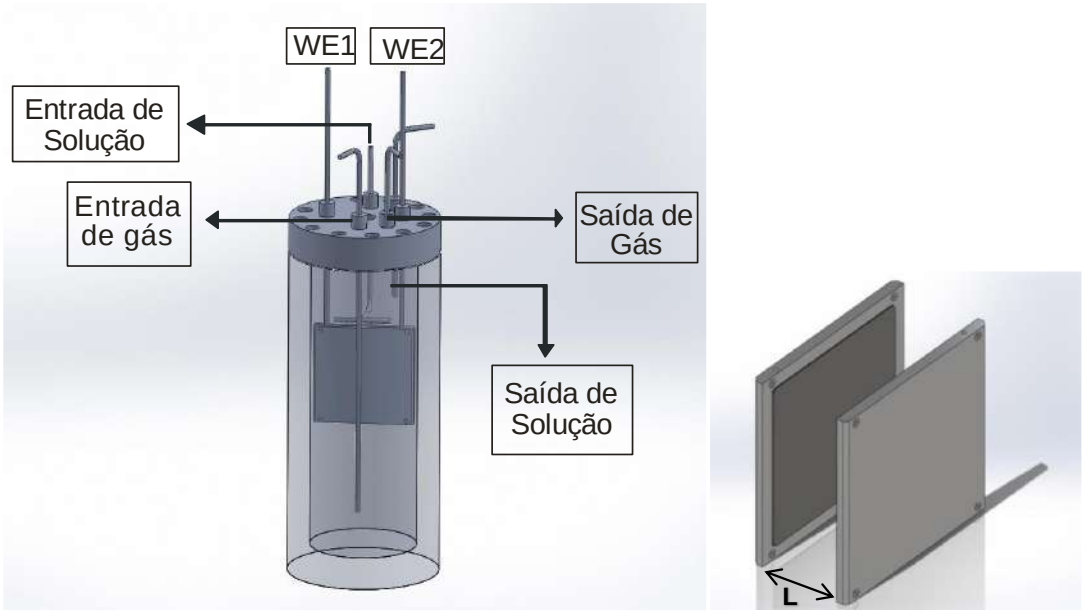
3.2 – Procedimento Experimental

3.2.1 – Métodos

3.2.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica

Conforme evidenciado na seção 3.1, a realização de medidas eletroquímicas em meios resistivos implica no uso de um aparato experimental adequado. Neste contexto, as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando uma célula de dois eletrodos, montada com base no trabalho de DE SOUZA *et al.* (1987), em um dispositivo experimental adaptado para autoclave pela primeira vez (Figura 3.1A). Nesta configuração, foram usados dois eletrodos idênticos em aço carbono, quadrados e planos (12 cm x 12 cm) embutidos em polyaryletheretherketone (PEEK™) em uma montagem em que se dispunham paralelamente. Os eletrodos foram separados através de duas pequenas chapas feitas a partir de PEEK™ com dimensões precisas de 8 cm x 0,6 cm x 0,2 cm promovendo uma distância entre os eletrodos de 2 mm (Figura 3.1B). Essa configuração diminui a resistência da solução (R_Ω), permitindo a realização das medidas de impedância eletroquímica (Equação III.9 e III.10). As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão devido à limitação inerente à configuração da célula. As medidas foram conduzidas em autoclave de 8 litros equipada para realizar medidas eletroquímicas *in situ*.

Neste trabalho, uma abordagem para determinar a validade deste aparato experimental foi feita checando a constante de célula bem conhecida para esta configuração (Equação III.10). Variou-se a distância entre as placas (L), mudando L de 2 para 4 mm e a resistência da solução alterou de R_Ω para $2R_\Omega$. O diagrama de impedância mostrando essa alteração da resistência da solução em função da distância dos eletrodos pode ser visto na Figura AI no Apêndice A, em que $R_\Omega = 1100$ ohm cm^2 para L= 2 mm e $R_\Omega = 2300$ ohm cm^2 para L = 4 mm. A configuração experimental aqui apresentada confirmou K_{cel} para diferentes distâncias entre as placas.



A **B**

Figura 3.1: Configuração experimental para medidas eletroquímicas em soluções altamente resistivas; A) Disposição dos eletrodos na autoclave de 8 litros[1]; B) Eletrodos placas paralelas.

A fim de manter o pH constante durante todo o experimento e para evitar o acúmulo de um pequeno volume de solução entre os eletrodos, 30 L (0,03 m^3) de solução foram circulados entre as placas constantemente durante as medidas de impedância e o pH foi mantido dentro da faixa de 4 ± 0,15. Antes de cada medida, a solução foi purgada com nitrogênio ou saturada com CO_2 durante 30 horas com uma vazão de 0,2 L min^{-1}. A autoclave também foi desaerada com o gás de ensaio.

O potenciostato *Ivium CompacStat®* e seu *software* foram usados para realizar as medidas eletroquímicas. Para os diagramas de impedância, a faixa de frequência usada foi iniciada na faixa de kHz e finalizada em poucos mHz com 6 pontos por década. Uma perturbação linear senoidal (10-15 mV pico-a-pico) foi usada. As medidas de impedância foram realizadas em duplicata.

[1] WE = eletrodo de trabalho.

3.2.1.2 – Medidas de pH local

O pH local (interface eletrodo/eletrólito) foi medido através da adaptação de um dispositivo apresentado no trabalho de DÍAZ *et al*., (2002). Esse aparato foi usado neste trabalho para monitorar o pH interfacial. Como todos os experimentos foram realizados na ausência de oxigênio, a variação do pH pode ser atribuída à produção de ferro (II), que hidrolisa consumindo a água na interface, e à reação catódica do hidrogênio que ocorre ao mesmo tempo que o processo de dissolução do ferro. O eletrodo consiste de uma tela de platina com abertura de 75 mesh recoberta com ferro eletrodepositado. O fio da tela possui diâmetro de 0,07 mm e área exposta de 3,5 cm² (Figura 3.2). Um eletrodo plano de pH (Orion, mod. 8135BNUWP) foi introduzido na peça apresentada na Figura 3.2 de forma a encostar na tela de ferro, como mostrado na Figura 3.3B, e esse conjunto foi inserido em uma célula de 650 mL (Figura 3.3A). Em todos os experimentos, a tela de ferro com o pH metro se mantiveram estáticos, e a solução foi agitada vigorosamente com uma barra magnética (400-500 rpm) a fim de uniformizar o pH da solução. O pH do seio da solução também foi monitorado com auxílio de um pH metro convencional (Mettler Toledo, mod. Inlab Expert Pro). A duração das medidas de pH local foi de 3 horas. Para a eletrodeposição de ferro a solução utilizada foi 0,9 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 1 M H_2SO_4 foi usado para ajustar o pH da solução em 4. A densidade de corrente aplicada foi 5 mA cm^{-2} durante um período de 2 horas. As medidas de pH local foram realizadas em duplicata.

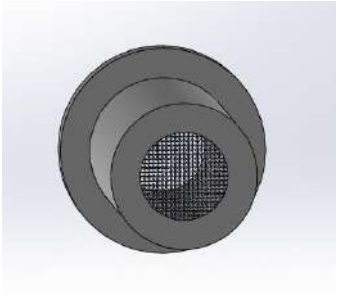
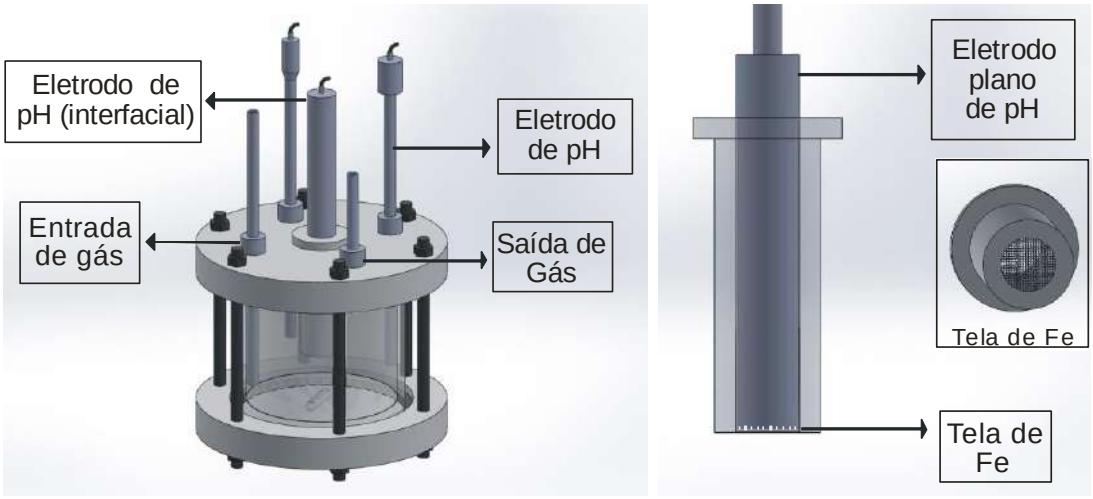


Figura 3.2: Tela de ferro usada nas medidas de pH interfacial.



A **B**

Figura 3.3: A) Configuração experimental para as medidas de pH interfacial; B) Eletrodo de pH interfacial encostado na tela de ferro.

3.2.1.3 – Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos de acordo com o procedimento ASTM G1. Os corpos de prova foram imersos em autoclave de 5 litros e 50 L (0,05 m^3) de solução foram usados para manter o pH dentro da faixa de 4 ± 0,25 por um período de 64 horas. A solução dentro da autoclave foi renovada usando um sistema de controle de nível construído no nosso laboratório[2]. Durante as 64 horas de imersão dos corpos de prova, a solução na autoclave foi agitada a uma frequência de 50 rpm (0,833 Hz) com o propósito de homogeneizar a solução. Para estes ensaios as dimensões dos corpos de prova foram 1,3 cm x 1,3 cm x 2 cm. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata com pelo menos dois corpos de prova em cada experimento.

3.2.1.4 – Análise de imagem

As imagens em 2D e medidas de perfilometria para avaliar possíveis ataques de corrosão localizada foram realizadas nos corpos de prova usando o microscópio de luz

[2] Sensor de nível para líquidos em sistemas sob alta temperatura e pressão. Número do processo do pedido de patente: BR10 2015 016058 5

confocal AXIO CSM 700 da Carl Zeiss para varredura da superfície com uma faixa de deslocamento de 150 x 150 mm. A objetiva utilizada foi de 100x. Todas as amostras analisadas foram primeiramente limpas com a solução de Clark para remover quaisquer traços de produto de corrosão para permitir que a profundidade de qualquer corrosão localizada fosse quantificada com exatidão.

3.2.2 – Material, soluções e condições experimentais

Os corpos de prova usados nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa foram usinados a partir do aço carbono API 5L X65. As amostras de aço foram submetidas à análise química quantitativa através da espectrometria de emissão óptica. O resultado da composição química é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química do aço X65 usado nos experimentos (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	Al	V	Co	Ti	Nb
0,148	1,57	0,33	0,02	0,01	0,07	0,015	0,003	0,03	0,023	<0,001	0,012	0,027	0,032

Para as medidas eletroquímicas, antes de cada experimento os corpos de prova foram retificados em uma retífica plana com mesa magnética usando rebolo de óxido de alumínio tamanho de grão 600 e então foram lavados com detergente, enxaguados com água destilada, secados com acetona grau analítico (Vetec®) e mantidos sob vácuo à temperatura ambiente. Para os ensaios de perda de massa, antes dos testes de imersão os corpos de prova passaram por um procedimento de polimento mecânico por processo úmido com papel abrasivo de SiC (tamanho de grão 600). Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada, secadas com acetona grau analítico (Vetec®) e mantidas sob vácuo à temperatura ambiente.

As soluções de teste consistiram em água destilada e $NaCl$ 3,2 M com condutividade de 50 $\mu S\ cm^{-1}$ e 26 $mS\ cm^{-1}$ respectivamente. As medidas em água foram realizadas para avaliar a participação do CO_2 no mecanismo de corrosão. Já as medidas em elevada concentração salina foram realizadas para comparar com as medidas em água e avaliar a influência dos íons cloreto na corrosão pelo CO_2. Na indústria petrolífera esses valores elevados de concentração salina podem ser encontrados na água de produção ou de formação. As soluções foram preparadas em pH 4 ± 0,09 e quando necessário o pH foi ajustado com pequenas quantidades de $NaHCO_3$ e HCl. Esse pH foi inicialmente

escolhido, uma vez que, a água destilada saturada com CO_2 tem um pH de aproximadamente 4 sem a necessidade de adicionar qualquer outro reagente. Além do mais está dentro da faixa de pH mais frequentemente encontrada nas soluções contendo CO_2 da indústria de óleo e gás (3 < pH < 5). Outro fator relevante é que o mecanismo do efeito tampão, estudado para as reações catódicas envolvidas no processo corrosivo, foi proposto nesse pH e o mecanismo do efeito tampão será a base para interpretar resultados de corrosão estudados nesse trabalho, os quais serão adicionados à discussão do eventual papel anódico de CO_2, o objetivo principal dessa tese.

Ambas as soluções, salina e água destilada, foram expostas a duas diferentes condições experimentais, variando o gás usado no sistema: Soluções saturadas com CO_2, a 1 bar (10^5 Pa) e soluções desaeradas com N_2 a 1 bar (10^5 Pa). Quando a solução de NaCl 3,2 M é submetida à saturação de CO_2 com p_{CO2} = 1 bar, 0,015 mol/L desse gás está dissolvido na solução. Um experimento adicional conduzido em água destilada foi realizado impondo essa mesma concentração de CO_2 dissolvido. O propósito foi avaliar se o ânion cloreto possui alguma influência na corrosão do aço carbono quando a concentração de CO_2 dissolvido é a mesma daquela em água destilada. Para as soluções saturadas com CO_2, a pressão parcial e a concentração de CO_2 dissolvido estão listados na Tabela 3.3. Em todos os ensaios, durante todo o tempo de experimento, o gás de teste foi continuamente borbulhado evitando uma possível aeração do sistema. Além disso, para o caso do gás carbônico, o borbulhamento contínuo foi necessário para impor uma concentração constante de CO_2 dissolvido na solução. Os experimentos foram conduzidos a 24 °C e na ausência de oxigênio (valor inferior a 18 ppb de O_2 dissolvido).

Tabela 3.3: Solubilidade do CO_2 simulada através do *software* OLI®.

	NaCl	Água destilada	Água destilada	NaCl	Água destilada
pCO_2 (bar)	1	0,437	1	30	30
Pressão total (bar)	1	1	1	30	30
$CO_{2(aq)}$ (M)	0,015	0,015	0,033	0,391	0,809

3.3 – Resultados

3.3.1 – Impedância, pH Local e perda de massa

Os resultados foram separados em dois grupos: água destilada e NaCl. Em cada grupo, os experimentos foram realizados na presença e ausência de CO_2. Os dados experimentais de resistência à transferência de carga (R_{TC}), determinados a partir dos diagramas de impedância, e de perda de massa estão dispostos na Tabela 3.4. Além disso, resultados em água destilada com a mesma concentração de CO_2 dissolvido (p_{CO_2}= 0,437 bar) serão apresentados na seção do NaCl, a fim de comparar o efeito da presença e da ausência de sal no eletrólito.

Tabela 3.4: Dados experimentais dos testes conduzidos a 1 bar de pressão total e pH 4.

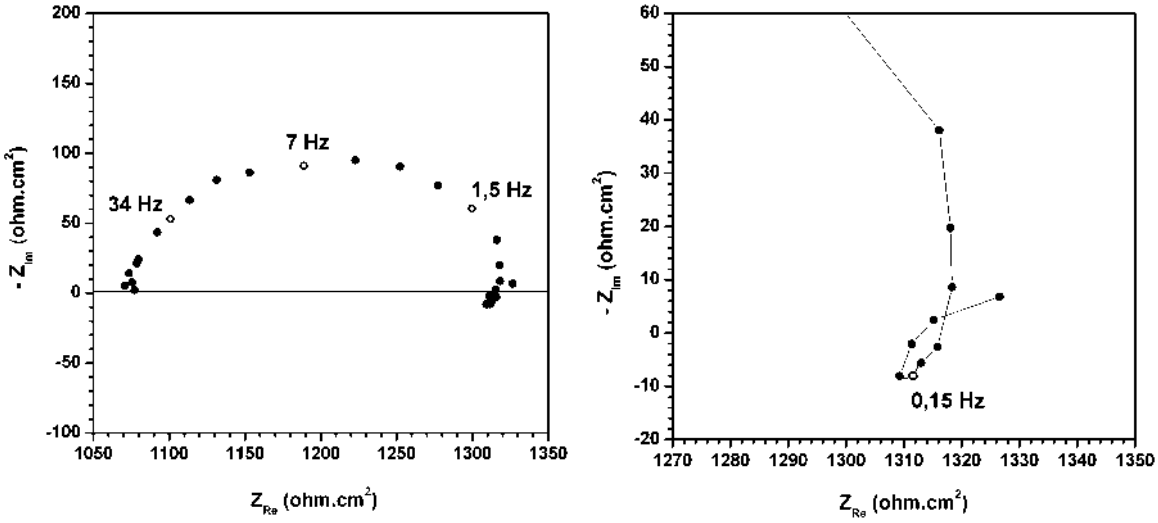
Parâmetros	Água destilada			NaCl	
	Saturada com CO_2 (pCO_2 1 bar)	Saturada com CO_2 (pCO_2 0,437 bar)	Sem CO_2	Saturada com CO_2	Sem CO_2
Perda de massa (mg cm^{-2})	9,54 ± 0,08	3,9 ± 0,2	2,0 ± 0,4	3,13 ± 0,02	0,66 ± 0,01
R_{TC} (ohm cm^2)	240	370	1120	520	4000

3.3.1.1 – Resultados em água destilada

Saturada com CO_2 *(p_{CO_2} = 1 bar)*

Na Figura 3.4, os diagramas de impedância exibem três arcos: um capacitivo em mais altas frequências, relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por um arco indutivo não muito bem definido e outro capacitivo em baixas frequências. Os ensaios de perda de massa foram conduzidos sob as mesmas condições experimentais das medidas de impedância eletroquímica. Um enorme volume de água destilada saturada com CO_2 foi necessário para conseguir manter constante o pH durante as 64 horas de imersão dos corpos de prova. Isso ocorreu devido à agressividade do processo corrosivo

sob essas condições experimentais, com o maior valor de perda de massa comparado às demais condições experimentais. Em condições tão agressivas, o efeito tampão do CO_2 não se mostrou muito eficiente. Uma compreensão mais profunda sobre o efeito do pH na dissolução do ferro foi obtida através de medidas de pH local. Esses resultados, mostrados na Figura 3.5, demonstram que o pH local se manteve constante em torno de 4,7 durante as 3 horas de experimento enquanto o pH no seio da solução aumentou de 3,91 no início para 4,05 no término do ensaio.



A **B**

Figura 3.4: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C medido no potencial de corrosão. A) Diagrama de Nyquist; B) Zoom na região de baixas frequências.

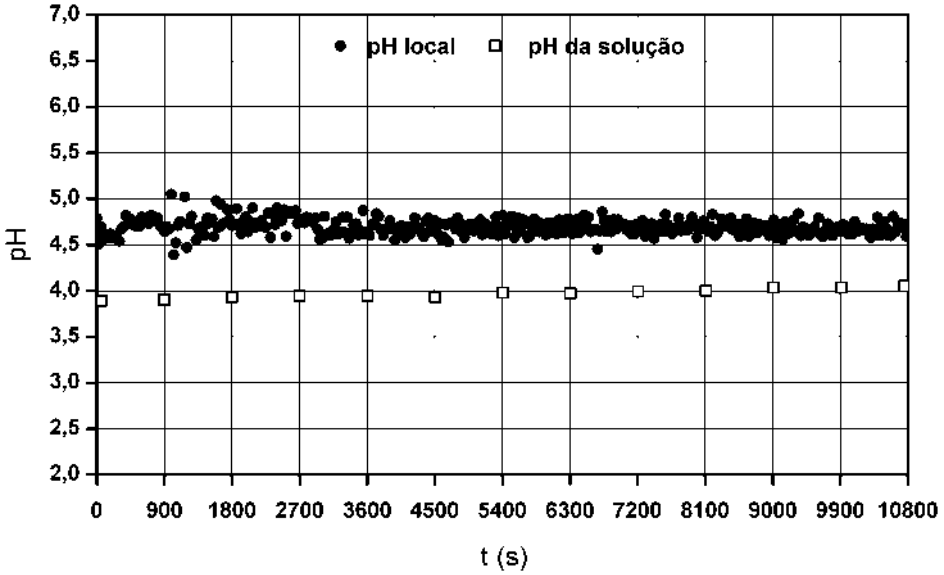
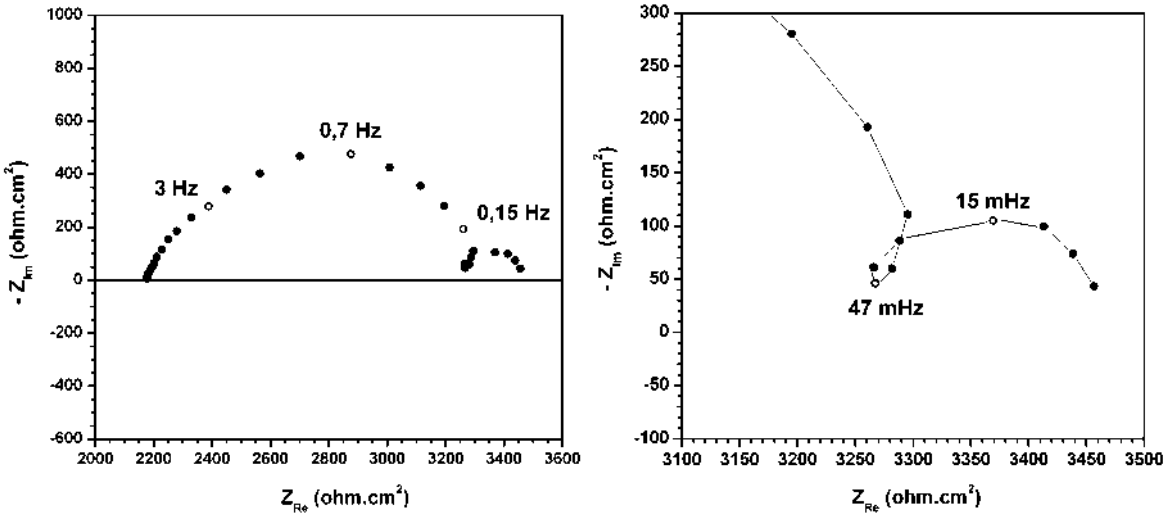


Figura 3.5: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C.

Sem CO_2 *(*p_{N_2} *= 1 bar)*

Os testes em água sem CO_2 foram realizados para avaliar se o CO_2 tem um papel ou não no mecanismo anódico da corrosão do aço carbono. De acordo com os diagramas da Figura 3.6, os processos interfaciais que ocorrem no aço carbono/água destilada são muito similares àqueles do aço carbono em água destilada saturada com CO_2. Entretanto, a corrosão foi significativamente menos agressiva comparada àquela em água saturada com dióxido de carbono (p_{CO_2}= 1 bar). Os ensaios de perda de massa apresentaram valores cinco vezes menores na ausência de CO_2 do que na presença desse gás. Em conformidade com esse resultado, os valores de R_{TC} foram cinco vezes maiores na ausência de CO_2. Esses resultados podem ser explicados pelo aumento da reação de evolução de hidrogênio nas reações contendo CO_2 dissolvido, o que acelera o processo corrosivo como mostrado por vários autores (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*,2008). As medidas de pH local e pH da solução são mostrados na Figura 3.7 e foram realizadas sob as mesmas condições experimentais dos ensaios de perda de massa e impedância eletroquímica. No começo do

experimento o pH local ficou em torno de cinco e foi decrescendo ligeiramente com o tempo. O pH do seio da solução aumentou ao longo do ensaio.



A **B**

Figura 3.6: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada sem CO_2, em pH 4,0 (ajustado com HCl 3,7 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. A) Diagrama de Nyquist; B) Zoom na região de baixas frequências.

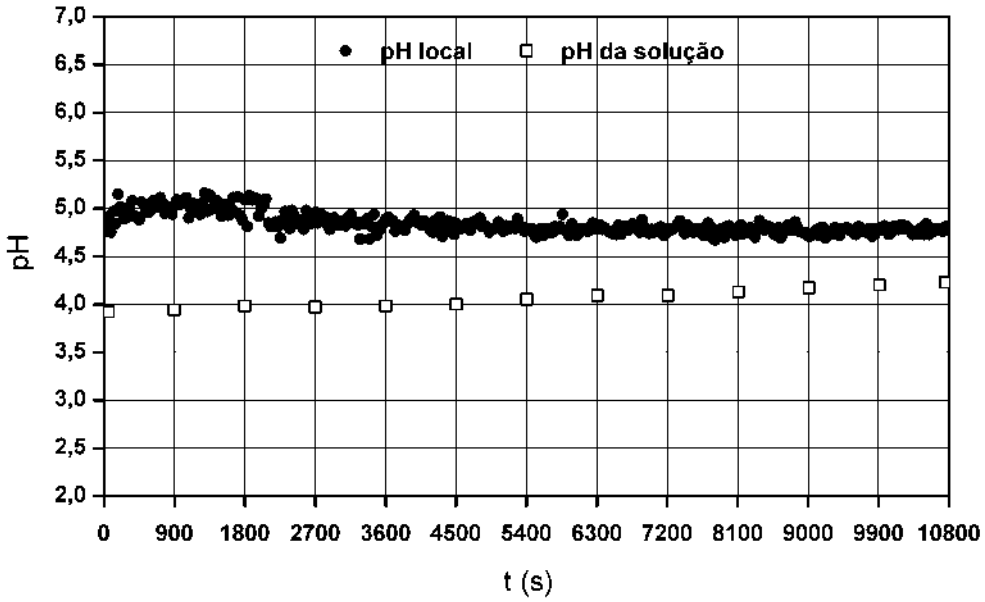


Figura 3.7: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em água destilada sem CO_2, em pH 4,0 (ajustado com HCl 3,7 mg L^{-1}) a 24 °C.

3.3.1.2 – Resultados em NaCl 3,2 M

Saturada com CO_2 *(*p_{CO_2} *= 1 bar)*

O diagrama de impedância em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, mostrado na Figura 3.8, exibe os mesmos três arcos observados na ausência de cloreto. Esses resultados indicam um processo eletroquímico similar em ambas as condições. O valor de resistência à transferência de carga (R_{TC}) corrobora os resultados de perda de massa (ver Tabela 3.4), no qual, uma corrosão menos agressiva foi observada para o aço carbono em NaCl comparado à corrosão do aço em água destilada (p_{CO_2}= 1 bar). A R_{TC} para o aço X65 em NaCl foi 520 ohm cm^2 (Figura 3.8), enquanto para o mesmo aço em água destilada saturada com CO_2 foi 240 ohm cm^2 (Figura 3.4). Esses resultados estão de acordo com outros já apresentados na literatura (FANG *et al*., 2006; FANG *et al*., 2010; LIU *et al*., 2014), que mostram uma corrosão menos intensa quando a concentração de NaCl aumenta. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito do sal, que diminui a solubilidade do CO_2. É importante ressaltar que os testes relatados na literatura (FANG *et al*., 2006; FANG *et al*., 2010; LIU *et al*., 2014) não mantiveram a mesma concentração de CO_2 para as soluções com diferentes concentrações de cloreto, apenas a pressão parcial de CO_2. Este é um ponto bastante relevante, uma vez que, a concentração de CO_2 dissolvido em água (p_{CO_2} = 1 bar) é cerca de duas vezes maior do que aquela em solução de NaCl (p_{CO_2} = 1 bar).

Diferentemente do ensaio de perda de massa em água saturada com CO_2 (p_{CO_2} = 1 bar), o pH para o ensaio de perda de massa do aço X65 em solução de NaCl saturada com CO_2 foi facilmente controlado, mesmo durante longos períodos de imersão. As medidas realizadas para monitorar o pH do seio da solução e o pH local confirmam isso, uma vez que, não foi observada nenhuma alteração significativa do pH local e, portanto, do pH da solução. Ambas as medidas se mantiveram muito próximas de 4, como pode ser visto na Figura 3.9. Esse comportamento corrobora o mecanismo do efeito tampão proposto por LINTER e BURSTEIN (1999) e REMITA *et al.* (2008), no qual íons hidrogênio são constantemente fornecidos através da ionização do ácido carbônico. Os dados apresentados na Tabela 3.4 e nas Figuras 3.4 e 3.5 mostram que na ausência de cloreto a corrosão do aço carbono é mais intensa do que em soluções de NaCl, reduzindo portanto o efeito tampão. De fato, como pode ser observado na Tabela 3.4, a perda de

massa do aço carbono em água destilada saturada com CO_2 foi três vezes maior comparada à perda de massa do aço carbono em solução salina saturada com dióxido de carbono. Aparentemente, esse processo corrosivo mais intenso diminui a eficiência do efeito tampão. Talvez, seja necessário uma concentração maior de CO_2 dissolvido no eletrólito para repor os íons de hidrogênio consumidos por esta intensa reação de corrosão na superfície do aço.

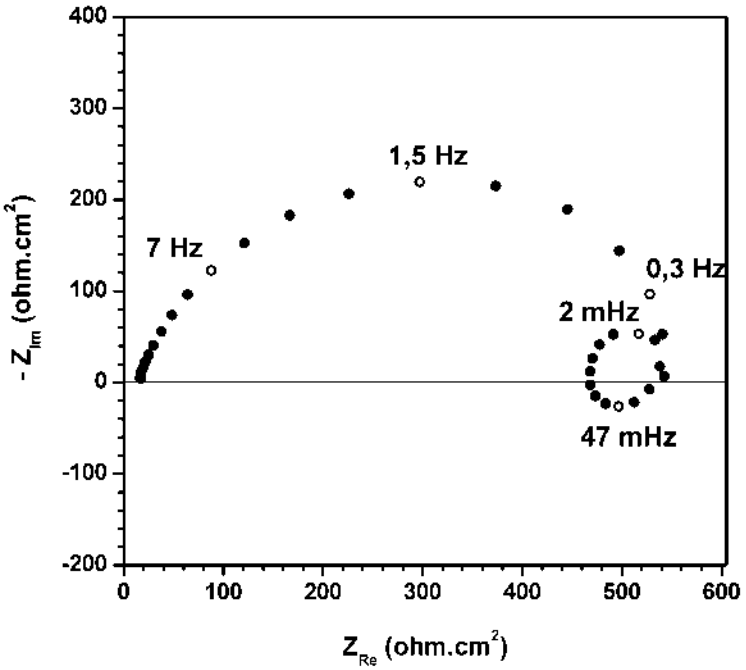


Figura 3.8: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2} = 1 bar) em pH 4,0 (ajustado com HCO_3^- 13 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão.

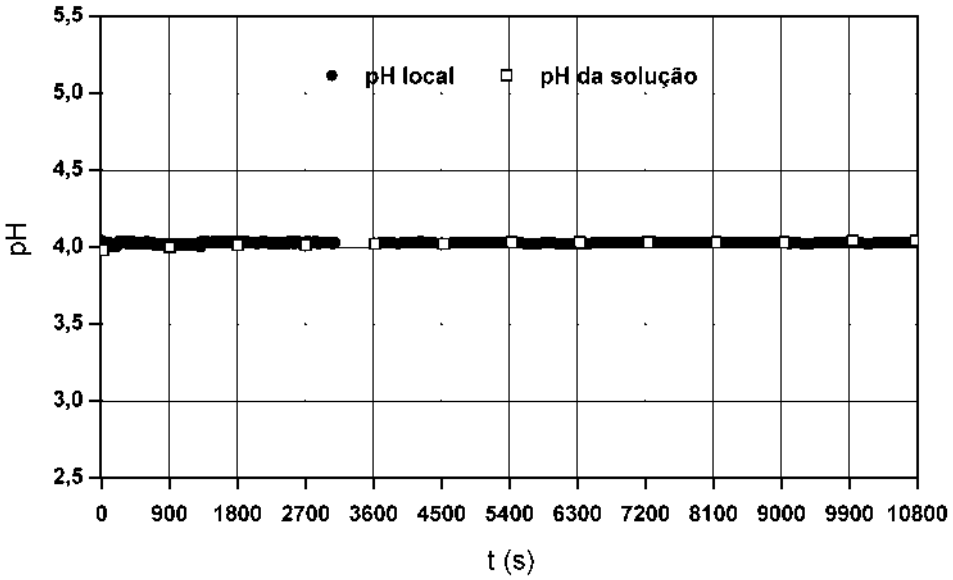


Figura 3.9: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 1 bar) em pH 4,0 (ajustado com HCO_3^- 13 mg L^{-1}) e 24 °C.

Com o propósito de realizar comparações entre resultados de corrosão do aço carbono X65 em NaCl e em água destilada, ensaios de impedância e perda de massa foram realizados mantendo a mesma concentração de CO_2 dissolvido em ambos os meios (ver Tabela 3.3), fazendo com que o CO_2 dissolvido deixasse de ser uma variável nessa comparação. Para isso, testes em água destilada saturada com CO_2 (p_{CO_2} = 0,437 bar) foram realizados. O diagrama de impedância apresentado na Figura 3.10 mostrou os mesmos três arcos observados em água destilada com maior pressão parcial de CO_2 (p_{CO_2}= 1 bar). Comparando os resultados de perda de massa em água (p_{CO_2} = 0,437 bar) e NaCl com a mesma concentração de CO_2 dissolvido, a corrosão do aço carbono ainda foi mais intensa em água destilada (ver Tabela 3.4). Esse comportamento precisa ser mais explorado, a fim de se entender o efeito da concentração salina nesse processo corrosivo. Entretanto fica claro que, as atividades e não concentrações devem ser consideradas para explicar a baixa corrosão do aço carbono em solução de NaCl comparado à água destilada para o mesmo pH e mesma concentração de CO_2 dissolvido. Esses resultados evidenciam que para compreender a influência da concentração salina na corrosão do aço carbono é necessário realizar os experimentos mantendo a mesma concentração de CO_2 dissolvido, um aspecto nem sempre considerado na literatura. Esse estudo será apresentado no capítulo 5.

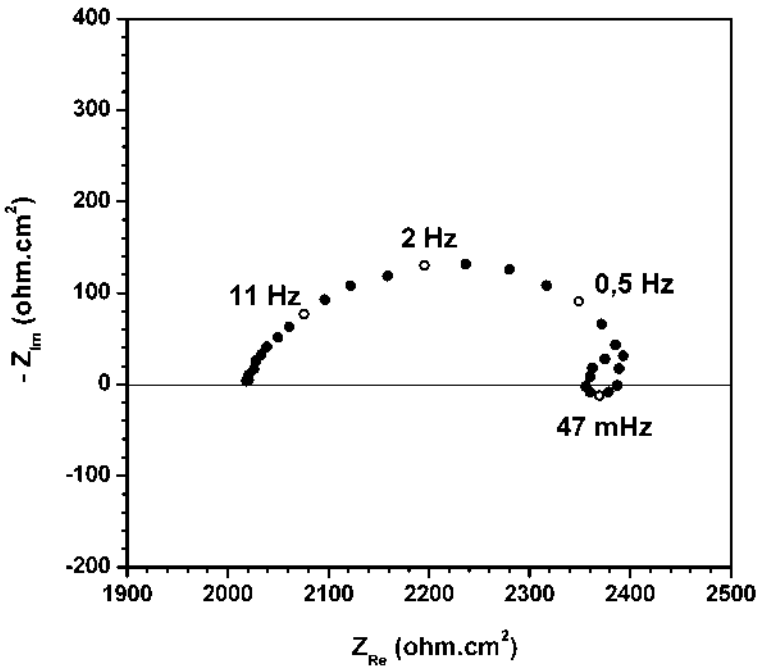


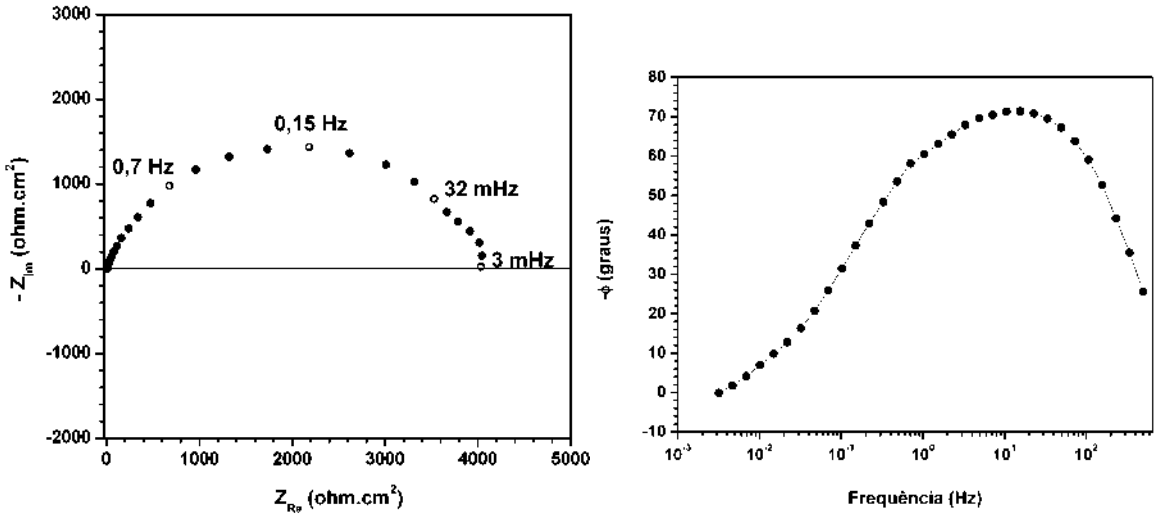
Figura 3.10: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 0,437 bar) em pH 4,0 (ajustado com HCl 1,8 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão.

Sem CO_2 *(*p_{N_2} *= 1 bar)*

As medidas de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M na ausência de CO_2 apresentou dois arcos capacitivos como mostrado na Figura 3.11. À primeira vista, o resultado pode indicar uma importante variação no mecanismo do aço carbono nessa condição. No entanto, o pH da solução medido durante o ensaio ficou em torno de 4, controlado pela circulação de um grande volume de solução, mas as medidas de pH local (Figura 3.13) mostraram que o pH local se manteve bem maior do que 4 durante o primeiro quarto de hora, alcançando valores maiores do que 7. Nesse pH, é possível que outra espécie adsorvida diferente de $FeOH_{ads}$ esteja atuando na superfície do ferro. Essa suposição pode ser evidenciada quando comparados os diagramas de impedância em pH 4 e 3,5 nas Figuras 3.11 e 3.12 respectivamente e as medidas de pH da solução e pH local nas Figuras 3.13 e 3.14. De fato, em pH 3,5 o diagrama de impedância apresenta os mesmo três arcos observados nas soluções contendo CO_2 e em água destilada na ausência de CO_2. A medida de pH local em NaCl 3,2 M pH 3,5 apresenta uma forma similar àquela em NaCl 3,2 M pH 4, entretanto os valores de pH local são menores, não ultrapassando

5,5; valor que permaneceu por poucos segundos. Esses resultados sugerem uma forte influência do pH local no mecanismo de corrosão do aço carbono em NaCl na ausência de CO_2. Comparando os resultados de perda de massa do aço X65 (Tabela 3.4) em solução salina na presença e ausência de CO_2 é possível notar que a perda de massa diminui cerca de quatro vezes de um meio para o outro. A corrosão no aço carbono em NaCl 3,2 M sem CO_2 foi a corrosão menos agressiva, com a menor perda de massa e maior R_{TC}. Para os testes conduzidos em pH 4, o pH inicial da solução foi ajustado com HCl 2,2 mg L^{-1} e para aqueles em pH 3,5 o pH inicial da solução foi ajustado com HCl 7 mg L^{-1}.

Um fato sobre a frequência característica do primeiro arco capacitivo é que normalmente processos não faradáicos ocorrem em altas frequências. Nos diagramas de impedância (Figuras 3.11 e 3.12) a frequência característica do primeiro arco capacitivo é 0,15 Hz para ambos e parecem ter um valor baixo para a relaxação da dupla camada. Entretanto, a capacitância para esse processo foi cerca de 200 µF cm^{-2}, valor apropriado para dupla camada elétrica para esse sistema. Esse processo pode estar sendo atrasado em função das fortes interações Coulômbicas produzidas por uma alta força iônica.



A **B**

Figura 3.11: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO_2, em pH 4,0 (ajustado com HCl 2,2 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. (A) Diagrama de Nyquist; (B) Diagrama de Bode.

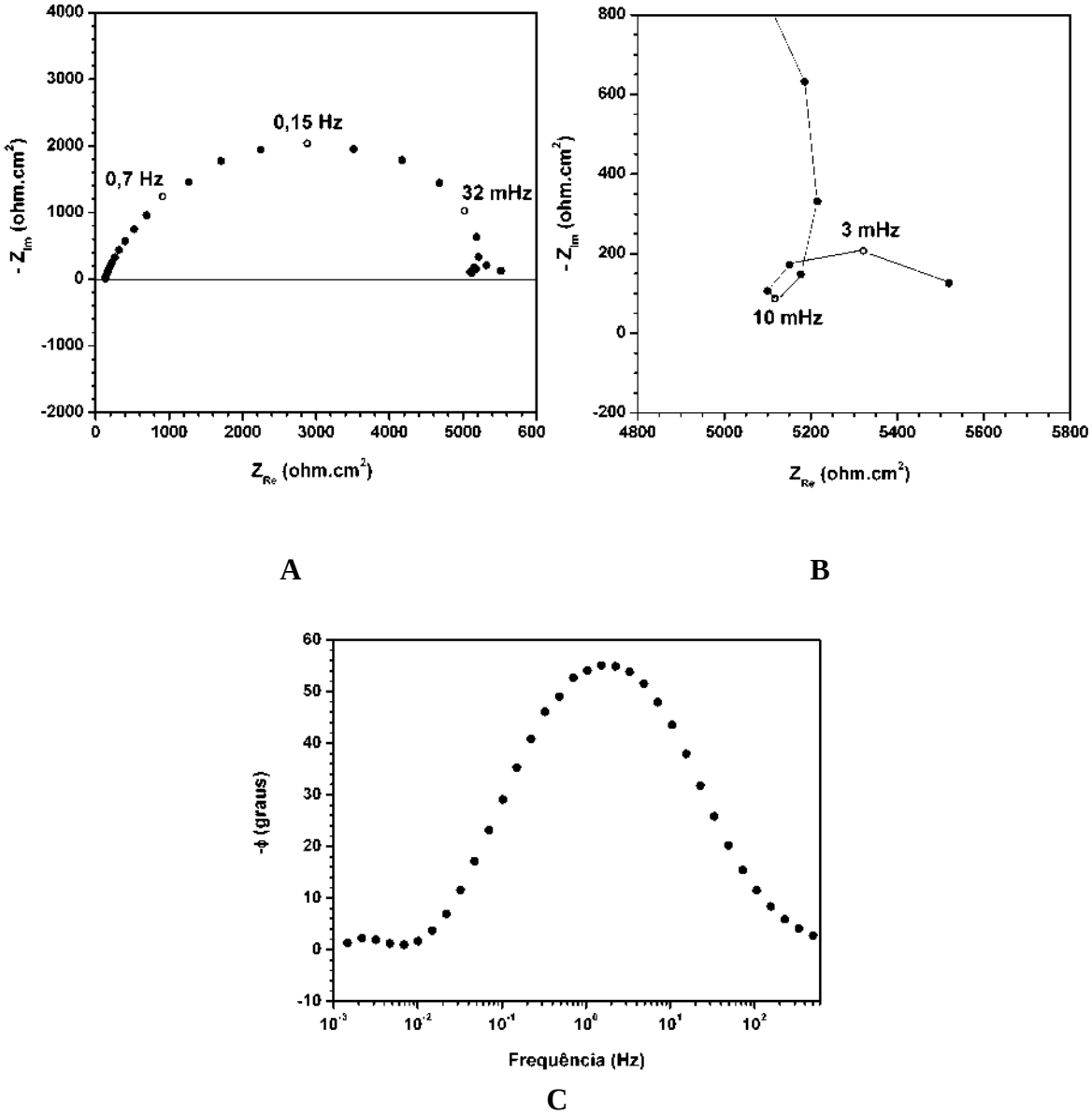


Figura 3.12: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO_2, em pH 3,5 (ajustado com HCl 7 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão. (A) Diagrama de Nyquist; (B) Zoom na região de baixas frequências; (C) Diagrama de Bode.

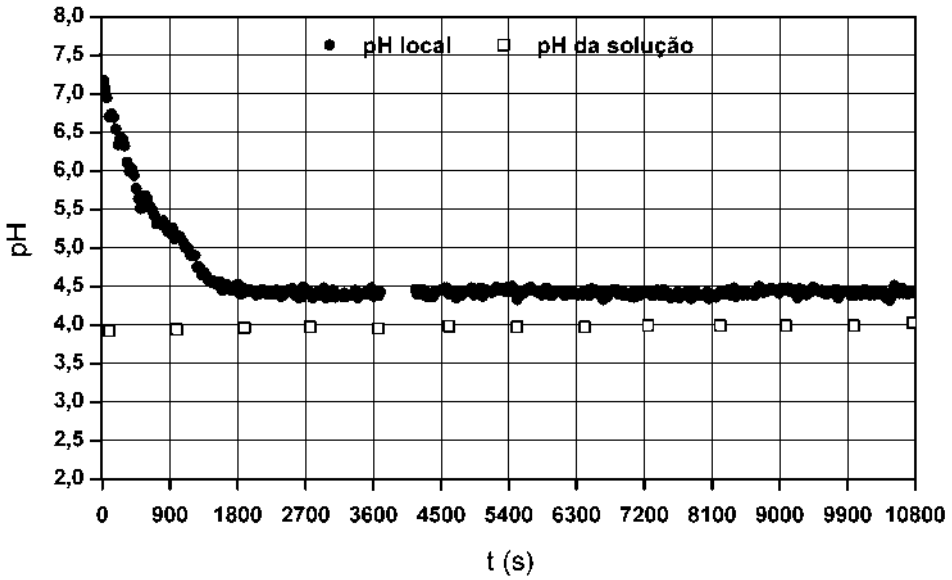


Figura 3.13: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO_2, em pH 4,0 (ajustado com HCl 2,2 mg L^{-1}) e 24 °C.

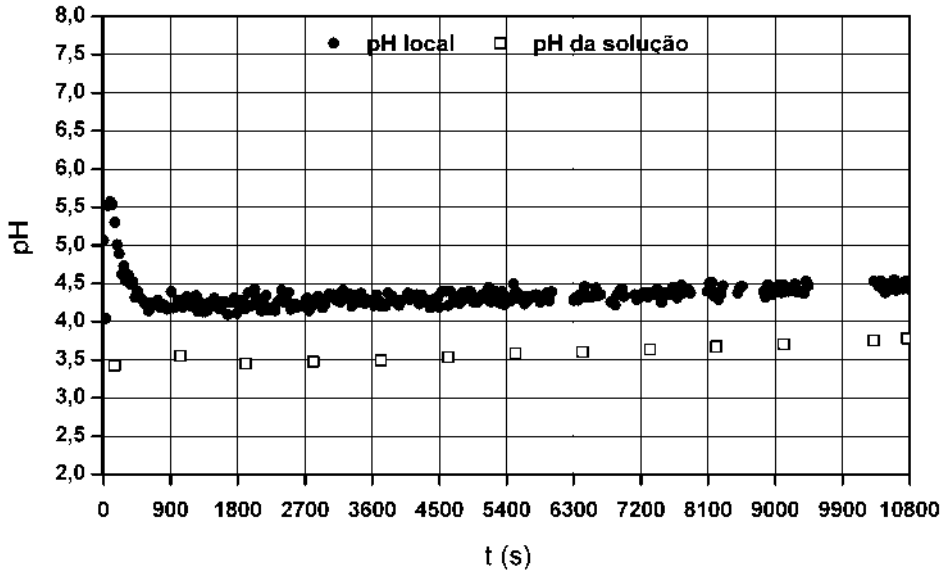
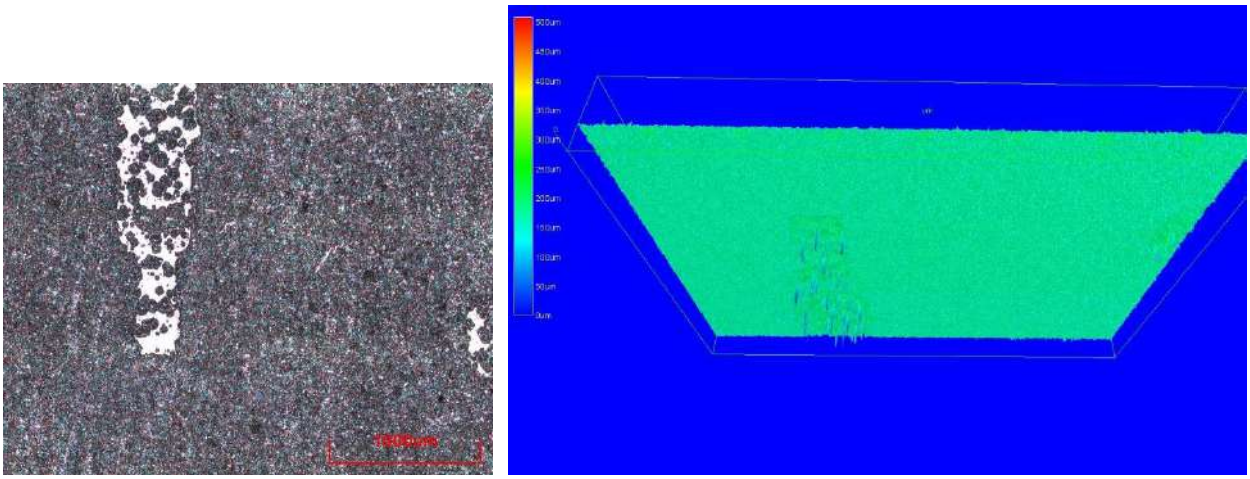


Figura 3.14: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO_2, em pH 3,5 (ajustado com HCl 7 mg L^{-1}) e 24 °C.

3.3.2 – Análise de imagem

Uma análise detalhada da superfície dos corpos de prova foi realizada utilizando um microscópio com capacidade de análise tridimensional com alta resolução. As imagens em 2D e as medidas topográficas em 3D foram realizadas após os ensaios de perda de massa e estão dispostas nas Figuras 3.15 – 3.18. Na Figura 3.15A, a análise em 2D da superfície do aço imerso em água saturada com CO_2 pode levar à conclusão de que há corrosão localizada no corpo de prova. Entretanto, a análise de superfície em 3D (Figura 3.15B) contradiz essa primeira análise, já que, não foram evidenciadas profundidades significativas nessa região. Contudo, é evidente que a superfície do corpo de prova sofreu uma corrosão intensa, em que esse ataque pode ter começado mais vigorosamente nessa região considerando as 64 horas de imersão, mas poderia expandir ao longo da superfície uniformemente, caso um tempo maior de imersão fosse utilizado. As Figuras 3.16, 3.17 e 3.18A referentes ao aço imerso em água destilada sem CO_2, NaCl 3,2 M saturado com CO_2 e NaCl 3,2 M sem CO_2, nesta ordem mostraram uma corrosão generalizada na superfície do corpo de prova corroborada pelo traço na Figura 3.18B. Esta última apresentou alguns pontos com corrosão com profundidade de aproximadamente 20 μm. A corrosão do aço mais acentuada aparece nas imagens da Figura 3.15 em água saturada com CO_2, que vai ao encontro das análises do diagrama de impedância e ensaios de perda de massa.

Dentro do tempo de imersão utilizado nos ensaios, pode-se dizer que a corrosão do aço carbono foi uniforme em todos as condições aqui apresentadas, e mais acentuada no aço imerso em água destilada saturada com CO_2.



A **B**

Figura 3.15: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Imagem topográfica em 3D.

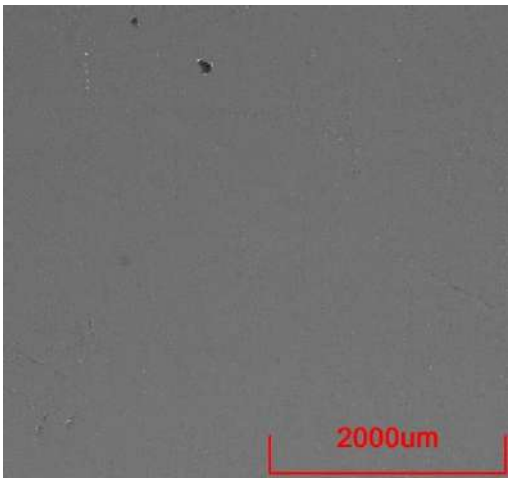


Figura 3.16: Imagem da superfície do corpo de prova em 2D para o aço X65 em água destilada sem CO_2 em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa.

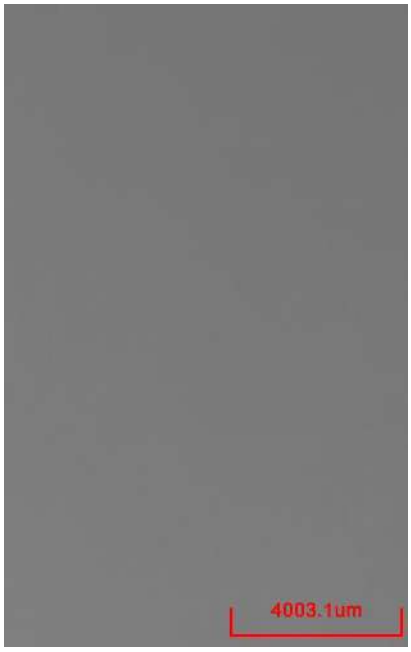
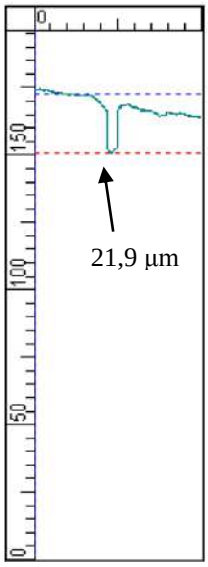


Figura 3.17: Imagem da superfície do corpo de prova em 2D para o aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 1 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa.

A



B

Figura 3.18: Imagem para o aço X65 em NaCl 3,2 M sem CO_2 em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.

3.4 – Discussão

Os resultados apresentados aqui mostram que em geral a impedância tem dois arcos faradáicos: um indutivo seguido por um arco capacitivo em uma faixa de frequência menor. O arco indutivo está sempre associado à relaxação de $\mathrm{Fe(I)_{ads}} \equiv \mathrm{FeOH_{ads}}$, relaxação de uma espécie proveniente da água, como mostrado por EPELBOIN e KEDDAM (1970) pela primeira vez. De acordo com o mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido mostrado por KEDDAM, MATTOS e TAKENOUTI (1981a e 1981b), o arco capacitivo, na região de mais baixas frequências, está relacionado com a relaxação de outra espécie de ferro adsorvida na superfície do eletrodo, no qual, ambas tem o mesmo ânion em suas estruturas como mostrado por BARCIA e MATTOS (1990).

BARCIA e MATTOS (1990) apresentaram um estudo sobre o papel dos ânions cloreto e sulfato no mecanismo de dissolução do ferro. Com base em seus resultados, na faixa de pH 0 - 2, quanto maior o pH, maior a concentração de cloreto necessária para que a influência desse íon fosse detectada experimentalmente. Isso indica que há uma competição entre cloreto/sulfato e $\mathrm{H_2O}$ nas estruturas das espécies adsorvidas $\mathrm{Fe^*(I)_{ads}}$ e $\mathrm{Fe(II)_{ads}}$, formadas a partir de $\mathrm{FeOH_{ads}}$, entretanto, nunca competem diretamente na superfície de ferro livre. Em pH $\geq$ 3, nenhuma influência de sulfato ou cloreto foram observadas experimentalmente, uma vez que, a quantidade de $\mathrm{OH^-}$ aumenta com o pH. O ponto mais relevante é que para todos os casos, o arco indutivo após o arco capacitivo relativo à dupla camada sempre esteve associado à relaxação de $\mathrm{FeOH_{ads}}$. Nenhuma reação paralela foi introduzida diretamente na superfície do ferro. Mesmo a dissolução de ferro-cromo investigada por KEDDAM *et al*. (1986), mostrou o mesmo arco indutivo referente à espécie adsorvida $\mathrm{FeOH_{ads}}$, até a concentração de 11% de Cr, composição que caracteriza o aço inox. Uma ação direta do $\mathrm{CO_2}$ na superfície do ferro, como o apresentado por NESIC *et al*. (1996b), NESIC *et al*. (2007) e KAHYARIAN *et al.* (2016), imporia um competição do $\mathrm{CO_2}$ com a $\mathrm{H_2O}$ por essa superfície de ferro livre.

Apesar de NESIC *et al.* (1996) terem proposto um complexo mecanismo no qual a etapa elementar precursora de todas as demais inclui a formação de $\mathrm{(FeCO_2)_{ads}}$ (ver Capítulo 2, seção 2.3.2.2), ou seja, consideram a interação direta de $\mathrm{CO_2}$ com o ferro livre, a análise qualitativa dos diagramas de impedância eletroquímica apresentados aqui mostram que o arco indutivo em menores frequências aparece nas medidas realizadas em água destilada com e sem $\mathrm{CO_2}$, o que mostra que a relaxação de $\mathrm{FeOH_{ads}}$ ocorre

independente da presença de CO_2, e que portanto, caso haja uma competição entre a água e o dióxido de carbono pela superfície de ferro livre, as interações com a água prevalecem. Dessa forma, de acordo com os resultados de impedância apresentados nesse capítulo, nenhum indício de que o CO_2 atue diretamente na superfície do aço carbono foi observado. Para assegurar tais afirmações, ensaios com elevadas pressões parciais de CO_2 são fundamentais para que essa competição seja observada.

3.5 – Conclusão

A avaliação da participação anódica do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono foi realizada principalmente através da técnica de impedância eletroquímica, o que permitiu a compreensão de muitos parâmetros relacionados a esse processo. As medidas eletroquímicas conduzidas em água destilada saturada com CO_2 sem a adição de qualquer eletrólito suporte só foram possíveis devido ao uso da célula de dois eletrodos, adaptada para autoclave pela primeira vez. A renovação da solução durante os ensaios propiciou a manutenção do pH, ponto fundamental para o estudo do mecanismo de corrosão. As medidas de pH local possibilitaram o entendimento da mudança de mecanismo nos ensaios conduzidos em NaCl 3,2 M em função de uma variação no pH da interface eletrodo/solução. De maneira geral, os diagramas de impedância mostraram três arcos: um capacitivo em mais altas frequências, relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por um arco indutivo e outro capacitivo em baixas frequências. A análise qualitativa dos diagramas indica claramente que o CO_2 não atua diretamente na superfície de ferro livre, uma vez que, o arco indutivo associado à relaxação da espécie $FeOH_{ads}$ adsorvida sobre a superfície do ferro aparece para todas as soluções saturadas com CO_2 em pH 4 e também para água pura. Apesar dos ensaios aqui apresentados serem bastante conclusivos, ensaios em altas pressões são necessários, a fim de se aumentar a concentração de CO_2 dissolvido, o que pode favorecer a observação da relaxação da espécie $(FeCO_2)_{ads}$, caso ela de fato exista. Este tópico incluindo o cálculo da impedância será abordado no Capítulo 4.

A p_{CO2}= 1 bar, a corrosão foi mais agressiva em água do que em solução salina. De fato o resultado de perda de massa do aço carbono em água destilada saturada com CO_2 foi três vezes maior quando comparado com o ensaio realizado em solução de NaCl saturada com CO_2. Esses resultados estão de acordo com os parâmetros de R_{TC}.

Capítulo 4 – Efeito das altas pressões parciais de CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono.

4.1 – Introdução

A corrosão pelo CO_2, também conhecida como *sweet corrosion*, é um dos maiores problemas de corrosão na indústria de óleo e gás e mais recentemente nas das grandes instalações industriais, já que estas têm usado a tecnologia de captura e armazenamento de CO_2, frequentemente abreviada como CCS (*Carbon Capture and Storage*) com o objetivo de combater as alterações climáticas através da redução das emissões de CO_2. Dessa forma, dois tipos de sistemas, sob altas pressões, relacionados à corrosão pelo CO_2 podem ser considerados na literatura: estudos em fase aquosa saturadas com CO_2 incluindo CO_2 supercrítico (mais representativo da produção de óleo e gás) e estudos em que a fase dominante é o CO_2 supercrítico contendo quantidades consideravelmente pequenas de água (mais representativo do transporte na tecnologia CCS) (SEIERSTEN 2001, CUI *et al.* 2006, CHOI *et al.* 2010, CHOI e NESIC 2011, DUGSTAD *et al.* 2011, ALAMI *et al.* 2011, ZHANG *et al.* 2012, XIENG *et al*. 2012, MOHAMMED NOR *et al.* 2012, CABRINI *et al.* 2014, SIM *et al*. 2014, HUA *et al*. 2014, HUA *et al*. 2015a, WEI *et al.* 2015, XU *et al*., 2016; TANG *et al.*, 2017).

No que diz respeito à corrosão na indústria petrolífera, no Brasil, além das reservas de óleo e gás se encontrarem em águas ultraprofundas, o que significa que estão sob pressões elevadíssimas, esse problema tem se intensificado principalmente devido a dois fatores: teores de CO_2 produzido ainda mais elevados em alguns poços do pré-sal e reinjeção de CO_2 para aumentar a pressão nos reservatórios e a produtividade dos poços, comumente chamado de EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Além do benefício citado, a reinjeção de gás carbônico tem sido identificada como uma das principais opções de se reduzir a emissão de gases do efeito estufa, princípio com conceito similar ao da tecnologia CCS, que envolve a captura do gás carbônico, o transporte via gasoduto e o armazenamento geológico. Segundo a PETROBRAS em 2015 três milhões de toneladas de CO_2 foram separados do gás natural e reinjetados no pré-sal na Bacia de Santos. Na fase de transporte, o CO_2 é geralmente comprimido no estado supercrítico (pressões e temperaturas maiores que 73,8 bar e 31,1 °C) de forma a impedir as quedas de pressão e

a ocorrência de regime de fluxo bifásico (XU *et al*., 2016), entretanto, o aumento na pressão parcial de CO_2 associado à presença de umidade nos dutos pode intensificar a corrosão do aço carbono.

A influência do aumento da pressão parcial de CO_2 na corrosão do aço carbono em meios aquosos tem sido investigada na literatura (SEIERSTEN 2001, NESIC, 2007; CHOI E NESIC, 2011; MOHAMMED *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012; MOREIRA *et al.*, 2013; HASSANI *et al.*, 2014; CABRINI *et al.* 2014, WEI *et al*., 2015; XU *et al*., 2016; TANG *et al.*, 2017), o objetivo final é conseguir realizar a predição da taxa de corrosão do aço carbono em presença de CO_2. Os modelos matemáticos, brevemente abordados no Capítulo 2, podem contribuir nessa predição, mas para isso, precisam ser abastecidos com dados confiáveis dentro do domínio de validade dos modelos. Até bem pouco tempo, a grande maioria dos modelos eram limitados à uma faixa de pressão parcial de CO_2 de 0 à 20 bar, já que, era a condição de serviço mais frequentemente encontrada na produção e transporte de óleo e gás no mundo (NYBORG, 2010). A extrapolação para pressões maiores do que 20 bar usando tais modelos sugerem desvios, com taxas de corrosão superestimadas (SEIERSTEN 2001, ZHANG *et al.*, 2012, CABRINI *et al.*, 2014). Para os modelos mecanicistas, de acordo com o trabalho de MOHAMED *et al.* (2011) uma possível explicação para a grande diferença entre a taxa de corrosão do aço carbono medida e estimada pode ser atribuída ao uso da lei de Henry para estimar a solubilidade do CO_2, que prevê uma quantidade de CO_2 dissolvido excessiva para pressões superiores a 20 bar. Esse desvio pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2, que mostram como a fração molar de CO_2 em água varia com a elevação da pressão, utilizando a lei de Henry e o modelo de MOHAMED *et al.* (2011), que considera a não idealidade do gás em altas pressões. Para o ramo da pesquisa que estuda a química da água dentro dos modelos mecanicistas em altas pressões, a não idealidade do gás e da solução devem ser considerados na predição da taxa de corrosão.

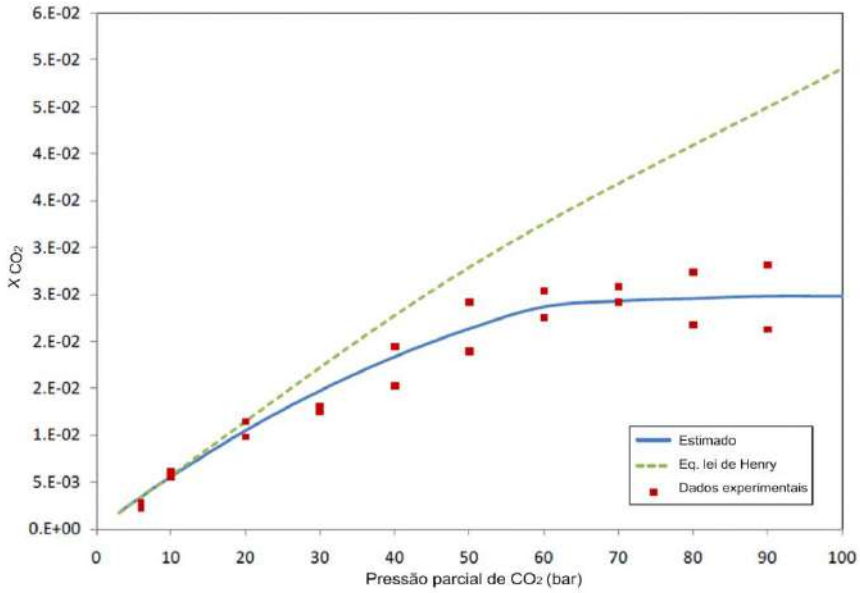


Figura 4.1: Fração molar de CO_2 em água a 25 °C, comparação entre modelos e dados experimentais (Imagem adaptada de MOHAMED 2011).

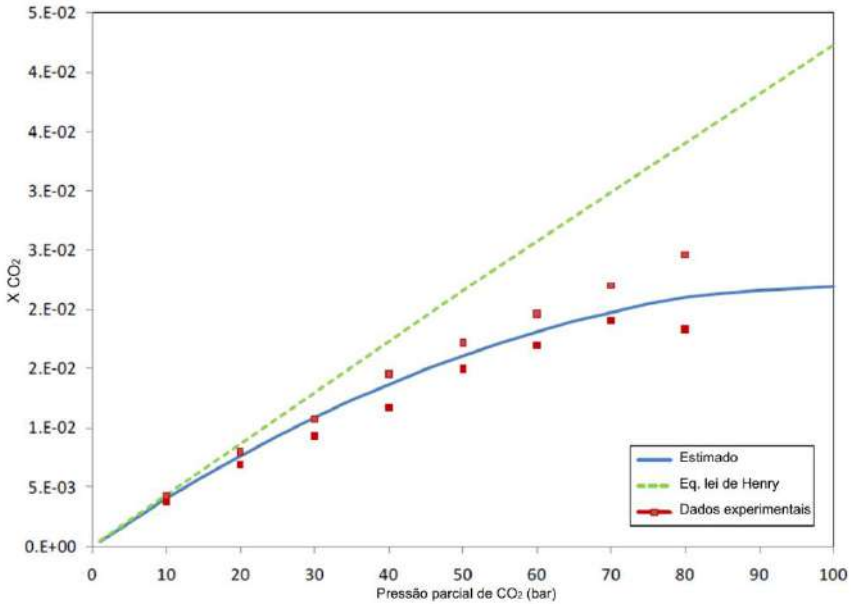


Figura 4.2: Fração molar de CO_2 em água a 40 °C, comparação entre modelos e dados experimentais (Imagem adaptada de MOHAMED 2011).

A comunidade científica tem se dedicado a ampliar o domínio de validade dos modelos e isso tem sido feito principalmente com foco nas soluções dos problemas presentes na tecnologia CCS, o que faz com que a maior parte da literatura se dedique aos estudos em que a fase dominante é o CO_2 supercrítico contendo baixíssimos teores de

água. A Tabela 4.1 apresenta um resumo com os trabalhos mais relevantes da literatura da corrosão pelo CO_2 no estado supercrítico em água destilada como a fase dominante. Em água destilada, nenhum trabalho com medidas eletroquímicas foi encontrado.

Tabela 4.1: Resumo da literatura da corrosão do aço X65 pelo CO_2 no estado supercrítico em água destilada como a fase predominante (Tabela adaptada de WEI *et al*., 2015).

Referência	T (°C)	pCO_2 (bar)	Tempo de imersão (h)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Y.S. Choi, S. Nesic, D. Young (2010)	50	80	**1)** 24 **2)** 120	**1)** 19 **2)** 10,5
A. Dugstad, B. Morland, S. Clausen (2011)	13 50	100 bar	48-96	**13 °C** = 1 - 5; **50 °C** = 3 - 40
Y. Zhang, X. Pang, S. Qu, X. Li, K. Gao (2012)	**1)** 50, 80, 110 e 130 **2)** 80	10 e 95	**1)** 168 **2)** 0,5; 2; 7; 23; 48; 96 e 168	**1) 10 bar** = 1,2 - 1; **95 bar** = 5 - 2 **2) 10 bar** = 17,2 - 1,64; **95 bar** = 28,3 - 7,26
M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, M. Radaelli (2014)	25 40 60	123-146	48-450	**25 °C** = 10 - 5; **40 °C** = 18 - 9; **60 °C** = 27 - 7
Y. Hua, R. Barker, A. Neville (2015)	50	80	6,5; 14; 24; 48; 96	10,8 - 4

Apesar do esforço para a compreensão dessas questões em altas pressões, é importante ressaltar que a discussão sobre o mecanismo de atuação do CO_2 na corrosão do aço carbono em baixas pressões permanece. Por isso, esse trabalho se propôs a estudar o papel do CO_2 no mecanismo de corrosão primeiramente em baixas pressões, não perdendo o foco na investigação de sistemas em pressões mais elevadas, estudo fundamental neste trabalho, uma vez que, caso o CO_2 viesse a atuar diretamente na superfície do ferro, como sugerido por NESIC *et al.* (1996), a elevação na concentração desse gás aumentaria a competição com a água pela superfície de ferro livre, o que

permitiria a observação através dos diagramas de impedância, como será ilustrado no decorrer do capítulo. Além de medidas de impedância, ensaios de perda de massa foram realizados com o propósito de investigar a influência da alta pressão na velocidade de corrosão. Os ensaios foram conduzidos em pressões parciais de CO_2 de 30 bar à temperatura ambiente e em pressões parciais de CO_2 de 110 bar a 40 °C, no estado supercrítico do CO_2 (no caso da fase vapor) e os resultados serão comparados àqueles obtidos em baixas pressões.

4.2 – Informações relevantes da literatura

O CO_2 puro pode ser encontrado em quatro fases distintas: gás, líquido, sólido e fluido supercrítico (Figura 4.3). Acima do ponto crítico (73,8 bar e 31,1 °C) a fronteira de separação entre as fases líquida e gasosa do CO_2 desaparece, resultando em uma única fase com comportamento de fluido supercrítico (KEMMERE 2005).

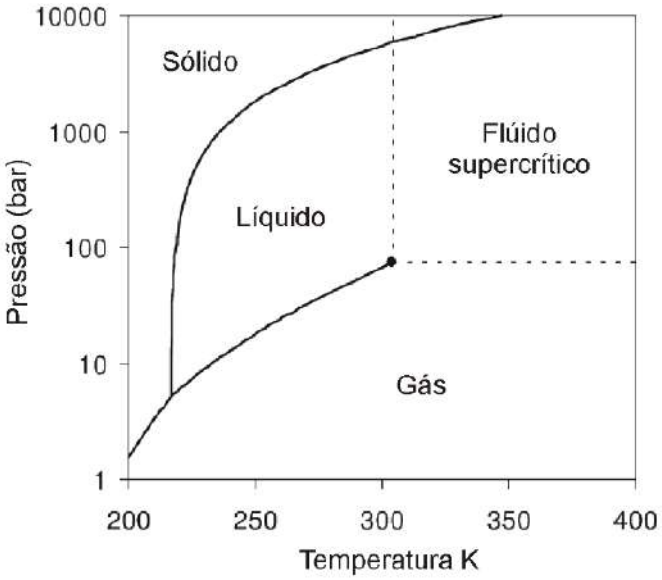


Figura 4.3: Diagrama de fase para o CO_2 puro com temperatura em Kelvin (Imagem adaptada de KEMMERE 2005).

Os fluidos supercríticos possuem algumas propriedades físico-químicas em que os valores transitam entre aqueles característicos dos líquidos e os característicos dos gases. A densidade de um fluido supercrítico está entre a de um gás e um líquido, entretanto apresenta valor mais próximo do líquido. A difusividade pode ser cem vezes

maior do que a de um líquido e mil ou dez mil vezes menor do que a de um gás. A viscosidade para um fluido supercrítico é quase a mesma de um gás, e é cerca de dez vezes menor do que a de um líquido (HIZIR E BARRON). Na Tabela 4.2 uma comparação entre valores de algumas propriedades físico-químicas do CO_2 nas fases gás, líquido e fluido supercrítico é apresentada.

Tabela 4.2: Propriedades físico químicas do CO_2 em diferentes fases (Tabela adaptada de MOHAMMED NOR, 2013).

	CO_2		Naftaleno em CO_2
	Densidade ρ (Kg m^{-3})	Viscosidade η (μPa s)	Coeficiente de difusão D (m^2 s^{-1})
Gás, 40 °C, 1 bar	2	16	$5{,}1 \times 10^{-6}$
Supercrítico, 40 °C, 100 bar	632	17	$1{,}4 \times 10^{-8}$
Líquido, 27 °C, 500 bar	1029	133	$8{,}7 \times 10^{-9}$

Estudos conduzidos por TAKENOUCHI E KENNEDY (1964) do sistema binário $H_2O - CO_2$ sobre a faixa de temperatura de 110 °C a 350 °C e em pressões de até 1600 bar determinam a curva crítica, como pode ser visto na Figura 4.4. A água pura, apresenta temperatura crítica de 374,2 °C e pressão crítica de 221,3 bar, enquanto o CO_2 puro 31,1 °C e 73,8 bar. O sistema binário $H_2O - CO_2$ possui temperatura crítica mínima de 265 °C e pressão 2150 bar em que um fluido supercrítico pode existir. Dessa forma, a discussão em torno do CO_2 supercrítico parece ser mais adequada em condições de ensaio em que a fase dominante é o CO_2, haja visto que os estudos de corrosão do aço carbono conduzidos em água saturada com CO_2 (fase aquosa dominante) não atingem tais pressões.

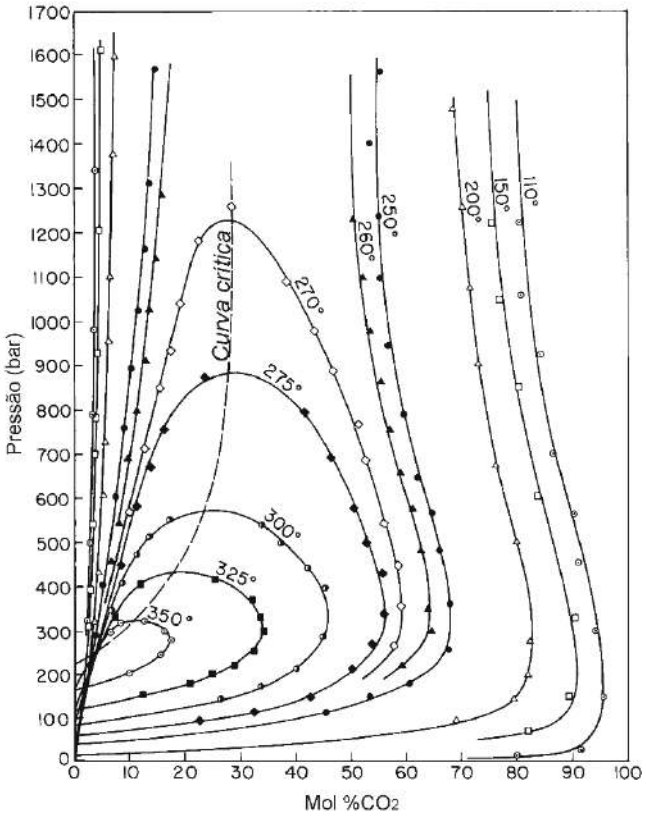


Figura 4.4: Isoterma com a composição das fases gás e líquido para o sistema binário $H_2O - CO_2$ e curva crítica (Imagem adaptada de TAKENOUCHI E KENNEDY, 1964).

Os sistemas sob alta pressão possuem diferenças na química da água em relação aos sistemas de baixa pressão que podem influenciar a velocidade de corrosão do aço carbono. Além disso, a não idealidade da solução nos sistemas sob alta pressão reflete em algumas constantes das reações de equilíbrio físico-químico no sistema $H_2O - CO_2$, que serão abordadas a seguir:

Dissolução do dióxido de carbono em alta pressão

Para condições em que a pressão parcial de CO_2 é baixa, a solubilidade do gás dióxido de carbono na água é governada pela lei de Henry (Equação II.2). Para condições de alta pressão de CO_2, uma equação similar é usada para determinar a constante de solubilidade de CO_2 na água (SPYCHER *et al.*, 2003):

$$K_{sol} = \frac{m_{CO_2}}{p_{CO_2}} \qquad \text{(IV.1)}$$

em que K_{sol} é a constante de solubilidade, m_{CO_2} é a molalidade (mol/kg$_{H_2O}$) e p_{co_2} é a pressão parcial de CO_2. A fração molar de CO_2 é calculada a partir da molalidade de CO_2 aquoso (SPYCHER *et al.*, 2003):

$$m_{CO_2} = \frac{55{,}508\ .\ x_{CO_2}}{1 - x_{CO_2}} \qquad \text{(IV.2)}$$

em que 55,508 é a molalidade da água e x_{CO_2}a fração molar de CO_2 dissolvido em água. Para um sistema em que a H_2O e CO_2 são os únicos componentes, a fração molar de H_2O pode ser diretamente calculada como 1 - x_{CO_2} em que a fração molar de CO_2 na água é:

$$x_{CO_2} = \frac{\phi_{CO2}(1 - y_{H2O})p_{tot}}{55{,}508 K^0_{CO2(g)}} \exp\left(-\frac{(p - p^0)\bar{V}_{CO2}}{RT}\right) \qquad \text{(IV.3)}$$

ϕ_{CO2} é a fugacidade do CO_2, y_{H2O} a fração molar de água quando CO_2 é a fase dominante, p_{tot} a pressão total, $\bar{V}_{CO2}$ o volume molar parcial médio do componente puro condensado sobre o intervalo de pressão p^0 a p, p^0 é a pressão igual a 1 bar, $K^0_{CO2(g)}$ é a constante de equilíbrio à pressão de 1 bar, R é a constate dos gases ideais e T a temperatura.

A hidratação do dióxido de carbono em alta pressão

A constante de hidratação do CO_2 (K_{hid}) em baixa pressão é K_{hid} = 2,58 x 10^{-3} e também é aplicável aos sistemas de alta pressão de CO_2, uma vez que, não é função da pressão e não é muito sensível à variação de temperatura (PALMER e VAN ELDIK, 1983).

Primeira e segunda ionização do ácido carbônico

As constantes de ionização K_{a1} e K_{a2} são uma função da pressão e temperatura. A Equação de ODDO E TOMSON (1982) apresentada na Tabela 2.2 (Capítulo 2) pode ser usada dentro da faixa de pressão de 1 bar a 1200 bar e temperatura de 0 °C a 200 °C.

Para pressões mais elevadas, o modelo de LI E DUAN (2007) pode ser usado (faixa de pressão de 1 bar a 3000 bar e temperatura de 0 °C a 100 °C). Segundo TANUPABRUNGSUN (2013), esses modelos possuem bons ajustes com desvio entre os modelos inferior a 15%. As constantes segundo LI E DUAN (2007) são dadas pelas Equações IV.4 e IV.5:

$$\begin{aligned}\ln K_1 = {} & 233{,}51 - 11974{,}38T^{-1} - 36{,}50lnT \\ & + (-450{,}80T^{-1} + 21313{,}18T^{-2} + 67{,}14T^{-1}lnT)(p - p_s) \\ & + (83{,}94T^{-1} - 4015{,}44T^{-2} - 12{,}40T^{-1}lnT)(p - p_s)^2\end{aligned} \tag{IV.4}$$

$$\begin{aligned}\ln K_2 = {} & -151{,}18 - 0{,}09T - 1362{,}25T^{-1} + 27{,}80lnT \\ & + (-295{,}14T^{-1} + 13890{,}15T^{-2} + 44{,}19T^{-1}lnT)(p - p_s) \\ & + (32{,}20T^{-1} - 1644{,}47T^{-2} - 4{,}74T^{-1}lnT)(p - p_s)^2\end{aligned} \tag{IV.5}$$

p_s é a pressão de saturação da água e T a temperatura.

Ionização da água

MARSHALL E FRANCK (1981) desenvolveram o seguinte modelo para a ionização da água:

$$\begin{aligned}\log K_w = {} & -4{,}098 - 3245{,}2{T_K}^{-1} + 2{,}2362\ x10^5{T_K}^{-2} - 3{,}984\ x10^7{T_K}^{-3} \\ & + \left(13{,}957 - 1262{,}3{T_K}^{-1} + 8{,}5641\ x10^5{T_K}^{-2}\right) log\rho\end{aligned} \tag{IV.6}$$

em que K_w em molal² é o produto iônico da água, ρ a densidade da água em g/cm³ e T_K a temperatura em Kelvin.

Além da química da água, é fundamental investigar o mecanismo reacional nos sistemas sob altas pressões. E este tem sido estudado apenas em baixas pressões (DE WAARD e MILLIAMS, 1975; SCHMITT e ROTHMANN, 1977; WIECKOSKI *et al.*, 1983a; GRAY *et al.*,1989; LINTER e BURSTEIN, 1999; REMITA *et al.*,2008; NESIC *et al.*,1996b; TRAN *et al.*, 2015). A elevação da pressão parcial de CO_2 promove o

aumento da concentração de CO_2 dissolvido (não de forma linear, mas em um comportamento próximo ao sugerido por MOHAMED (2011) para pressões superiores a 20 bar) e consequentemente o ácido carbônico, responsável por fornecer íons H^+, que é precursor da reação catódica, também aumenta, o que deve acelerar a reação de evolução de hidrogênio. Contudo, considerando o complexo mecanismo sugerido por NESIC *et al.* (1996) discutido no Capítulo 2, o CO_2 também teria um papel no mecanismo anódico, já que os autores sugerem que o CO_2 atua diretamente na superfície do ferro livre formando a espécie adsorvida $(FeCO_2)_{ads}$. A verificação da possível atuação do CO_2 na superfície do ferro livre se torna mais evidente a partir do aumento da concentração de CO_2 dissolvido, o que favoreceria a formação de $(FeCO_2)_{ads}$ na ausência de outros íons diferentes daqueles produzidos pelas reações do CO_2 com a H_2O. Apesar de não ter indicativo algum sobre sua formação em baixas pressões, como discutido no capítulo 3, essa é a única forma de observar essa influência do CO_2 no mecanismo anódico, caso de fato ocorra, e isso será apresentado nesse capítulo.

4.3 – Procedimento experimental

4.3.1 – Métodos

4.3.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica

Conforme discutido nas seções anteriores, a realização de medidas eletroquímicas em meios resistivos exige o uso de um aparato experimental adequado. Neste contexto, as medidas de impedância eletroquímica em altas pressões foram realizadas fazendo o uso da mesma célula de dois eletrodos descrita no Capítulo 3, com algumas adaptações necessárias para medidas em altas pressões. Nesta configuração, foram usados dois eletrodos idênticos em aço carbono, quadrados e planos (10 cm x 10 cm) embutidos em PEEK™ em uma montagem em que se dispunham paralelamente, distantes 2 mm um do outro. As medidas foram conduzidas em autoclave de 5 litros equipada para realizar medidas eletroquímicas *in situ*.

Para os experimentos realizados sob altas pressões, para evitar o acúmulo de um pequeno volume de solução entre os eletrodos, a solução foi renovada usando o sistema de controle de nível agora adaptado para sistemas sob alta pressão. Um volume entre 5 L

(0,005 m^3) e 10 L (0,01 m^3) foi utilizado na renovação da solução entre as placas durante as medidas de impedância eletroquímica. O pH, monitorado durante todo o ensaio através do pH metro da *corr instruments*, apropriado para medidas em alta pressão e temperatura, foi mantido entre 4,4 e 4,2. Antes de cada medida, a solução foi saturada com CO_2 durante 15 horas com uma vazão de 0,2 L min^{-1} e após a transferência da solução a autoclave foi pressurizada com a pressão de teste. A autoclave também foi desaerada com o gás de ensaio.

O potenciostato *Ivium CompacStat®* e seu *software* foram usados para realizar as medidas eletroquímicas com a mesma configuração descrita no Capítulo anterior.

4.3.1.2 – Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos de acordo com o procedimento ASTM G1. Os corpos de prova foram imersos em autoclave de 5 litros e para os ensaios sob alta pressão não foi necessário renovar a solução, uma vez que, o pH da solução iniciou em 4,4 e após cerca de 12 horas, o equilíbrio $CO_{2(g)}/CO_{2(aq)}$ foi estabelecido, e o pH ficou em torno de 3,91. Ao final das 64 horas de imersão, o pH foi 4,35. Durante as 64 horas de imersão dos corpos de prova, a solução na autoclave foi agitada a uma frequência de 50 rpm (0,833 Hz) com o propósito de homogeneizar a solução. Para estes ensaios as dimensões dos corpos de prova foram 1,3 cm x 1,3 cm x 2 cm. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata com pelo menos dois corpos de prova em cada experimento.

4.3.1.3 – Análise de imagem

As imagens em 2D e medidas de perfilometria para avaliar possíveis ataques de corrosão localizada foram realizadas nos corpos de prova, conforme o procedimento descrito no Capítulo 3.

4.3.2 – Material, soluções e condições experimentais

Os corpos de prova usados nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa em condição de alta pressão foram usinados a partir do aço carbono API 5L X65.

O preparo da superfície dos corpos de prova para os ensaios de impedância e para os ensaios de perda de massa foram realizados conforme o procedimento descrito no Capítulo 3.

As soluções de teste consistiram em água destilada e NaCl 3,2 M. O pH foi ajustado com pequenas quantidades de $NaHCO_3$ de forma que a solução de teste tivesse pH 3,95 ± 0,04. Os ensaios em água destilada foram realizados em duas condições experimentais; água saturada com CO_2 a 30 bar (3 x 10^6 Pa) de CO_2 e 24 °C e água saturada com CO_2 a 110 bar (11 x 10^6 Pa) de CO_2 e 40 °C (condição em que o CO_2 puro se encontra na fase de fluido supercrítico). O ensaio em solução de NaCl 3,2 M foi realizado apenas na condição de 30 bar (3 x 10^6 Pa) de CO_2 e 24 °C. Para os ensaios à 30 bar de CO_2, durante todo o tempo de experimento, o gás de teste foi continuamente borbulhado. Os experimentos foram conduzidos na ausência de oxigênio.

4.4 – Resultados

4.4.1 – Impedância e perda de massa

Os resultados de resistência à transferência de carga (R_{TC}) e perda de massa determinados a partir dos diagramas de impedância eletroquímica e dos ensaios de imersão estão dispostos na Tabela 4.3. Além disso, dados de concentração e fração molar de CO_2, obtidos a partir de modelos mecanicistas, também são apresentados. Um deles é proveniente do software comercial OLI® e o outro originário do estudo referente à química da água desenvolvido por MOHAMED *et al.* (2011) como parte de um trabalho para a construção do modelo para predição de corrosão denominado *Multicorp software* que vem sendo conduzido por um grupo de pesquisadores de Ohio. Como relatado anteriormente, a extrapolação dos modelos disponíveis para pressões maiores do que 20 bar apresentam desvios significativos e isso pode ser observado na Tabela 4.3, comparando os dados obtidos a partir das simulações feitas através do OLI® e do trabalho de MOHAMED *et al.* (2011). Segundo a simulação feita através do OLI®, um aumento na pressão parcial de CO_2 de 1 bar para 30 bar acarretaria em uma elevação na concentração de CO_2 dissolvido em vinte e cinco vezes. Utilizando o modelo desenvolvido por MOHAMED *et al.* (2011), o mesmo aumento na pressão parcial de CO_2 resultaria em uma elevação de aproximadamente 10 vezes na concentração de

$CO_{2(aq)}$. Considerando o desvio dos softwares disponíveis, o trabalho utilizado para algumas análises e discussões foi o do MOHAMED *et al.* (2011). Os resultados foram separados em dois grupos: água destilada saturada com CO_2 a 30 bar (24 °C) e 110 bar (40 °C) e NaCl saturada com CO_2 a 30 bar (24 °C).

Tabela 4.3: Comparação de dados experimentais e simulados obtidos em água destilada em baixas e elevadas pressões e em NaCl em alta pressão.

Parâmetros	Água destilada			NaCl
	Saturada com CO_2 (pCO_2 1 bar) T = 24 °C	Saturada com CO_2 (pCO_2 30 bar) T = 24 °C	Saturada com CO_2 (pCO_2 110 bar) T = 40 °C	Saturada com CO_2 (pCO_2 30 bar) T = 24 °C
Perda de massa (mg cm^{-2})	9,54 ± 0,08	7,46 ± 0,05	10,5 ± 0,2	64,5 ± 0,4
R_{TC} (ohm cm^2)	240	200	259	120
[CO_2] (M) OLI®	0,033	0,809	1,210	0,391
Fração molar de CO_2 Modelo desenvolvido por Mohamed *et al.* (2011)	0,002	0,019	0,027	---

4.4.1.1 – Resultados em água destilada

O possível papel do CO_2 no mecanismo de corrosão do aço carbono foi investigado em água destilada com uma fração molar de dióxido de carbono aproximadamente dez vezes maior, usando pCO_2 = 30 bar, e quatorze vezes maior, usando pCO_2 = 110 bar, comparado aos resultados obtidos em baixa pressão parcial de CO_2 (pCO_2 = 1 bar). Na Figura 4.5, o diagrama de impedância exibe os mesmos três arcos daqueles observados a 1 bar: um capacitivo em altas frequências, relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por um arco indutivo e outro capacitivo não muito bem definido em baixas frequências. A perda de massa para os ensaios de imersão em água destilada a 30 bar CO_2 foi de 7,5 mg cm^{-2}, valor menor do que para os ensaios em água destilada com pCO_2 = 1 bar (ver Tabela 4.3). Apesar dessa pequena redução na perda de massa, a frequência característica do arco capacitivo da dupla camada elétrica é a mesma para as impedâncias em ambas as condições (7 Hz), assim como a frequência

característica do arco indutivo (0,15 Hz). Isso pode indicar que o processo corrosivo não foi acelerado significativamente pelo aumento da pressão. É importante considerar que nas primeiras 12 horas, o equilíbrio $CO_{2(g)}/CO_{2(aq)}$ ainda não havia sido alcançado, o que fez com que o ensaio permanecesse em um pH um pouco mais elevado (pH = 4,4) do que a condição inicialmente proposta de pH 4, o que pode ter influenciado nesse resultado de perda de massa.

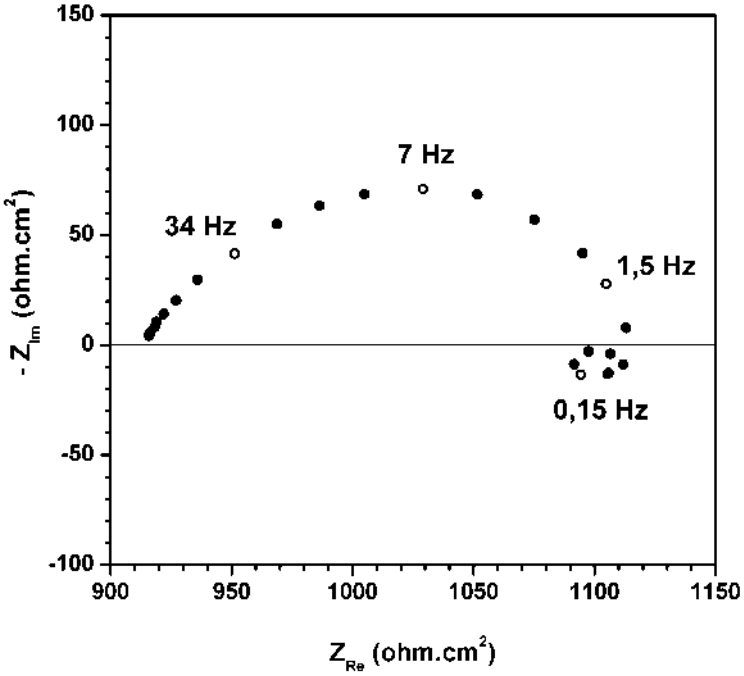


Figura 4.5: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) em pH 4,4 (ajustado com HCO_3^- 200 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão.

Para uma condição de pressão e temperatura ainda mais elevadas, p_{CO_2}= 110 bar e 40 °C, condição esta em que o CO_2 puro encontra-se no estado supercrítico, nenhuma diferença em relação ao comportamento do diagrama foi observada. Assim como para todas as condições experimentais em que se tinha água destilada saturada com CO_2, três arcos foram observados, um capacitivo em mais altas frequências, seguido por um arco indutivo e outro capacitivo em baixas frequências, mostrando que os processos interfaciais são os mesmos nestas condições, o que indica que o CO_2 não atua diretamente na superfície do ferro livre. A perda de massa do aço carbono em água destilada com pCO_2 = 110 bar e 40 °C foi 10,5 mg cm^{-2}, valor maior comparado às demais condições. A elevação da temperatura produz um cenário diferente, em que, ao mesmo tempo que

gera a redução da solubilidade de CO_2 na água, que poderia diminuir a corrosão, também provoca uma aceleração do processo corrosivo, já que, pode acelerar a cinética das reações nos casos em que não há formação de filme de siderita. Isso foi observado no trabalho de CABRINI *et al.* (2014). De forma geral, os diagramas de impedância e os resultados de perda de massa sugerem que em água destilada o processo corrosivo do aço carbono não foi acelerado de forma significativa com o aumento da pressão.

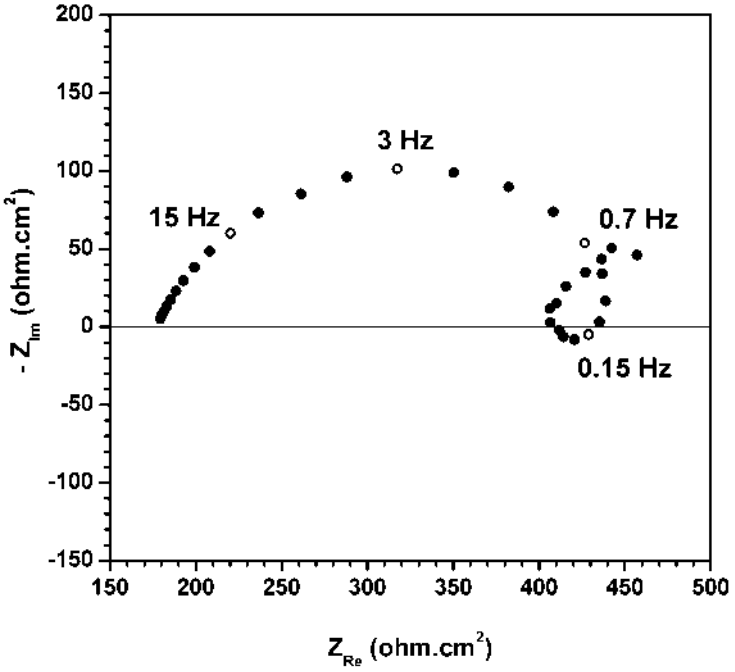


Figura 4.6: Diagrama de impedância do aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 110 bar) em pH 4,4 (ajustado com HCO_3^- 400 mg L^{-1}) e 40 °C medido no potencial de corrosão.

4.4.1.2 – Resultados em NaCl 3,2 M

Os resultados na presença de NaCl, denotam um efeito expressivo da alta pressão parcial de CO_2 na corrosão do aço carbono. No diagrama de impedância (Figura 4.7) o processo eletroquímico na superfície do aço carbono em solução salina em p_{CO_2}= 30 bar foi acelerado comparado à solução salina em p_{CO_2} = 1 bar. No primeiro caso, o processo ocorreu três vezes mais rápido do que no último. Isso pode ser visto através da frequência característica do arco capacitivo da dupla camada elétrica que para p_{CO_2}= 30 bar foi 5 Hz enquanto para p_{CO_2} = 1 bar foi 1,5 Hz. O mesmo ocorreu com a frequência característica

do arco indutivo, que foi 0,15 Hz para NaCl à 30 bar de CO_2 e 0,047 Hz para NaCl a 1 bar. O valor de perda de massa em NaCl 3,2 M a 30 bar de CO_2, foi 64 mg cm^{-2}, valor muito maior comparado àqueles obtidos em água destilada. Apesar do resultado de perda de massa ter sido muito maior do que em qualquer outra condição aqui estudada, o diagrama de impedância apresentou comportamento similar, os mesmos três arcos observados a 1 bar e a 30 bar de CO_2 foram detectados. Comparando o comportamento do aço carbono no sistema $H_2O - CO_2$ com $NaCl - CO_2$, é possível observar que o papel da pressão na corrosão não é o mesmo nos dois meios. De alguma forma, a pressão exerceu uma influência significativa na perda de massa do aço carbono em NaCl 3,2 M que não ocorreu em água destilada (CHOY e NESIC, 2011). WEI *et al.* (2015) mostraram que em NaCl 3,5%, o aço carbono X70 sofreu um processo corrosivo mais intenso a 9,5 MPa do que a 1 MPa nas primeiras 50 horas de imersão à 80 °C. WEI *et al.* (2015) compararam seus resultados com os de ZHANG *et al.* (2012), que investigaram a taxa de corrosão do aço X65 em água destilada. A taxa de corrosão do aço carbono a 9,5 MPa e 80 °C com tempo de imersão de 0,5 hora (tempo que antecede a formação de filme de siderita), foi 119 mm ano^{-1} em solução salina e 28,3 mm ano^{-1} em água destilada, ou seja, quatro vezes maior, resultado com a mesma tendência daqueles apresentados neste trabalho (Tabela 4.3).

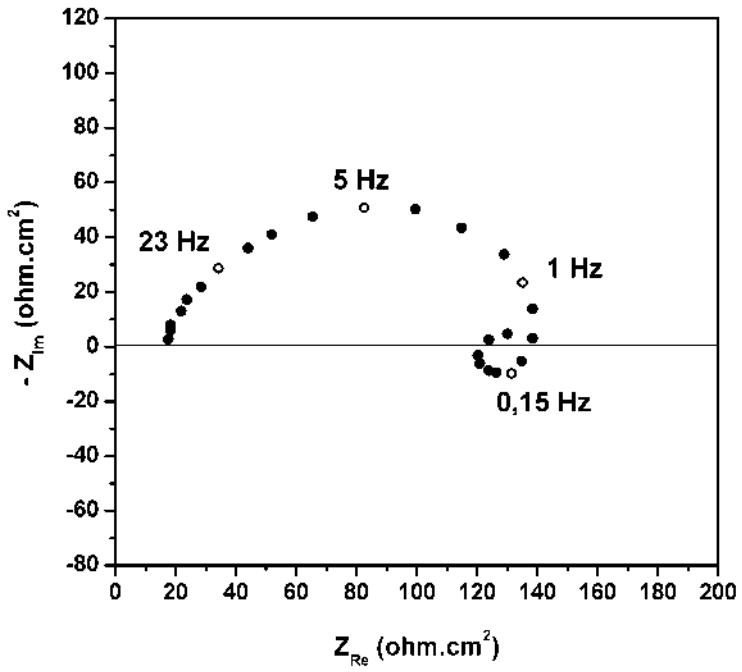
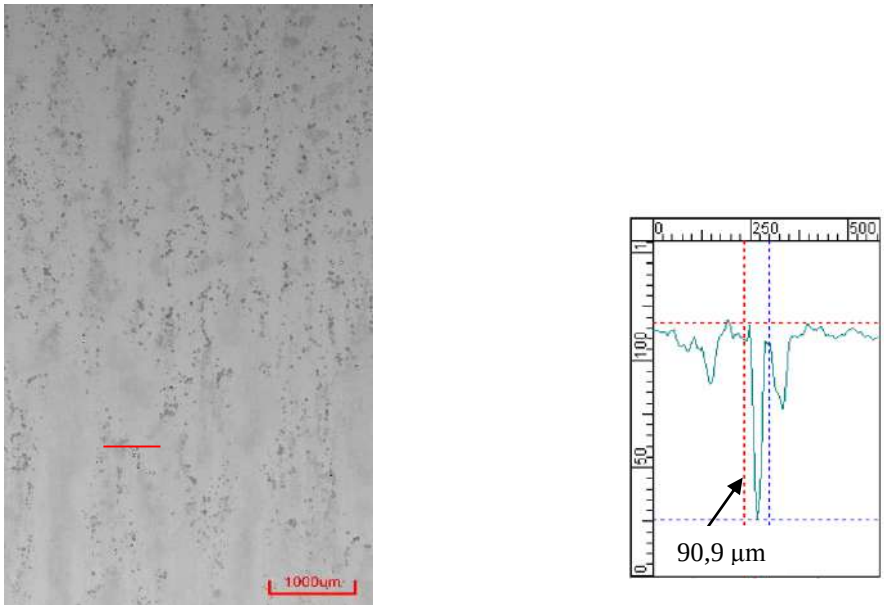


Figura 4.7: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) em pH 4,4 (ajustado com HCO_3^- 800 mg L^{-1}) e 24 °C medido no potencial de corrosão.

4.4.2 – Análise de imagem

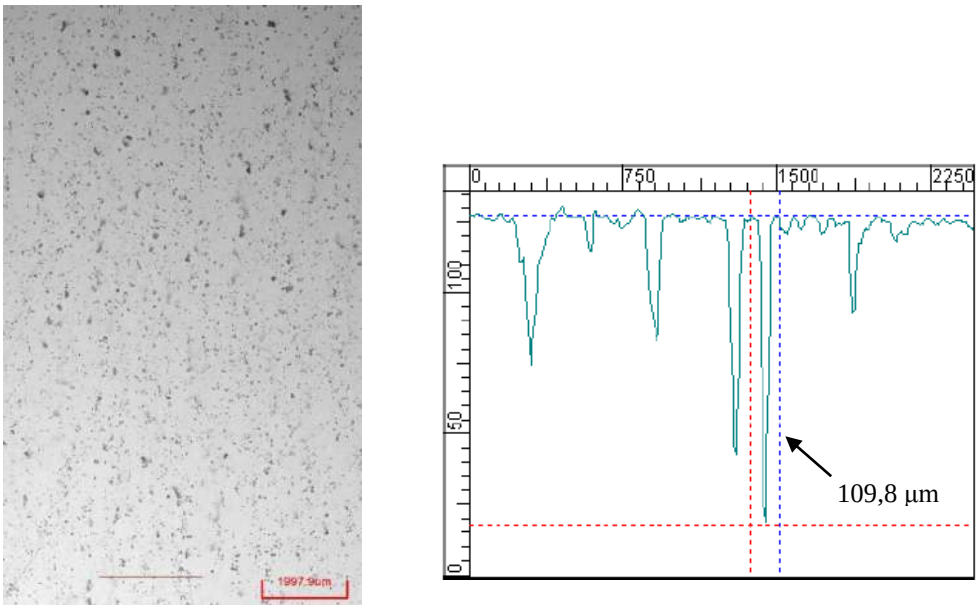
A análise da superfície dos corpos de prova foi realizada utilizando um microscópio confocal. As imagens em 2D e as medidas topográficas em 3D foram realizadas após os ensaios de perda de massa em que os corpos de prova foram expostos a três diferentes condições: água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) a 24 °C, água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 110 bar) a 40 °C, NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) a 24 °C apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 respectivamente. Para as três condições experimentais, as imagens em 2D, corroboradas pelas análises de perfilometria em 3D, mostram corrosão localizada no aço carbono. No entanto, a corrosão localizada no aço carbono apareceu em maior quantidade sob a condição de água destilada saturada com p_{CO_2}= 110 bar a 40 °C. Sob pressão parcial de CO_2 de 30 bar, foram observados pites nos aços imersos em água destilada e em solução salina. Entretanto, em NaCl 3,2 M, a corrosão generalizada foi predominante, embora as profundidades dos pites sejam similares. Diferentemente dos ensaios em baixas pressões, em altas pressões parciais de CO_2 a corrosão nos corpos de prova não foi exclusivamente generalizada,

apresentando pontos de corrosão localizada com profundidade de até 110 µm. A avaliação topográfica dos corpos de prova indica uma influência da pressão na corrosão localizada.



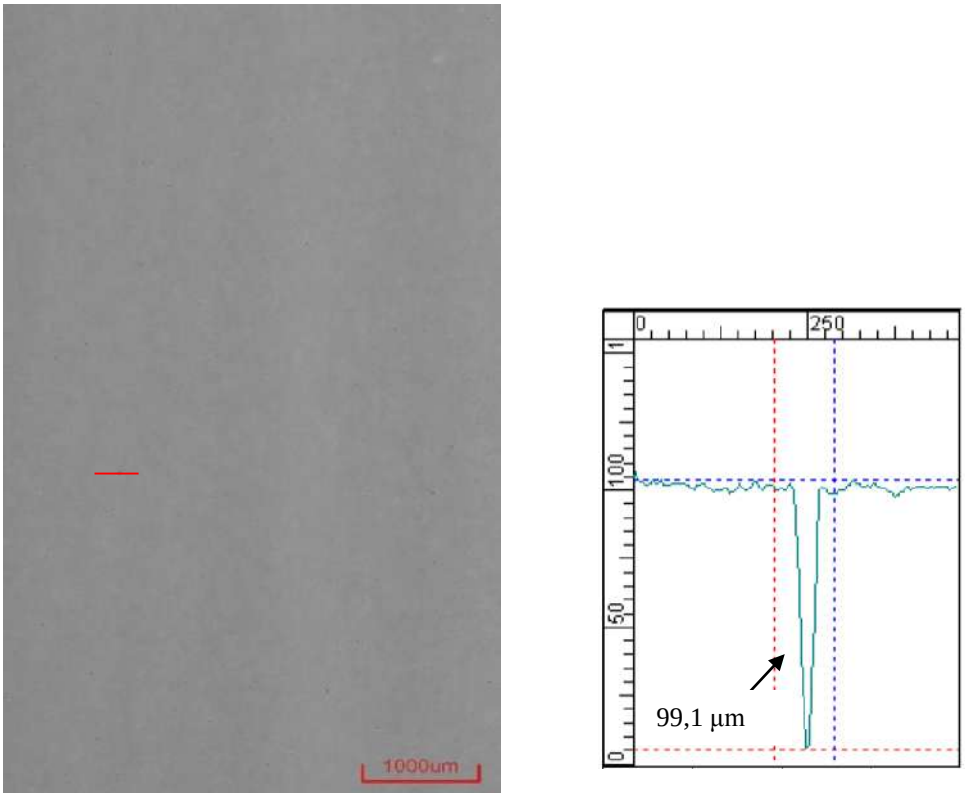
A **B**

Figura 4.8: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) em pH 4,0 e 24 °C feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



A **B**

Figura 4.9: Imagem para o aço X65 em água destilada saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 110 bar) em pH 4,0 e 40 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



A **B**

Figura 4.10: Imagem para o aço X65 em NaCl 3,2 M saturada com CO_2, (p_{CO_2}= 30 bar) em pH 4,0 e 24 °C, feita após o ensaio de perda de massa. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; Traço da superfície corroída marcada em A.

4.5 – Discussão

Os diagramas de impedância para os ensaios realizados sob alta pressão parcial de CO_2 apresentaram o mesmo comportamento daqueles obtidos em baixas pressões. O arco indutivo está sempre associado à relaxação de $FeOH_{ads}$ (EPELBOIN e KEDDAM, 1970). Os resultados da impedância não mostraram indícios de uma atuação direta do CO_2 na superfície do ferro livre para formar a espécie adsorvida $FeCO_{2ads}$, como sugerido por NESIC *et al.* (1996), mesmo em p_{CO_2}elevada, condição em que se tem alta concentração de CO_2 dissolvido. Uma análise mais elaborada pode ser feita calculando os diagramas de impedância como segue.

O esquema de reação abaixo será escrito em expressões matemáticas considerando a isoterma de adsorção de Langmuir, no qual, θ é a fração da superfície do eletrodo

recoberta por uma espécie intermediária. Especificamente, θ_1 indica a fração da superfície do eletrodo recoberta por $\mathrm{Fe(I)_{ads}} \equiv \mathrm{FeOH_{ads}}$ e $\theta_2 \equiv (\mathrm{FeCO_2})_{\mathrm{ads}}$ e (1-θ_1-θ_2) é a superfície de ferro livre.

O esquema de reação considerado é:

$$\mathrm{Fe}_{(s)} + \mathrm{H_2O}_{(l)} \xrightarrow{k1} \mathrm{Fe(I)_{ads}} + \mathrm{e}^- + H^+_{(aq)} \qquad \text{(IV.7A)}$$

$$\mathrm{Fe(I)_{ads}} \xrightarrow{k2} \mathrm{Fe(II)_{sol}} + OH^-_{(aq)}{}^- + \mathrm{e}^- \qquad \text{(IV.7B)}$$

$$\mathrm{Fe}_{(s)} + \mathrm{CO_{2(aq)}} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{FeCO_2})_{\mathrm{ads}} \qquad \text{(IV.7C)}$$

Cineticamente, a expressão do balanço de massa (Equações IV.8 e IV.9) para θ_1 e θ_2 podem ser escritas na seguinte forma:

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2)[\mathrm{H_2O}] - k_2\theta_1 \qquad \text{(IV.8)}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_3(1 - \theta_1 - \theta_2)[\mathrm{CO_2}] - k_{-3}\theta_2 \qquad \text{(IV.9)}$$

onde k é a constante de velocidade da reação dada por $k = k_0 exp(B_i E)$ e $B_i = \alpha_i F/RT$, α é o coeficiente de transferência, F é a constante de Faraday e R é a constante dos gases. k é um parâmetro que depende do potencial e θ do potencial e do tempo. β é um parâmetro de ajuste de unidades, o qual conecta a fração da superfície recoberta θ e à concentração das espécies adsorvidas em mol cm^{-2}. β é considerado para ser igual a 10^{-8} mol cm^{-2}, que corresponde aproximadamente a uma monocamada para o caso de um intermediário ligado a um átomo da superfície metálica (KEDDAM *et al*., 1981a).

O balanço de carga fornece o fluxo de corrente através do eletrodo:

$$\frac{I}{F} = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2)[\mathrm{H_2O}] + k_2\theta_1 \qquad \text{(IV.10)}$$

onde I é expresso em Ampere.

O estado estacionário é caracterizado pela constância do recobrimento de cada espécie intermediária na superfície com o tempo, ou seja, $\frac{d\theta_1}{dt} = 0$ e $\frac{d\theta_2}{dt} = 0$ nas Equações IV.8 e IV.9. Assim, o valor no estado estacionário de $\overline{\theta_1}$ e $\overline{\theta_2}$ calculado são:

$$\overline{\theta_1} = \frac{k_1 k_{-3}[\mathrm{H_2O}]}{k_2 k_{-3} + k_1 k_{-3}[\mathrm{H_2O}] + k_2 k_3[\mathrm{CO_2}]} \qquad \text{(IV.11)}$$

$$\overline{\theta_2} = \frac{k_2 k_3[\mathrm{CO_2}]}{k_2 k_{-3} + k_1 k_{-3}[\mathrm{H_2O}] + k_2 k_3[\mathrm{CO_2}]} \qquad \text{(IV.12)}$$

A partir das Equações IV.8, IV.9 e IV.10 a impedância faradáica pode ser calculada através de uma pequena perturbação na interface do eletrodo. Para isso, uma flutuação de onda senoidal $\tilde{E}$ de pequena amplitude em torno do potencial estacionário $|\Delta E|$ é imposta, conforme Equação IV.13. A flutuação em torno do potencial estacionário ocorre em uma dada frequência. Para a frequência em Hz, a frequência angular ω é igual a $2\pi f$.

$$\tilde{E} = |\Delta E|[\exp(j\omega t)] \qquad j = \sqrt{-1} \qquad \text{(IV.13)}$$

usando a identidade matemática de Euller $\exp(j\omega t) = \cos \omega t + j \operatorname{sen} \omega t$ tem-se:

$$\tilde{E} = |\Delta E|\,[\cos \omega t + j \operatorname{sen} \omega t] \qquad \text{(IV.14)}$$

A flutuação no potencial produz uma flutuação $\tilde{I}$ na corrente em torno do valor de corrente estacionária. A impedância faradáica Z pode ser então calculada:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{E}} = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_{TC}} \; -F(k_1[\mathrm{H_2O}] - k_2)\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}} - Fk_1[\mathrm{H_2O}]\frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}} \qquad \text{(IV.15)}$$

em que a flutuação da fração da superfície do eletrodo recoberta ($\tilde{\theta}_1$ e $\tilde{\theta}_2$) é dada pelas Equações IV.16 e IV.17

$$\frac{\widetilde{\theta}_1}{\widetilde{E}} = \frac{k_1 B_1\left(1-\overline{\theta_1}-\overline{\theta_2}\right)[\mathrm{H_2O}]-k_2 B_2\overline{\theta_1}}{k_1[\mathrm{H_2O}]+k_2+\beta jw-\frac{k_1 k_3[\mathrm{H_2O}][\mathrm{CO_2}]}{\beta jw+k_3[\mathrm{CO_2}]+k_{-3}}} \tag{IV.16}$$

$$\frac{\widetilde{\theta}_2}{\widetilde{E}} = \frac{-k_3[\mathrm{CO_2}]\frac{\widetilde{\theta}_1}{\widetilde{E}}}{k_3[\mathrm{CO_2}]+k_{-3}+\beta jw} \tag{IV.17}$$

Como pode ser visto na Equação IV.15, impondo $k_1[\mathrm{H_2O}] < k_2$ então $(k_1[\mathrm{H_2O}] - k_2) < 0$ e a relaxação de teta 1 $\left(\frac{\widetilde{\theta}_1}{\widetilde{E}}\right)$ é um processo indutivo. Para melhor ilustrar esse ponto, os valores da Equação IV.15 podem ser analisados quando $\omega \to 0$. Nesse caso $\lim_{\omega\to 0}\left(\frac{1}{Z}\right) = \frac{1}{R_p}$ e a Equação IV.18 considerando apenas teta 1 pode ser escrita:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{TC}} - F(k_1[\mathrm{H_2O}] - k_2)\frac{\widetilde{\theta}_1}{\widetilde{E}}\bigg|_{\omega=0} \tag{IV.18}$$

A análise feita baseada na Equação IV.18 mostra que quando $k_1[\mathrm{H_2O}] > k_2$, ou seja, $k_1[\mathrm{H_2O}] - k_2 > 0 \to R_p > R_{TC}$, logo a relaxação de teta 1 é um processo capacitivo e quando $k_1[\mathrm{H_2O}] < k_2$, ou seja, $k_1[\mathrm{H_2O}] - k_2 < 0 \to R_p < R_{TC}$, a relaxação de teta 1 é um processo indutivo. De forma análoga, considerando apenas o termo da relaxação de teta 2 na Equação IV.15, $k_1[\mathrm{H_2O}]$ é sempre maior do que zero, logo caso $\theta_2 \equiv (\mathrm{FeCO_2})_{\mathrm{ads}}$ de fato fosse formado, a relaxação de teta 2 apareceria sempre como um arco capacitivo, já que, $R_p > R_{TC}$, no entanto a relaxação de teta 2 nunca foi vista experimentalmente. Na Equação IV.17, a frequência característica deste arco é dada pela razão $-(k_3[CO_2] + k_{-3})/\beta$, logo, é uma função de $\mathrm{CO_2}$. Uma competição entre a relaxação capacitiva de teta 2 e indutivo de teta 1 deveria aparecer nos diagramas de impedância. Considerando o processo competitivo entre $\theta_1 \equiv \mathrm{FeOH_{ads}}$ e $\theta_2 \equiv (\mathrm{FeCO_2})_{\mathrm{ads}}$, aumentando a pressão parcial de $\mathrm{CO_2}$, o processo capacitivo proveniente da relaxação de teta 2 deveria eliminar o arco indutivo (Figura 4.11A), uma vez que, essa condição favoreceria a formação de $(\mathrm{FeCO_2})_{\mathrm{ads}}$ (Figura 4.11B). Essa evolução no diagrama de impedância está esquematizada na Figura 4.11.

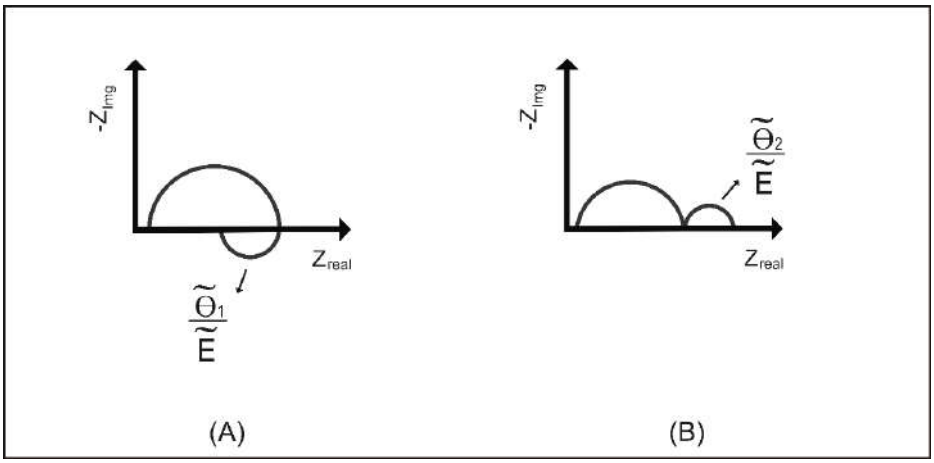


Figura 4.11: Ilustração do diagrama de impedância para a dissolução do ferro em meio ácido considerando que CO_2 atua sobre a superfície livre de ferro. (A) Ilustração da relaxação de $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$; (B) Ilustração da relaxação de $\frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}}$.

Finalmente, se um caminho de dissolução é introduzido em teta 2 produzindo outra espécie adsorvida, como normalmente visto na literatura (NESIC *et al.*, 1996b; NESIC, 2007 e KAHYARIAN *et al.* 2016) a relaxação de teta 2 pode ser transformada em indutivo como ilustrado na Figura 4.12, e dois arcos indutivos deveriam ser vistos. Esse tipo de diagrama nunca foi visto experimentalmente na presença de CO_2. Outro aspecto relevante é que o segundo arco indutivo, associado à relaxação do $(FeCO_2)_{ads}$ deveria aumentar com a pressão. Além disso, seria um fato surpreendente detectar um papel direto do CO_2 na superfície de ferro livre, uma vez que, nem mesmo ânions provenientes de ácidos fortes como cloreto e sulfato foram capazes de substituir a água na superfície do eletrodo em pH 4 como mostrado por BARCIA e MATTOS (1990).

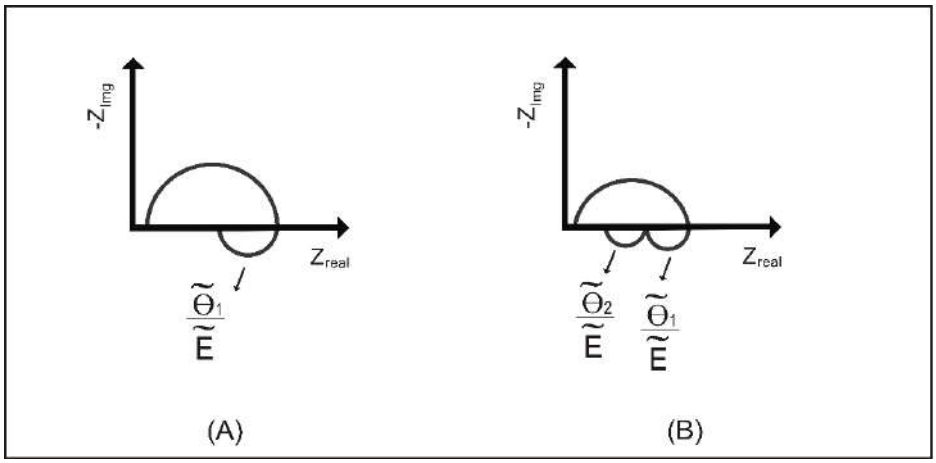


Figura 4.12: Ilustração do diagrama de impedância para a dissolução do ferro em meio ácido considerando que CO_2 atua sobre a superfície livre de ferro. (A) Ilustração da relaxação de $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$; (B) Ilustração da relaxação de $\frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}}$.

Sobre os ensaios de imersão, diferentemente dos resultados obtidos em baixas pressões parciais de CO_2, o resultado de perda de massa do aço carbono em NaCl 3,2 M a 30 bar de CO_2, apresentou um valor muito maior comparado àqueles imersos em água destilada. Esse comportamento tem sido observado na literatura em condições de alta pressão parcial de CO_2 (ZHANG *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2015) e o aumento da corrosão quando NaCl é adicionado tem sido explicado baseado no mecanismo de MACFARLANE e SMEDLEY (1986) em que a formação de um intermediário que contém cloreto $(FeClOH)^{-}_{ads}$ em sua estrutura aceleraria a dissolução anódica do ferro durante o processo corrosivo livre de filme de CO_2 (LIU *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2015). A participação de ânions no mecanismo de dissolução anódica do ferro foi considerada na literatura na grande maioria das vezes baseada apenas nos coeficientes angulares de curvas de polarização (BECH-NIELSEN, 1976; KUO e NOBE, 1978). Geralmente associado a essa técnica está um grande número de intermediários propostos cuja justificativa experimental não é apresentada. MACFARLANE e SMEDLEY (1986) baseados no trabalho do sistema ferro-cloreto desenvolvido por KUO e NOBE (1978), fizeram o uso de impedância eletroquímica para propor um mecanismo reacional de dissolução de ferro em soluções de cloreto. Os autores fizeram algumas correlações com o mecanismo de dissolução de ferro em soluções de sulfato de KEDDAM *et al.*, (1981a). Entretanto o procedimento experimental utilizado por MACFARLANE e SMEDLEY (1986) é discutível e distinto daquele utilizado por KEDDAM *et al.*, (1981a).

MACFARLANE e SMEDLEY (1986) que estudaram a dissolução de ferro em baixa e alta polarização, onde encontraram dois coeficientes angulares bem diferentes, 0,075V/década para o primeiro e 0,04V/década para o último. Ao estudarem a dissolução de ferro em baixas polarizações, os autores ignoraram a influência da adsorção de hidrogênio, podendo-se presumir que alguns dos resultados apresentados não são característicos do processo de dissolução do ferro, mas devido ao recobrimento da superfície por hidrogênio adsorvido. MACFARLANE e SMEDLEY (1986) e KEDDAM *et al.*, (1981a) possuem interpretações diferentes para esse coeficiente angular encontrado em baixas polarizações. Como apresentado na revisão da literatura (Capítulo 2), BARCIA e MATTOS (1990) avaliaram a influência dos ânions cloreto e sulfato no mecanismo de dissolução do ferro e para pH $\geq$ 3, o mecanismo V (Capítulo 2 - seção 2.3.2.1) da dissolução do ferro pode ser considerado inteiramente, independente do ânion presente na solução. A corrosão mais acentuada observada em solução salina sob alta pressão parcial de CO_2 comparado à água destilada ainda não é bem entendida, mas evidencia um efeito da pressão sobre essa corrosão.

4.6 – Conclusão

O uso da célula de dois eletrodos adaptado para autoclave permitiu a realização de medidas de impedância em água sob elevadas pressões parciais de CO_2, algo que não havia sido realizado na literatura. A análise dos diagramas de impedância mostraram claramente que, mesmo sob elevadas pressões parciais de CO_2, este não atua diretamente na superfície de ferro livre, uma vez que, o arco indutivo associado à relaxação de uma espécie de ferro-água adsorvida sobre a superfície do ferro livre aparece para todas as soluções, inclusive, as saturadas com CO_2. O cálculo da impedância mostrou que a relaxação de teta 2 deveria se manifestar sempre como um arco capacitivo, contudo isso não foi observado. A flutuação de teta 2 mostrou que a frequência característica é uma função da concentração de CO_2, logo o aumento da pressão parcial deveria produzir nos diagramas de impedância uma competição entre a relaxação capacitiva de teta 2 e indutiva de teta 1. Assim, aumentando a pressão parcial de CO_2, o processo capacitivo proveniente da relaxação de teta 2 ($\theta_2 \equiv FeCO_{2ads}$) deveria eliminar o arco indutivo característico da relaxação de teta 1 ($\theta_1 \equiv FeOH_{ads}$), uma vez que, essa condição experimental favoreceria

a formação de $FeCO_{2ads}$. Entretanto, isso não foi observado nos resultados aqui apresentados.

Em elevada pressão parcial de CO_2 a corrosão mais intensa foi em NaCl 3,2 M e não em água destilada, como observado em baixa pressão parcial de CO_2, algo que ainda não é bem compreendido.

Capítulo 5 – O efeito da concentração de cloreto na corrosão do aço carbono em presença de CO_2

5.1 – Introdução

A corrosão pelo CO_2 é um processo complexo afetado por diversos fatores; dentre os quais, é possível citar a concentração salina. No Brasil, a maior parte das reservas de petróleo e gás está em campos marítimos, em condições que incluem elevada concentração de cloreto de sódio, podendo alcançar até 25% m/v nos campos do pré-sal. (COSTA, T., SOARES, P., 2009).

O efeito dos íons cloreto na corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 é abordado mais comumente na literatura em função da sua influência na corrosão localizada (SUN *et al.*, 2003; GAO, *et al.*, 2014; PESSU, *et al.*, 2015). Neste caso, a corrosão está associada com a formação seguida de uma deterioração localizada da camada de carbonato de ferro ($FeCO_3$) na superfície do aço. Essa camada é um subproduto do processo de corrosão que ocorre quando a concentração de íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excede o limite de solubilidade e precipita na forma de $FeCO_3$. A reação ocorre preferencialmente em meios alcalinos, onde a concentração de carbonato é maior e a solubilidade do carbonato de ferro (II) é menor, e em condições experimentais que incluem elevada pressão parcial de CO_2 e elevada temperatura (NESIC *et al.*, 2003, PESSU, *et al.*, 2015). A influência da concentração de cloreto na corrosão do aço em meios contendo CO_2 também foi tema de estudos com foco na corrosão localizada (SUN *et al.*, 2003; JIANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014), em que a elevada concentração salina pode estar associada à dissolução localizada do filme de $FeCO_3$.

O efeito da alta concentração de NaCl na corrosão uniforme do aço carbono em soluções saturadas com CO_2 foi investigado pela primeira vez por FANG *et al*. (2006). Sob pressão atmosférica e em baixa temperatura (5 °C), variando a concentração de NaCl de 3% m/v a 25% m/v em pH inicial 4, os autores observaram através de medidas potenciodinâmicas e RPL (resistência à polarização linear) uma diminuição não linear na taxa de corrosão do aço C1080 com o aumento da concentração de sal. Em trabalho posterior, FANG *et al.* (2010) apresentaram novos resultados a 20 °C, dessa vez incluindo ensaios de perda de massa com tempo de imersão de 24 horas, onde a mesma tendência

foi observada. ELIYAN *et al*. (2012), a fim de avaliar o efeito da concentração de sal na corrosão do aço carbono, estudaram o comportamento do aço X100 em solução salina saturada com p_{CO2} = 1 bar, variando a concentração de NaCl de 0,5% m/v a 8% m/v, com pH inicial entre 4,2 e 4,8 a temperatura de 20 °C. A taxa de corrosão determinada por medidas potenciodinâmicas alcançou um valor máximo em NaCl 1,5% m/v, diminuindo para as soluções mais concentradas. Em temperatura ambiente, KANIMOZHI *et al.* (2014) avaliaram o efeito da concentração de cloreto de sódio na corrosão dos aços X42 e X60 sob pressão atmosférica de CO_2 e condição de fluxo turbulento. Os autores variaram a concentração de NaCl de 1% m/v a 30% m/v, e a taxa de corrosão determinada através de ensaio de perda de massa em tempos de imersão de 24, 48, 72 e 96 horas para ambos os aços aumentou no sentido da elevação da concentração até a solução de 5% m/v e diminuiu para as soluções com concentrações de cloreto de sódio maiores do que 5% m/v. O pH inicial da solução ficou em torno de 7 e o pH final em torno de 5.

O entendimento do efeito da concentração de NaCl na corrosão do aço carbono está associado à concentração de CO_2 dissolvido em cada solução com concentração diferente de sal. A ionização de ácido carbônico formado a partir do CO_2 atua produzindo H^+, precursor da reação catódica nesse processo corrosivo. Quando um sal é adicionado à água, o mesmo dissocia e seus íons são prontamente solvatados por moléculas de água. A fraca afinidade das moléculas apolares de CO_2 diminui ainda mais com a adição de sal e o CO_2 dissolvido é então eliminado da molécula polar de água. A solubilidade do CO_2 portanto, diminui com o aumento da concentração de sal. Essa questão muitas vezes não é nem citada pelos autores, porque neste caso, além do efeito da concentração de sal, existe uma outra variável, a concentração de CO_2 dissolvido.

Neste trabalho, o efeito da concentração salina na corrosão uniforme do aço carbono foi investigado nas soluções de NaCl com concentrações variando de 17 mmol/L (0,1 % m/v) a 1692 mmol/L (10 % m/v), fixando a concentração de CO_2 dissolvido através da variação da pressão parcial desse gás a 22 °C. Ensaios em soluções de Na_2SO_4 com mesma força iônica das soluções de cloreto de sódio e concentração de CO_2, citadas anteriormente, também foram realizados a fim de avaliar a existência de alguma influência dos ânions cloreto e sulfato nessa corrosão.

5.2 – Procedimento experimental

5.2.1 – Métodos

5.2.1.1 – Medidas de impedância eletroquímica

As medidas de impedância foram realizadas de acordo com o mesmo procedimento relatado no Capítulo 3 - seção 3.2.1.1. A célula de dois eletrodos foi utilizada para diminuir a resistência da solução para $NaCl$ 17 mmol/L e Na_2SO_4 5,9 mmol/L. Além disso, essa montagem permitiu a renovação de solução necessária para manter o pH constante.

5.2.1.2 – Medidas de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos de acordo com o procedimento ASTM G1. A imersão dos corpos de prova foi feita em autoclave de 2,2 L equipada com um sistema de controle de nível usado para renovar a solução. Através deste sistema, cerca de 50 L de solução foram usados para manter o pH dentro da faixa de 3,91 a 4,25. O tempo de ensaio foi de 64 horas. A solução na autoclave foi agitada a uma frequência de 50 rpm (0,833 Hz) com o propósito de homogeneizar a solução. Para estes ensaios as dimensões dos corpos de prova foram 1,3 cm x 1,3 cm x 2 cm. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata com pelo menos dois corpos de prova em cada experimento.

5.2.1.3 – Ensaios de polarização linear

Os ensaios de polarização foram realizados em uma célula de teste com capacidade de 0,5 L usando um sistema de três eletrodos (Figura 5.1), ou seja, contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho de disco rotatório, feito a partir de aço carbono API 5L X65, e eletrodo de referência de sulfato mercuroso (0,64 *vs* EPH – eletrodo padrão de hidrogênio) para as soluções em sulfato de sódio e de calomelano saturado (0,241 *vs* EPH) para as soluções em cloreto de sódio. A medida de polarização foi iniciada após a medida de potencial de circuito aberto (OCP) para se determinar o potencial de corrosão. O potenciostato *Ivium CompacStat®* e seu *software* foram usados para realizar as medidas eletroquímicas. Para avaliar o ramo catódico, as curvas de polarização foram conduzidas começando 600 mV abaixo do OCP e terminando 100 mV acima do OCP a

uma velocidade de varredura de 0,125 mV/s a fim de se obter uma curva de polarização quase-estacionária. A velocidade de rotação do eletrodo foi de 1000 rpm. A queda ôhmica foi corrigida, com base em medidas de impedância eletroquímica realizadas previamente.

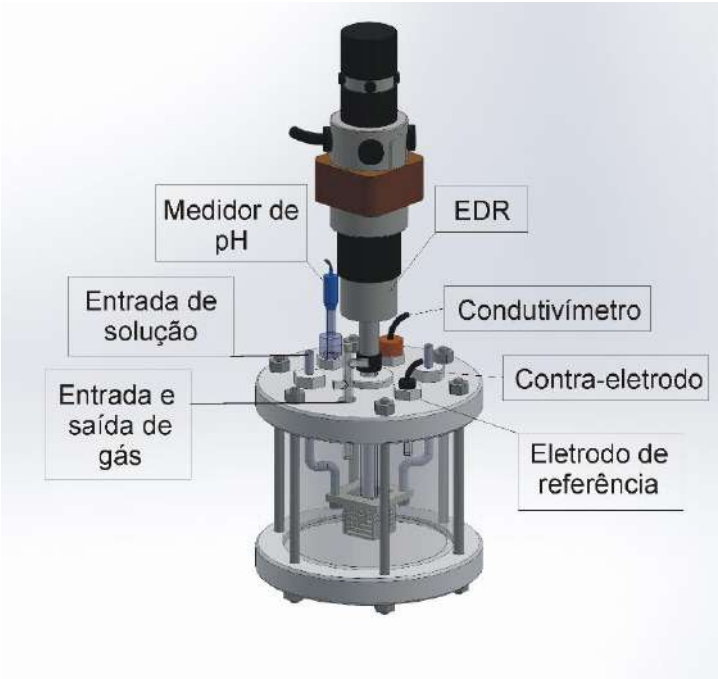


Figura 5.1: Montagem esquemática da célula eletroquímica.

5.2.1.4 – pH local

As medidas de pH local foram realizadas exatamente conforme o procedimento relatado no Capítulo 3 - seção 3.2.1.2.

5.2.1.5 – Análise de imagem

As imagens em 2D e medidas de perfilometria foram realizadas conforme o procedimento relatado no Capítulo 3 - seção 3.2.1.4.

5.2.2 – Material, soluções e condições experimentais

Os corpos de prova usados nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa foram usinados a partir do aço carbono API 5L X65 e o preparo da superfície destes corpos de prova foi realizado conforme o procedimento apresentado no Capítulo 3 - seção 3.2.2.

As soluções de ensaio foram preparadas a partir dos sais $NaCl$ e Na_2SO_4. As soluções foram preparadas em pH 4 ± 0,05, quando necessário o pH foi ajustado com pequenas quantidades de $NaHCO_3$ e HCl. Os dados das soluções de testes são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros das soluções de teste.

Força iônica (mmol/mol)	Concentração NaCl (mmol L^{-1})	Concentração NaCl (N)	Concentração Na_2SO_4 (mmol L^{-1})	Concentração Na_2SO_4 (N)
0,31	17,0	0,016	5,9	0,012
2,77	154,0	0,154	--	--
9,09	508,0	0,508	222,0	0,453
29	1692,0	1,692	843,0	1,686

(N) Normalidade = Equivalente-grama L^{-1}

A concentração de CO_2 foi mantida constante em 0,015 M para todos os ensaios. Isso foi feito variando a pressão parcial de CO_2 e mantendo a temperatura constante em 22 ºC e pH 4. Medidores de vazão mássica para gás da *Bronkhost* (EL-FLOW®) foram utilizados para os gases nitrogênio e dióxido de carbono a fim de regular a pressão parcial de cada gás previamente estabelecida. Os valores de pressão parcial dos gases foram definidos através de simulação no *software* OLI® e estão dispostos na Tabela 5.2. A pressão total do ensaio foi 1 bar. Em todos os ensaios, durante todo o tempo de experimento, a mistura gasosa foi continuamente borbulhada. Os experimentos foram conduzidos na ausência de oxigênio.

Tabela 5.2: Pressões parciais dos gases usados nos ensaios.

Sal	Concentração (mmol L^{-1})	Gás	
		Pressão parcial de N_2	Pressão parcial CO_2
Na_2SO_4	5,9	0,558	0,442
	222	0,530	0,470
	843	0,446	0,554
NaCl	17	0,561	0,439
	154	0,544	0,456
	508	0,508	0,492
	1692	0,359	0,641

5.3 – Resultados e discussão

5.3.1 – Impedância, perda de massa e polarização potenciodinâmica

A constante de solubilidade do CO_2 é uma função da temperatura (*T*) e da força iônica (*I*), conforme a equação proposta por Oddo e Tomson:

$$pK_H = 2{,}27 + 5{,}65.10^{-3}T_f - 8{,}06.10^{-6}T_f^2 + 0{,}075I \qquad \text{(V.1)}$$

em que K_H é a constante de Henry, T_f é a temperatura em graus Fahrenheit e I é a força iônica $\left(I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2\right)$ para z_i = carga das espécies e c = concentração molar.

Baseado na Equação V.1 e no conceito de força iônica, sais dissolvidos reduzem a solubilidade dos gases. Essa relação conduz a um pensamento natural de que soluções com maiores concentrações de NaCl devem ser menos corrosivas, já que a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da concentração salina. Essa relação foi confirmada por FANG *et al*. (2006 e 2010), que em seus resultados mostraram que a taxa de corrosão do aço carbono em soluções saturadas com CO_2 diminui à medida que a concentração de NaCl aumenta de 0,508 mol L^{-1} (3% m/v) para 3,4 mol L^{-1} (20% m/v). Entretanto para se avaliar um possível efeito do sal, é fundamental manter fixa a concentração de CO_2 para eliminar os efeitos desta variável, o que até este trabalho, não havia sido considerado na literatura disponível.

5.3.1.1 – Resultados em cloreto

Na Figura 5.2, os diagramas de impedância em A, B e C para as soluções de NaCl 17 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1}, respectivamente, exibiram os mesmos três arcos observados nas soluções salinas com p_{CO2} = 1 bar e p_{CO2} = 30 bar; um arco capacitivo em mais altas frequências, relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por um arco indutivo e outro capacitivo em baixas frequências, o que indica o mesmo mecanismo de reação. Os valores de resistência à transferência de carga (R_{TC}) estão dispostos na Tabela 5.3 e, apesar de não terem apresentado valores que contribuam significativamente na compreensão do processo, as frequências características dos arcos capacitivo em altas frequências e indutivo em baixas frequências foram as mesmas para as três concentrações, sugerindo que os processos não estão sendo acelerados ou atrasados com o aumento da concentração de sal.

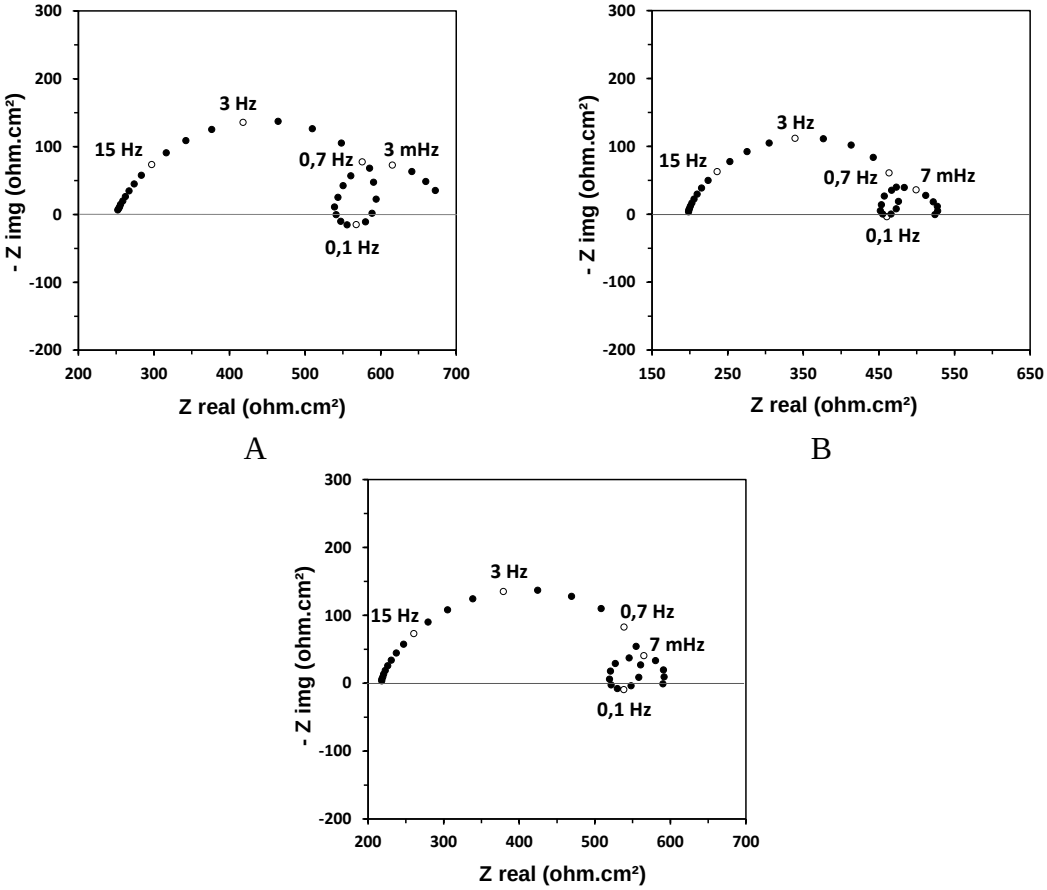


Figura 5.2: Diagrama de impedância do aço X65 em NaCl saturada com CO_2,($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C, medido no potencial de corrosão; A) NaCl 17 mmol L^{-1}; B) NaCl 508 mmol L^{-1}; C) NaCl 1692 mmol L^{-1}.

Tabela 5.3: Dados de R_{TC} para o aço X65 nas soluções de NaCl.

Sal	Concentração (mmol L^{-1})	R_{TC} (ohm cm²)
NaCl	17,0	342
	508,0	280
	1692,0	335

Os resultados dos ensaios de perda de massa em soluções de NaCl com concentrações 17 mmol L^{-1}, 154 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1}, e em água destilada mantendo para todos os meios a concentração de CO_2 dissolvido constante em 0,015M são apresentados na Figura 5.3.

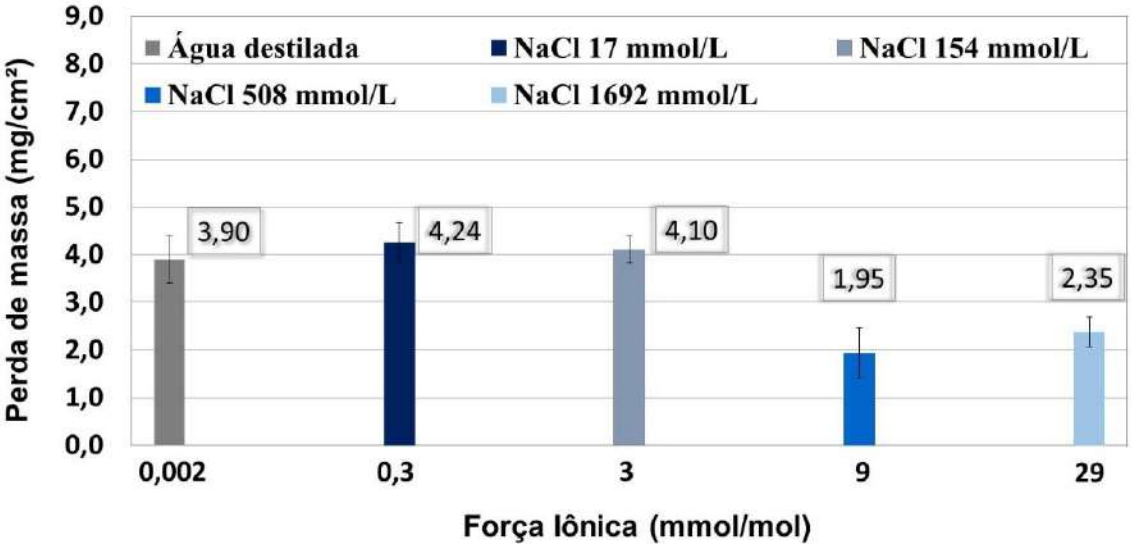


Figura 5.3: Perda de massa do aço X65 em NaCl 17 mmol L^{-1}, 154 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} saturada CO_2, ([CO_2]= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C.

A perda de massa do aço em água destilada com concentração de CO_2 de 0,015 M apresentou valor muito próximo daquele em NaCl 17 mmol L^{-1}, exibindo um valor médio de perda de massa levemente maior em solução salina, que pode ser devido ao aumento de condutividade de 0,05 mS cm em água para 2 mS cm em NaCl 17 mmol L^{-1}, que favorece a mobilidade dos íons e consequentemente o transporte iônico (Tabela 5.4). A resposta do sistema em relação ao aumento da força iônica, lembrando que a concentração de CO_2 dissolvido foi mantida em 0,015 M para todas as soluções, foi no sentido de diminuir a corrosão do aço carbono em soluções de NaCl mais concentradas. No entanto, um pequeno aumento no valor de perda de massa da solução de 508 mmol L^{-1} para 1692 mmol L^{-1} pode ser notado. A perda de massa do aço carbono reduziu praticamente à

metade com o aumento da força iônica nessas soluções. A perda de massa passou de 4,24 mg cm^{-2} em solução 17 mmol L^{-1} para 1,95 mg cm^{-2} e 2,35 mg cm^{-2} em soluções 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} respectivamente. Esses resultados podem indicar que há uma quantidade crítica de NaCl em que a corrosão do aço em meios contendo CO_2 será mais intensa. Na tentativa de determinar essa concentração crítica, foi realizado o ensaio de perda de massa do aço X65 em solução de NaCl 154 mmol L^{-1}. Para as soluções estudadas, a concentração crítica de NaCl foi 154 mmol L^{-1}, de forma que, para concentrações maiores do que essa, a corrosão diminuiu drasticamente. ELIYAN *et al*. (2012) apesar de não terem mantido constate a concentração de CO_2 dissolvido, observaram que a taxa de corrosão do aço carbono alcançou um valor máximo em NaCl 256 mmol L^{-1} (1,5% m/v) com p_{CO2} = 1 bar, diminuindo para as soluções mais concentradas. Além de ter reduzido, a taxa de corrosão ficou relativamente constante para concentrações maiores que 508 mmol L^{-1} (3% m/v), resultado similar ao observado aqui.

Tabela 5.4: Condutividade das soluções.

Concentração de NaCl (mmol L^{-1})	Condutividade específica (mS cm^{-1})	Condutividade molar (S $cm^{2}mol^{-1}$)
17	2,0	0,117
154	11,4	0,074
508	26,0	0,051
1692	33,1	0,020

A condutividade molar é dada pela razão da condutividade específica pela concentração molar da solução e apesar de a condutividade específica aumentar com a concentração, a condutividade molar mostra que a variação de íons em solução pode não ser proporcional à concentração de eletrólito. A forte interação entre os íons faz com que a condutividade não seja exatamente proporcional ao número de íons. Na Tabela 5.4, a condutividade molar diminui com o aumento da concentração, o que poderia influenciar na diminuição de perda de massa, já que a mobilidade dos íons diminui, consequentemente o transporte de carga também.

Em concentrações de cloreto de sódio ≥ 508 mmol L^{-1} é possível que as interações coulômbicas comecem a afetar o processo corrosivo. Nesse sentido, é importante ressaltar que os coeficientes de atividade das espécies em solução são diferentes para concentrações distintas de sal e a explicação para a variação da corrosão com a

concentração salina pode estar nesse contexto. Isso pode ser observado no preparo das soluções, onde teoricamente, um aumento na concentração de sal levaria a um aumento do pH, já que a solubilidade de CO_2 diminui. No entanto, um comportamento contrário é observado, por exemplo, água destilada saturada com p_{CO2} = 1 bar tem pH 3,93, enquanto solução de cloreto de sódio 3,2 M saturada com p_{CO2} = 1 bar tem pH 3,50 aproximadamente, resultado observado neste trabalho. Baseado na teoria de Pitzer, FANG *et al.* (2006) usaram um modelo de química da água para calcular o coeficiente de cada espécie iônica nas soluções em diferentes concentrações salinas que pode ser visto na Figura 5.4. A Figura mostra que o coeficiente de atividade do H^+ aumenta com a elevação da concentração de NaCl apesar da solubilidade do CO_2 diminuir nesse sentido, o que explica a redução do pH.

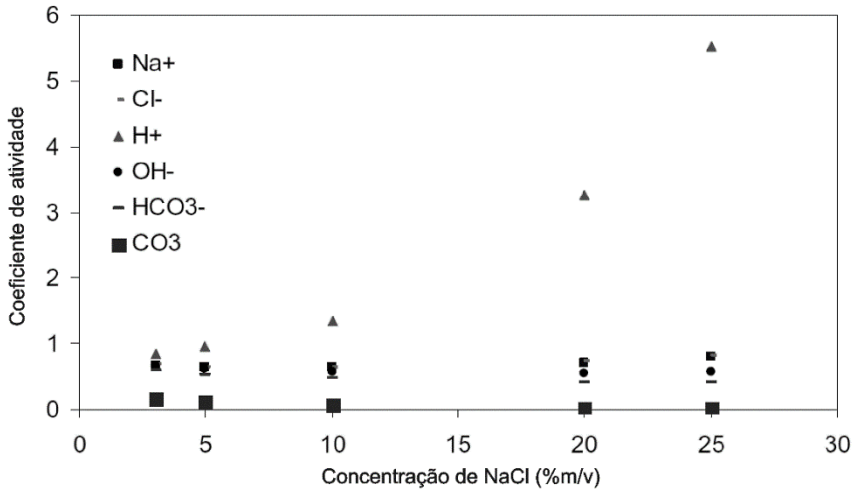


Figura 5.4: Coeficiente de atividade em função da concentração de NaCl saturada com p_{CO2} = 1bar. (Adaptado de FANG *et al.*, 2006)

As curvas de polarização linear do aço carbono X65 em NaCl (Figura 5.5) mostram no ramo catódico um decréscimo da corrente limite no sentido da solução mais concentrada (1692 mmol L^{-1}). Essa tendência observada na corrente limite, apesar de não ser proporcional, reforça os resultados de perda de massa, que mostram, de maneira geral, que o aumento da concentração salina provoca uma redução na perda de massa do aço carbono. Além disso, pode-se observar que o patamar de corrente limite para o aço imerso em solução 1692 mmol L^{-1} não se mostra tão bem definido como para os ensaios nas demais concentrações salinas.

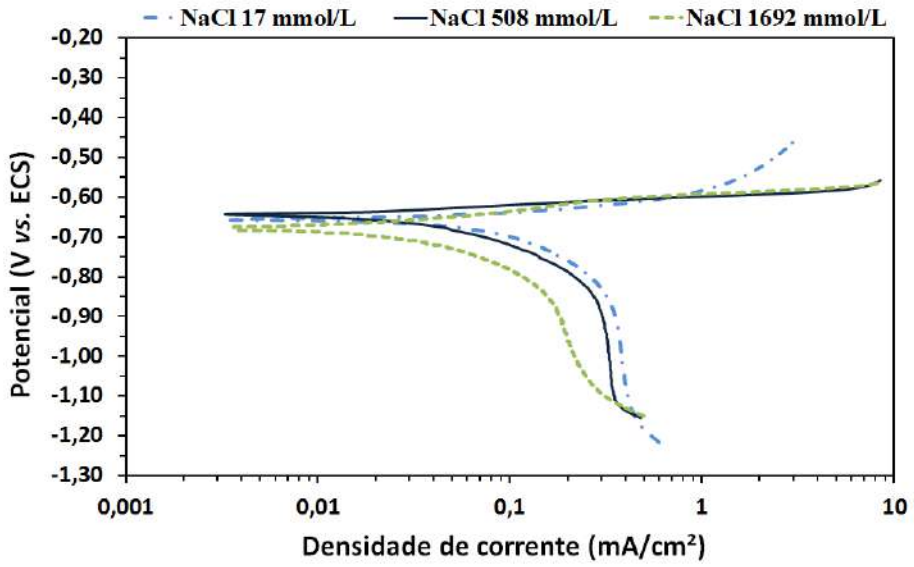
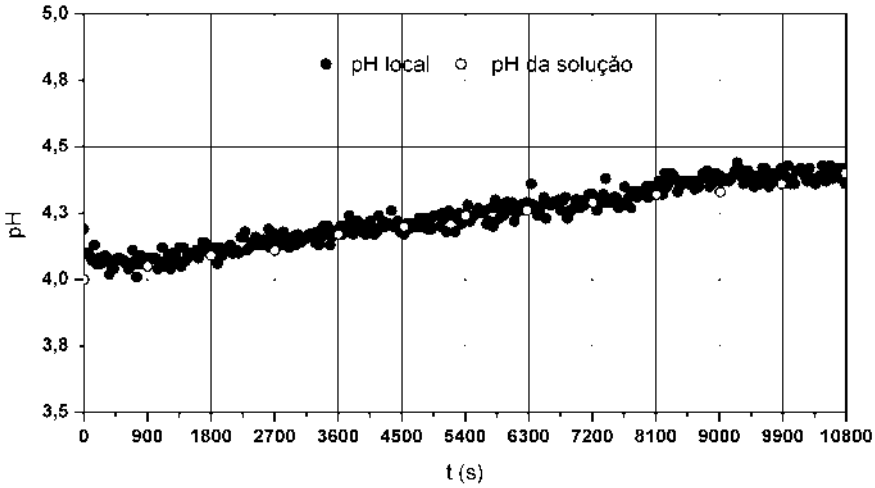
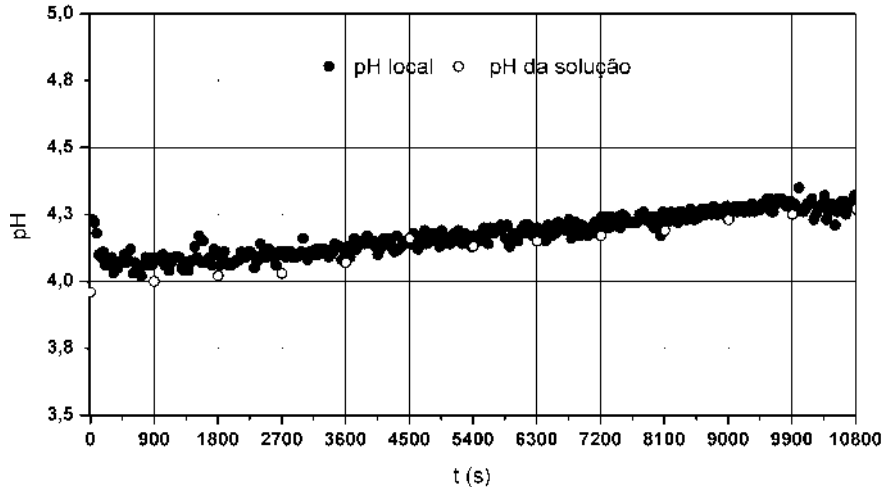


Figura 5.5: Curva de polarização linear do aço X65 em NaCl 17 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} saturada CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C.

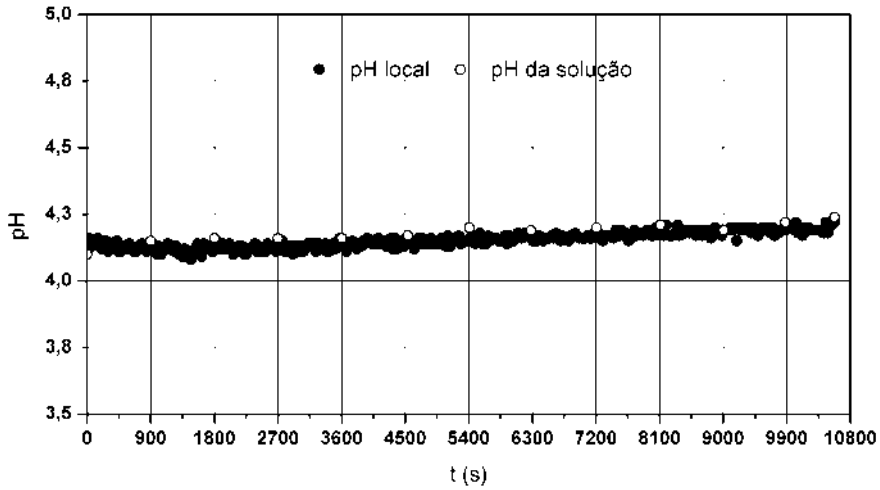
As medidas de pH local são apresentadas nas Figuras 5.6 A, B e C para as soluções de NaCl 17 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} respectivamente. Pode-se notar que houve um pequeno aumento no pH local e no pH do seio da solução de NaCl 17 mmol L^{-1}, que alcançou aproximadamente 4,5 no final do ensaio. Nas soluções de NaCl 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} o aumento no pH local foi um pouco menor, atingindo 4,3 e 4,2 respectivamente ao final do experimento. Essa elevação de pH um pouco mais acentuada na solução menos concentrada pode ter ocorrido em função da corrosão ter sido mais intensa nesse meio, o que corrobora os resultados de perda de massa. De maneira geral, pode-se observar que o pH foi melhor controlado em maiores concentrações salinas, onde o efeito tampão do par H_2CO_3/HCO_3^-, de alguma forma se mostrou mais eficiente, e também, onde a corrosão foi menos agressiva, como pode ser notado no caso da medida em NaCl 1692 mmol L^{-1}. Conforme discutido no capítulo 3, uma observação similar ocorreu nos ensaios em água destilada e NaCl 3,2 M, ambos saturados com CO_2 (p_{CO2} = 1 bar), na qual em solução salina, o pH local e da solução se mantiveram em torno de 4 durante todo o ensaio, enquanto em água destilada, o pH local apresentou um aumento em relação ao pH da solução ao longo de todo o experimento.



A



B



C

Figura 5.6: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em NaCl saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) a 22 °C; A) NaCl 17 mmol L^{-1}; B) NaCl 508 mmol L^{-1}; C) NaCl 1692 mmol L^{-1}.

5.3.1.2 – Resultados em sulfato

Os diagramas de impedância para as soluções de sulfato de sódio 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1}, são apresentados nas Figuras 5.7 A, B e C, respectivamente. Assim como em cloreto de sódio, os diagramas de impedância para o aço carbono em Na_2SO_4 apresentaram os mesmos três arcos observados em NaCl. A frequência característica referente aos processos capacitivos em altas frequências e indutivo em baixas frequências foram as mesmas. Os valores de resistência à transferência de carga estão dispostos na Tabela 5.5.

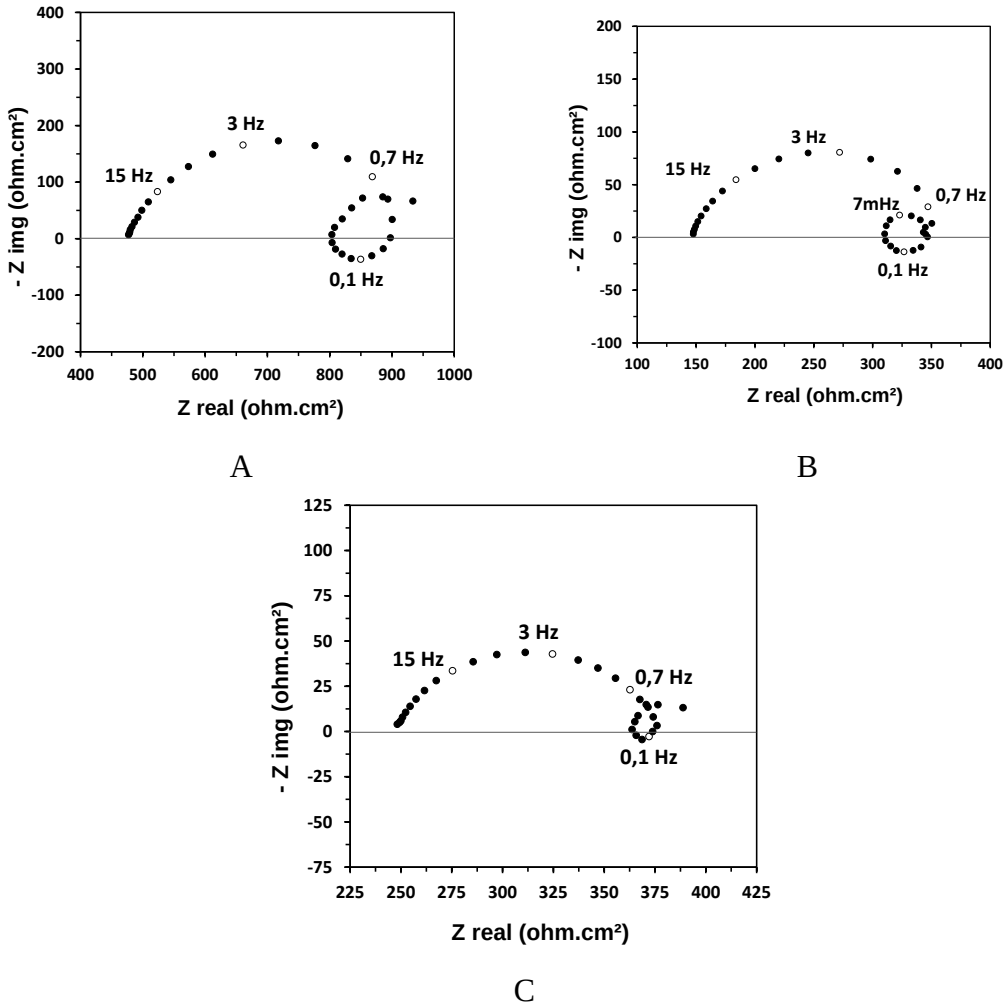


Figura 5.7: Diagrama de impedância do aço X65 em Na_2SO_4 saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C, medido no potencial de corrosão; A) Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}; B) Na_2SO_4 222 mmol L^{-1}; C) Na_2SO_4 843 mmol L^{-1}.

Tabela 5.5: Dados de R_{TC} para o aço X65 nas soluções de Na_2SO_4.

Sal	Concentração (mmol L^{-1})	R_{TC} (ohm.cm²)
Na_2SO_4	5,9	420
	222	200
	843	120

A Figura 5.8 apresenta os resultados de perda de massa do aço carbono X65 imerso em água destilada e em soluções de Na_2SO_4 com concentrações 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1}, com mesma força iônica que as soluções de NaCl 17 mmol L^{-1}, 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} nesta ordem, mantendo para todos os meios a concentração de CO_2 dissolvido constante (0,015 M) e a temperatura em 22 ºC.

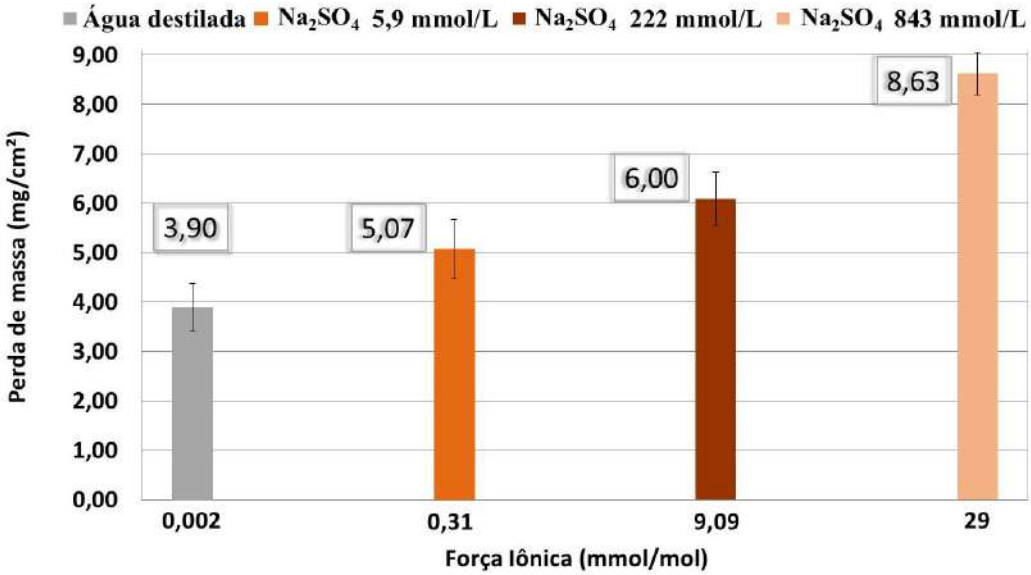


Figura 5.8: Perda de massa do aço X65 em Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1} saturada CO_2, ([CO_2]= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C.

A perda de massa do aço nas soluções de sulfato de sódio apresentou um comportamento linear, no qual a perda de massa aumentou com o aumento da força iônica. Esse comportamento é bastante distinto daquele em solução de NaCl, entretanto coerente, já que a curva catódica também aumenta com o aumento da concentração de sulfato de sódio como pode ser visto na Figura 5.9.

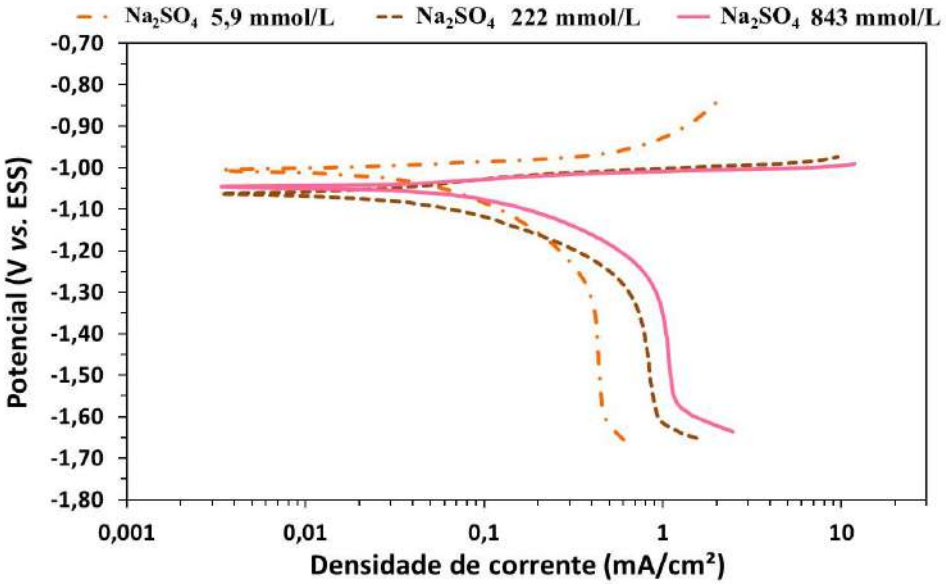


Figura 5.9: Curva de polarização linear do aço X65 em Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1} saturada CO_2, ([CO_2]= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C.

As razões para esse comportamento ainda não são totalmente claras, mas indicam que em meio de sulfato de sódio, de alguma forma, a reação de evolução de hidrogênio é acelerada à medida que a concentração deste sal aumenta. Nas soluções de Na_2SO_4, a condutividade molar também diminui com o aumento da concentração (Tabela 5.6), entretanto, é maior do que a condutividade molar das soluções de cloreto de sódio com as mesmas forças iônicas.

Tabela 5.6: Condutividade das soluções.

Concentração de Na_2SO_4 (mmol L^{-1})	Condutividade específica (mS cm^{-1})	Condutividade molar (S $cm^2 mol^{-1}$)
5,9	1,3	0,224
222	22,1	0,099
843	32,3	0,038

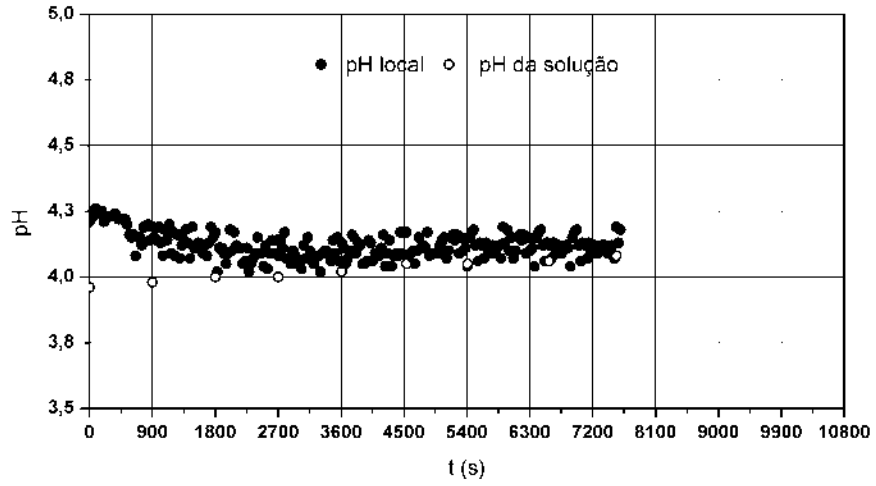
Estudos avaliando a influência de SO_2 na corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 supercrítico predominantemente têm sido conduzidos principalmente na presença de pequenas concentrações de O_2 e H_2O (CHOI *et al.*, 2010; XIANG *et al.*, 2011; XIANG *et al.*, 2012; XIANG *et al.*, 2013; HUA *et al.* 2015b). Para condições em que a fase de CO_2 supercrítico é predominante, a presença de SO_2 aumenta a taxa de

corrosão (CHOI *et al*., 2010), e o aumento da concentração desse gás intensifica gradualmente a corrosão uniforme até que uma desaceleração da corrosão ocorre devido à precipitação de produto de corrosão. (XIANG *et al*., 2011; HUA *et al.* 2015b; XIANG *et al*., 2013). Nesses casos, a dissolução de SO_2 em água pode produzir SO_3^{2-} que pode ser oxidado a SO_4^{2-} em presença de oxigênio. A precipitação de $FeSO_4$ é considerada para o caso em que o limite de solubilidade é excedido. Segundo XIANG *et al.* (2013), em presença de SO_2, cristais hidratados de $FeSO_4$ podem estar presentes como produto de corrosão. Em um primeiro estágio, cristais de $FeSO_4$ não estão presentes em função de sua alta solubilidade em água, entretanto com o prosseguimento do processo corrosivo, mais cristais de sulfato ferroso são formados e quando o filme fino de água atinge o estado supersaturado, $FeSO_4$ se deposita no filme.

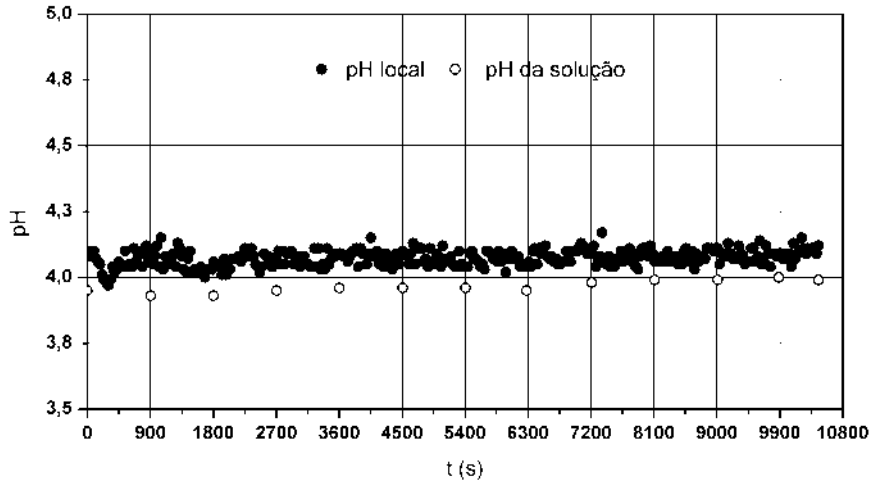
O entendimento para o comportamento observado nesse trabalho, pode ser feito abordando conceitos de hidratação do ânion sulfato em relação ao ânion cloreto. Há indícios de que existe uma maior facilidade do H_2 se desprender do eletrodo em soluções de Na_2SO_4. Isso fica evidente com os resultados de perda de massa e, sobretudo com os valores de densidade de corrente catódica mais elevados. Vale ressaltar que o efeito do sal na solubilidade da camada de carbonato de ferro (II) e na corrosão localizada não foi abordado neste trabalho, já que as condições experimentais utilizadas não favoreceram a formação desta camada.

Comparando os resultados de perda de massa para o aço imerso nas soluções de Na_2SO_4 e NaCl, ambas com força iônica 0,31 mmol/mol, os valores foram próximos para as soluções, 5,07 mg/cm² e 4,24 mg/cm², respectivamente. Esse comportamento parece razoável, já que, mantendo constantes a concentração de CO_2 dissolvido e a temperatura, ao utilizar como parâmetro de comparação a força iônica das soluções, foi possível eliminar o efeito da identidade dos íons para as soluções diluídas.

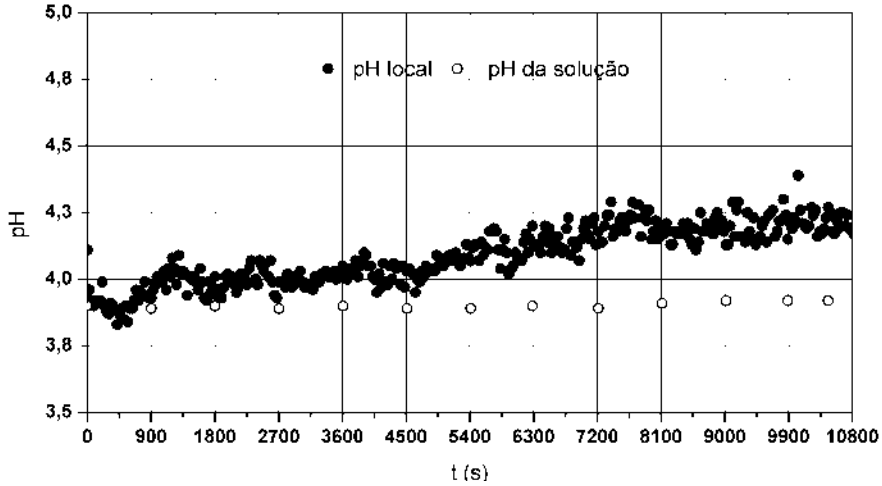
As medidas de pH local apresentaram valores em torno de 4 para ambos, pH local e pH da solução. Em solução de Na_2SO_4 843 mmol L^{-1}, o pH apresentou um leve aumento ao final do ensaio, resultado compatível com o fato de ser o meio em que o aço carbono corroeu mais.



A



B



C

Figura 5.10: Medidas de pH da solução e pH local do aço X65 em Na_2SO_4 saturada com CO_2, ([CO_2]= 0,015 M) a 22 °C; A) Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}; B) Na_2SO_4 222 mmol L^{-1}; C) Na_2SO_4 843 mmol L^{-1}.

Além dos resultados apresentados para os ensaios conduzidos em NaCl e Na_2SO_4 e apesar da necessidade de ser realizada sob determinados cuidados, a extrapolação dos resultados de perda de massa para taxa de corrosão foi feita a fim de comparar com aquela determinada a partir do *software* OLI®, utilizado para predição da corrosão em muitas indústrias do ramo de óleo e gás. Essa comparação é apresentada na Tabela 5.7.

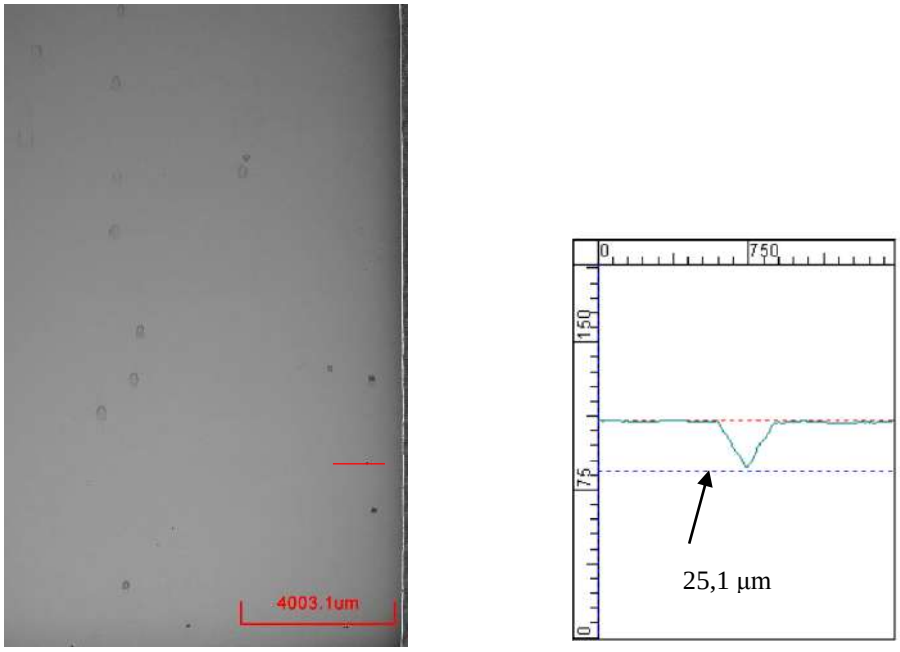
Tabela 5.7: Comparação entre as taxas de corrosão determinadas a partir de resultados experimentais e simuladas em *software* de predição de corrosão mantendo para todos $[CO_2]$ = 0,015 M, pH 4,0 e 22 °C.

Sal	Concentração (mmol L^{-1})	Taxa de corrosão determinada a partir da perda de massa (mm/ano)	Taxa de corrosão simulada no OLI® (mm/ano)
Na_2SO_4	5,9	0,89	0,410
	222	1,06	
	843	1,50	
NaCl	17	0,74	0,410
	508	0,38	
	1692	0,45	

Os valores de taxa de corrosão apresentados na Tabela 5.7 evidenciam discrepâncias entre os valores experimentais, realizados de acordo com uma metodologia apropriada e aqueles simulados no software OLI®. A taxa de corrosão simulada demonstra levar em consideração apenas a concentração de CO_2 dissolvido no seu modelo, e não inclui nenhum efeito da concentração salina, parâmetro que exerce influência na corrosão, como mostrado aqui. Essa comparação mostra a necessidade de se investigar o efeito da concentração de sal na corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2.

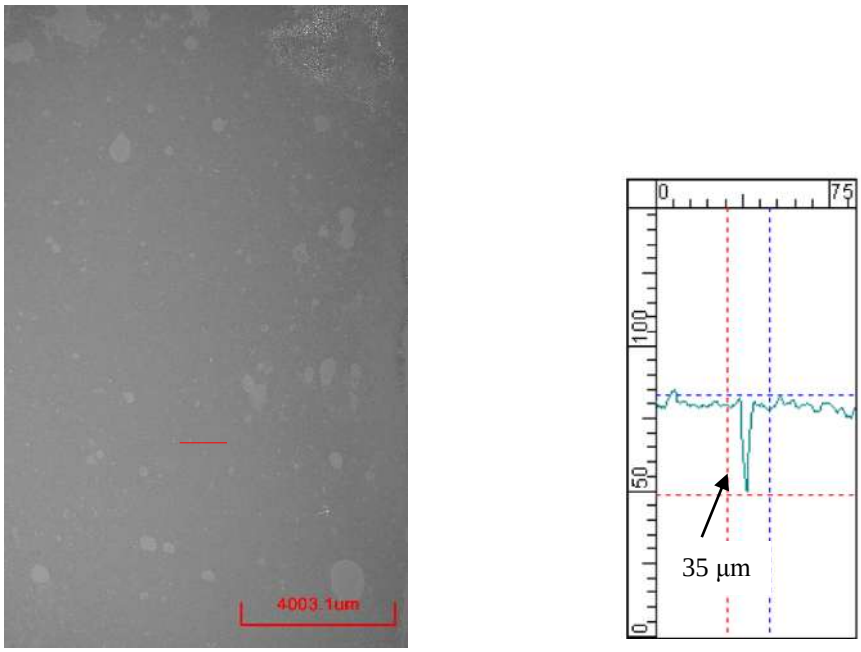
5.3.2 – Análise de imagem

As imagens em 2D e as medidas topográficas em 3D geradas a partir da análise da superfície dos corpos de prova, após os ensaios de perda de massa do aço X65 em NaCl 508 mmol L^{-1} e 1692 mmol L^{-1} e em Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}, 222 mmol L^{-1} e 843 mmol L^{-1} saturada CO_2, ($[CO_2]$ = 0,015 M) em pH 4,0 a 22 °C são apresentadas nas Figuras de 5.11-5.15. As imagens dos corpos de prova, após imersão em sulfato e cloreto de sódio, mostraram que dentro do tempo de ensaio, a corrosão foi uniforme. Algumas regiões isoladas apresentaram uma profundidade um pouco maior na corrosão, entretanto a densidade de regiões com corrosão mais profunda foi muito pequena comparada aos ensaios em altas pressões parciais de CO_2.



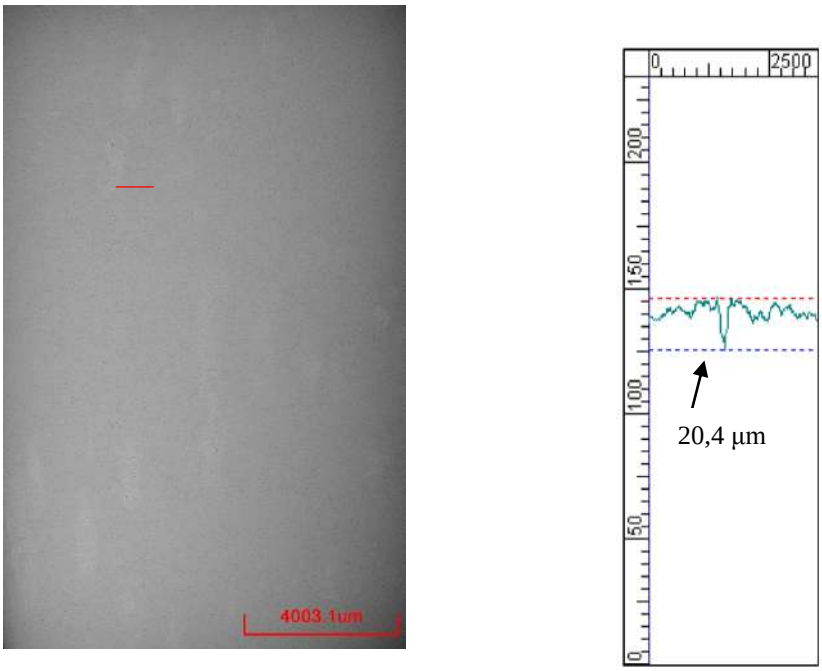
A **B**

Figura 5.11: Imagem para o aço X65 em NaCl 508 mmol L^{-1}, saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



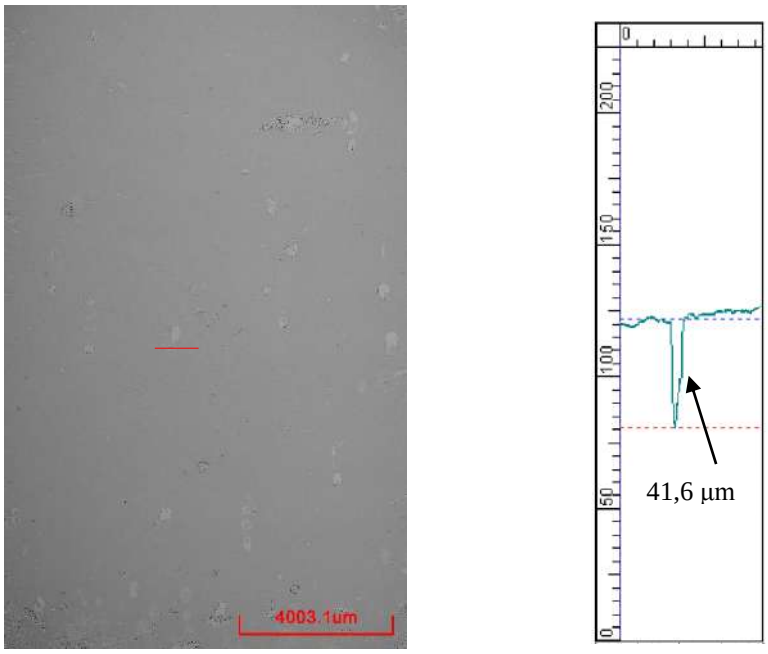
A **B**

Figura 5.12: Imagem para o aço X65 em NaCl 1692 mmol L^{-1}, saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



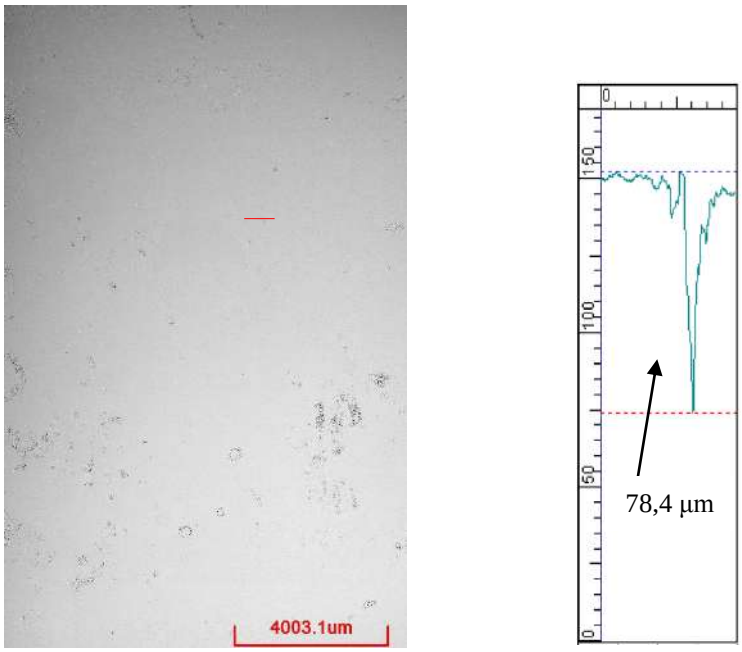
A **B**

Figura 5.13: Imagem para o aço X65 em Na_2SO_4 5,9 mmol L^{-1}, saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



A **B**

Figura 5.14: Imagem para o aço X65 em Na_2SO_4 222 mmol L^{-1}, saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.



A **B**

Figura 5.15: Imagem para o aço X65 em Na_2SO_4 843 mmol L^{-1}, saturada com CO_2, ($[CO_2]$= 0,015 M) em pH 4,0 e 22 °C. A) Imagem da superfície do corpo de prova em 2D; B) Traço da superfície corroída marcada em A.

Ainda que a corrosão seja predominantemente uniforme, as regiões que apareceram com um relevo diferente denotam o que foi observado nos resultados apresentados. Para as soluções de sulfato de sódio, com a elevação da concentração salina, a profundidade encontrada para essas regiões aumentou. Para a solução de cloreto de sódio, a profundidade encontrada para a solução 1692 mmol L^{-1} foi sutilmente maior do que para a solução de NaCl 508 mmol L^{-1}, comportamento similar àquele para a corrosão uniforme observado através da perda de massa.

5.4 – Conclusão

A corrosão generalizada do aço carbono X65 em meios contendo CO_2 apresentou comportamentos distintos em soluções de cloreto e sulfato. Em NaCl, a perda de massa reduziu à metade em concentrações ≥ 508 mmol L^{-1} em comparação com soluções menos concentradas, sugerindo que há uma concentração crítica de cloreto de sódio em que a corrosão do aço é máxima, neste estudo é 154 17 mmol L^{-1}. Em Na_2SO_4 a perda de massa aumentou com o aumento da concentração salina. Esse resultado foi bastante coerente com as curvas de polarização linear, que apresentaram densidades de corrente catódica mais elevadas para concentrações de sulfato de sódio maiores. As razões para isso ainda não são totalmente claras, mas indicam que em meio de sulfato de sódio, de alguma forma, a reação de evolução de hidrogênio é favorecida à medida que a concentração deste sal aumenta.

A comparação entre as taxas de corrosão determinadas experimentalmente e através de simulação no *software* OLI®, mostrou uma discrepância nos resultados. Tais valores evidenciam que a taxa de corrosão simulada não considera o efeito da concentração de salina na velocidade de corrosão do aço carbono, o que distancia o valor simulado do valor real.

Capítulo 6 – Considerações Finais

6.1 – Principais contribuições

A corrosão do aço carbono é significativamente intensificada na presença de CO_2 em meios aquosos comparando com soluções de ácido forte para um mesmo valor de pH. A maioria das investigações atribuíram esse aumento à reação catódica adicional de redução de ácido carbônico. Além disso, uma participação do CO_2 na dissolução do aço carbono também foi relatada. Na tentativa de explicar o aumento da corrosão em presença de gás carbônico muitos mecanismos reacionais foram propostos com o objetivo final de construir modelos mecanicistas para realizar a predição da taxa de corrosão do aço carbono na presença desse gás. Entretanto, muitas incertezas podem ser atribuídas ao uso apenas de técnicas estacionárias e de procedimentos pouco adequados para o estudo, o que pode refletir na predição de velocidades de corrosão com desvios significativos em relação ao valor real.

Dessa forma, o objetivo dessa tese foi investigar o papel do CO_2 no mecanismo de dissolução anódica do aço carbono elevando a pressão parcial de CO_2 de modo a aumentar a possível influência desse gás na corrosão do aço. Além disso, influência da concentração de sal na corrosão do aço carbono também foi avaliada.

Os resultados encontrados no presente trabalho não mostram uma participação direta de CO_2 na dissolução anódica do aço carbono. Esse entendimento só foi possível devido ao uso da impedância eletroquímica, técnica bastante adequada para o estudo de mecanismos reacionais. As medidas de impedância conduzidas em água destilada saturada com CO_2 sem a adição de qualquer eletrólito suporte, só foram viáveis devido à adaptação da célula de dois eletrodos, realizada como parte deste trabalho. Adicionalmente, o sistema de controle de nível utilizado inclusive em altas pressões, permitiu a renovação da solução de teste, o que propiciou a manutenção do pH em torno de 4, ponto fundamental para o estudo do mecanismo de corrosão, e que só foi possível devido a um desenvolvimento do LNDC (Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem | COPPE | UFRJ). Ademais, a investigação da influência da concentração de $NaCl$ na corrosão do aço carbono sugere que o aumento na concentração desse sal leva à uma diminuição significativa da corrosão em condições de pressão atmosférica.

Na investigação do mecanismo de corrosão, de maneira geral, os diagramas de impedância mostraram três arcos: um capacitivo em mais altas frequências, relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por um arco indutivo e outro capacitivo em baixas frequências. A análise dos diagramas de impedância mostraram claramente que mesmo sob elevadas pressões parciais de CO_2, este não atua diretamente na superfície de ferro livre, uma vez que, o arco indutivo associado à relaxação de $FeOH_{ads}$ adsorvido sobre a superfície do ferro livre aparece para todas as soluções, inclusive as saturadas com N_2. O cálculo da impedância sugere que a relaxação de $(FeCO_2)_{ads}$, caso de fato ocorresse, deveria aparecer sempre como um arco capacitivo, fato este não observado experimentalmente. Ainda baseado no cálculo, a flutuação de teta 2 ($\theta_2 \equiv FeCO_{2ads}$) mostrou que a frequência característica é uma função da concentração de CO_2, logo o aumento da pressão parcial deveria produzir nos diagramas de impedância uma competição entre a relaxação capacitiva de teta 2 e indutiva de teta 1 ($\theta_1 \equiv FeOH_{ads}$). Assim, aumentando a pressão parcial de CO_2, o processo capacitivo proveniente da relaxação de teta 2 deveria eliminar o arco indutivo característico da relaxação de teta 1, uma vez que, essa condição experimental favoreceria a formação de $(FeCO_2)_{ads}$. Entretanto, isso não foi observado nesse trabalho.

A avaliação da corrosão do aço carbono em água destilada e em NaCl 3,2 M sob diferentes pressões parciais de CO_2 foram determinadas através de ensaios de perda de massa. Sob p_{CO2}= 1 bar, a corrosão do aço carbono foi mais agressiva em água do que em solução salina, resultado que se repetiu para a condição em que ambas as soluções apresentavam a mesma concentração de CO_2 dissolvido. De fato o resultado de perda de massa do aço carbono em água destilada saturada com CO_2 foi três vezes maior quando comparada à solução de NaCl saturada com CO_2. Em elevada pressão parcial de CO_2, a corrosão mais intensa foi em NaCl 3,2 M e não em água destilada, como observado em pressão parcial de CO_2 menor, o que sugere uma influência da pressão nessa corrosão.

Motivado pelos resultados provenientes da avaliação da corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3,2 M e água destilada com mesma concentração de CO_2 dissolvido, uma investigação no sentido de avaliar a influência da concentração de sal na corrosão do aço foi realizada nesse trabalho. O efeito da concentração salina na corrosão uniforme do aço carbono foi investigado nas soluções de NaCl e Na_2SO_4 com diferentes concentrações, mantendo a mesma força iônica para as soluções de cloreto e de sulfato. Os resultados de perda de massa e polarização mostram que o aumento na concentração

de sulfato tem uma influência no sentido de aumentar a corrosão do aço carbono, enquanto para o cloreto, após uma concentração de sal crítica, a corrosão diminui significativamente. Esse comportamento não é bem entendido, mas indica que em meio de sulfato de sódio, de alguma forma, a reação de evolução de hidrogênio é acelerada à medida que a concentração deste sal aumenta.

Em resumo, a principal contribuição da presente tese são os métodos desenvolvidos, incluindo o sistema de controle de nível e a célula de dois eletrodos para autoclave, e as evidências experimentais, que comprovaram a não existência da atuação direta do CO_2 na superfície livre de ferro. Isso permitiu avançar no entendimento do mecanismo de corrosão do aço carbono pelo CO_2. Além disso, este trabalho mostra a importância de se incluir nos *softwares* de predição de corrosão parâmetros como o efeito da concentração salina na corrosão do aço carbono, além das reações anódica e catódica corretas, já que, atualmente, não é levado em consideração nos modelos, o que causa uma diferença significativa entre as taxas de corrosão simuladas e as taxas de corrosão reais.

6.2 – Sugestões para trabalhos futuros

A seguir serão pontuadas algumas possibilidades de investigações levantadas a partir da revisão da literatura e dos resultados apresentados nessa tese:

(i) Avaliar a influência da impureza $SO_{2(g)}$ na corrosão do aço carbono em presença de CO_2 para condições em que a fase aquosa é predominante, através do uso de impedância eletroquímica e ensaios de perda de massa. Os estudos disponíveis são em CO_2 supercrítico com pequenas quantidades de água, e mostram que o aumento da porcentagem de umidade aumenta a corrosão do aço carbono em presença de SO_2, o que sustenta a investigação aqui sugerida. O entendimento do SO_2 na corrosão do aço carbono passa pela compreensão das reações envolvidas nesse processo, e dos trabalhos na literatura, a maioria investiga a influência do SO_2 apenas associado à outras impurezas, enquanto uma investigação do papel apenas do SO_2 nessa corrosão poderia contribuir nesse entendimento.

(ii) Realizar uma investigação experimental da taxa de corrosão do aço carbono em diferentes condições de concentração salina, pressão parcial de CO_2 e temperatura e comparar com as taxas de corrosão obtidas através de modelos mecanicistas e

semi-empíricos afim de mapear os pontos mal fundamentados dos modelos com o objetivo de melhorá-los.

(iii) Avaliar através da técnica de impedância eletro-hidrodinâmica a influência da pressão parcial de CO_2 na corrente limite catódica em $NaCl$ e Na_2SO_4 utilizando a Equação de Levich. Com isso, talvez seja possível compreender melhor a formação da corrente residual, que não depende da velocidade de rotação do eletrodo.

6.3 – Publicações

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Moreira, R.M., Mattos, O.R., The Role of CO_2 on Carbon Steel Corrosion, In: CORROSION/2015, paper no. 5807, (Houston, TX: NACE International, 2015).

Soares, B.B., Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Mattos, O.R., Corrosão do Aço Carbono em Meios Contendo CO_2: Quando é Possível Estimar Taxa de Corrosão?, In: 70º Congresso Anual abmweek, ABM, 2015, Rio de Janeiro.

Almeida, T. C., Cysne, P.M.P., Silva, P.V.G., Garcia, R.F., Bandeira, M.C.E., Mattos, O.R., O efeito da concentração de cloreto de sódio na corrosão pelo CO_2, 2016. v. 204. p. 1-8, In: INTERCORR 2016, Búzios - RJ.

Trabalhos submetidos para congresso

Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Moreira, R.M., Mattos, O.R., New sight about CO_2 on carbon steel corrosion mechanism under high pressures.

Resumos expandidos publicados em anais de congresso

Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Moreira, R.M., Mattos, O.R., O papel do CO_2 no mecanismo de dissolução anódico do aço carbono em meio ácido, In: 1ª Semana Metalmat e Painel PEMM da COPPE/UFRJ, 2015, Rio de Janeiro, 2015.

Almeida, T. C., Garcia, R.F., Bandeira, M.C.E., Mattos, O.R., O efeito da concentração salina na corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2, In: 2ª Semana Metalmat e Painel PEMM da COPPE/UFRJ, 2016, Rio de Janeiro, 2016.

Textos em revistas

Soares, B.B., Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Mattos, O.R., Aplicações do aço - Aumento da vida útil. Revista ABM - Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 72, p. 38 - 42, 01 jul. 2016.

Artigo completo publicado em periódicos

Almeida, T.C., Bandeira, M.C.E., Moreira, R.M., Mattos, O.R., New Insights on the role of CO_2 in the mechanism of carbon steel corrosion, Corrosion Science, v. 120, p. 239-250, 2017.

Capítulo 7 – Revisão Biliográfica

ADAMCZYK, K., PRÉMONT-SCHWARZ, M., PINES, D., PINES, E., NIBBERING, E. T. J., "Real-Time Observation of Carbonic Acid Formation in Aqueous Solution", *Science*, v.326, pp. 1690-1694, 2009.

ALAMI, H.E., AUGUSTIN, C., ORLANS, B., SERVIER. J.J., "Carbon capture and storage projects: material integrity for CO_2 injection and storage", EuroCorr 2011, Stockholm, paper no. 4741.

AL-HOSNEY, H. A., GRASSIAN, V. H., "Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study", *Physical Chemistry*, v. 7, pp. 1266-1276, 2005.

ALTOÉ, P., PIMENTA, G., MOULIN, C. F., DIAZ, S. L., MATTOS, O. R., "Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO_2 containing media: A kinetic study", *Electrochimica Acta*, v. 41, pp. 1165-1172, 1996.

ANDERKO, A., YOUNG, R.D., "Simulation of CO_2/H_2S corrosion using thermodynamic and electrochemical models", CORROSION/1999, paper no. 31, (Houston, TX: NACE International, 1999).

BARCIA, O. E., 1989, *Efeito do sulfato e dos halogenetos na dissolução anódica do ferro: um estudo via impedância eletroquímica e eletro-hidrodinâmica,* Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BARCIA, O. E., MATTOS, O.R., "The role of chloride and sulfate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements", *Electrochimica Acta***,** v. 41, p.1003-1009,1990.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications,* 2ed., John Wiley & Sons, 2001.

BECHET, B., EPELBOIN, I., KEDDAM, M., “New data from impedance measurements concerning the anodic dissolution of iron in acidic sulphuric media”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 76, pp. 129-134, 1977.

BOCKRIS, J. O’M., DRAZIC. D., DESPIC, A. R., “The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron”, *Electrochimica Acta,* v. 4, pp. 325-3361, 1961.

BONHOEFFER, K. F., JENA, W., “Über das elektromotorische Verhalten von Eisen”, *Zeitschrift Für Elektrochemie,* v. 55, pp. 151-154, 1951.

CHOI, Y., NESIC, S., YONG, D., “Effect of impurities on the corrosion behavior of CO_2 transmission pipeline steel in supercritical CO2-water environments”, *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, pp. 9233–9238, 2010.

CHOI, Y., NESIC, S., “Determining the corrosive potential of CO2 transport pipeline in high pCO_2–water environments”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, pp. 788-797, 2011.

COSTA, T., *Corrida para o mar*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf . Acesso em: 14 dez. 2014, 20:47:00.

CUI, Z.D., WU, S.L., ZHU, S.L., YANG, X.J., “Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO_2”, *Appl. Surf. Sci*., v. 252, pp. 2368-2374, 2006.

DAVIES, D.H., BURSTEIN, G.T., “The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron”, *Corrosion*, v. 36, n. 8, pp.416-422, 1980.

DELAHAY, P., “Implications of the Kinetics of Ionic Dissociation with Regard to Some Electrochemical Processes-Application to Polarography*”, Journal of the American Chemical Society*, v. 14, pp. 3497-3500, 1952.

DE SOUZA, J. P., MATTOS, O. R., SATHLER, L., TAKENOUTI, H., "Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell", *Corrosion Science*, v. 27, n. 21, pp. 1351-1364, 1987.

DE WAARD C., MILLIAMS, D. E., "Carbonic Acid Corrosion of Steel", *Corrosion*, v. 31, n. 5, 177-181, 1975.

DÍAZ, S. L., MATTOS, O. R., BARCIA, O. E., MIRANDA, F. J. F., "ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 4091-4100, 2002.

DUGSTAD, A., MORLAND, B., CLAUSEN, S., "Corrosion of transport pipelines for CO_2 - effect of water ingress", *Energy Procedia*, v. 4, pp. 3063–3070, 2011.

EBERHARDT, D., SANTOS, E., SCHMICKLER, W., "Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes-first results", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 461, pp. 76-79, 1999.

ELIYAN, F.F, MOHAMMADI, F., ALFANTAZI, A., "An electrochemical investigation on the effect of the chloride content on CO_2 corrosion of API-X100 steel", *Corrosion Science*, v. 64, pp. 37-43, 2012.

EL MILIGY, A. A., GEANA, D., LORENZ, W. J, "A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation", *Electrochimica Acta*, v. 20, pp. 273-281, 1975.

ENGLAND, A. H., DUFFIN, A. M., SCHWARTZ, C. P., UEJIO, J. S., PRENDERGAST, D., SAYKALLY,R.J., "On the hydration and hydrolysis of carbon dioxide", *Chemical Physics Letters*, v. 514, pp. 187–195, 2011.

EPELBOIN, I., MOREL, P., TAKENOUTI, H., " Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in the case of iron in a sulfuric aqueous medium", *Journal Electrochemical Society*, v. 118, pp. 1282-1287, 1971.

EPELBOIN, I., KEDDAM , M., “Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance”, *Journal Electrochemical Society,* v. 117, pp. 1052-1056, 1970.

FANG, H., NESIC, S., BROWN, B., WANG, S., “General Corrosion in high salinity brines”, CORROSION/2006, paper no. 06372, (Houston, TX: NACE International, 2006).

FANG, H.; NESIC, S.; BROWN, B., “High salt concentration effects on CO2 corrosion and H2S corrosion”, CORROSION/2010, paper no. 10276, (Houston, TX: NACE International, 2010).

GEANA, D., EL MILIGY, A. A., LORENZ, W. J, “Zur anodischen auflosung von reineisen im bereich zwischen aktivem und passive verhalten”, *Corrosion Scien*ce, v. 13, pp. 505-520, 1973.

GEANA, D., EL MILIGY, A. A., LORENZ, W. J, “galvanostatic and potentiostatic measurements on iron dissolution in the range between active and passive state”, *Corrosion Scien*ce, v. 14, pp. 657-663, 1974.

GAO, X.; BROWN, B.; NESIC, S., “Effect of chloride on localized corrosion initiation of carbon steel in a CO2 aqueous environment”, CORROSION/2014, paper no. 3880, (Houston, TX: NACE International, 2014).

GRAY, L.G.S., ANDERSON, B.G., DANYSH, M.J., TREMAINE, P.R., “Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide,” CORROSION/90, paper no. 40 (Houston, TX: NACE, 1990).

GRAY, L.G.S., ANDERSON, B.G., DANYSH, M.J., TREMAINE, P.R., “Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4,” CORROSION/89, paper no. 464 (Houston, TX: NACE, 1989).

HASSANI, S.H., ROBERTS, K. P., SHIRAZI, S. A., SHADLEY, J. R., RYBICKI, E. F., JOIA, C., “Flow Loop Study of Chloride Concentration Effect on Erosion, Corrosion

and Erosion-Corrosion of carbon Steel in CO_2 Saturated Systems", CORROSION/2011, paper no. 11237, (Houston, TX: NACE International, 2011).

HASSANI, S., VU, T.N., ROSLI, N.R., ESMAEELY, S,N., CHOI, Y., YOUNG, D., NESIC, S., "Wellbore integrity and corrosion of low alloy and stainless steels in high pressure CO_2 geologic storage environments: An experimental study", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 23, pp. 30-43, 2014.

HEUSLER, K. E., "Der einfluß der wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische verhalten des aktiven eisens in säuren lösungen", *Zeitschrift Für Elektrochemie*, v. 62, n. 5, pp. 582–587, 1958.

HIZIR, M.S., BARRON, A.R., "Basic Principles of Supercritical Fluid Chromatography and Supercrtical Fluid Extraction", OpenStax-CNX module: m46150.

HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., "Effect of temperature on the critical water content for general and localized corrosion of X65 carbon steel in the transport of supercritical CO_2", *Int. J. Greenh. Gas* Control, v. 31, pp. 48–62, 2014.

HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., "Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO_2-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO_2", *J. Super. Fluids*, v. 97, pp. 224–237, 2015a.

HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., "The influence of SO_2 on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical CO_2", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 37, pp. 412-423, 2015b.

JENA, N. R., MISHRA, P. C., "An ab initio and density functional study of microsolvation of carbon dioxide in water clusters and formation of carbonic acid", *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 144, pp. 189-199, 2005.

JIANG, X.; NESIC, S.; KINSELLA, B.; BROWN, B.; YOUNG, D., "Electrochemical investigation of the role of Cl- on localized carbon dioxide corrosion behavior of mild steel", Corrosion Science, v. 69, n. 1, pp. 15-24, 2013.

KABANOV, B., BURSTEIN, R., FRUMKIN, A., “Kinetics of electrode process on the iron electrode”, *Discuss. Faraday Soc.*, v. 1, n. 1, pp. 259-262, 1947.

KAHYARIAN, A., SINGER, M., NESIC, S., “Modeling of uniform CO_2 corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering,* v.29, pp.530-549, 2016.

KANIMOZHI, K.R., PAPAVINASAM, S., SHYAMALA, R., LI, J., “Effect of sodium chloride concentration on the corrosion of carbon steels and stainless steels in CO_2 environment at atmospheric pressure under turbulent flow condition”, CORROSION/2014, paper no. 4074 (Houston, TX: NACE, 2014).

KEDDAM, M., MATTOS, O. R., TAKENOUTI, H., “Reaction Model for Iron Dissolution Studied By Electrode Impedance I. Experimental results and reaction model”, *Journal of the Electrochemical Society,* v. 128, pp. 257-265, 1981a.

KEDDAM, M., MATTOS, O. R., TAKENOUTI, H., “Reaction Model for Iron Dissolution Studied By Electrode Impedance II. Determination of the reaction model”, *Journal of the Electrochemical Society,* v. 128, pp. 257-265, 1981b.

KEDDAM, M., MATTOS, O. R., TAKENOUTI, H., “Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedance-I. Experimental results and reaction model”, *Electrochimica Acta,* v. 31, pp. 1147-1158, 1986.

KEMMERE, M., “Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes”, in Supercritical Carbon dioxide, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmBH & Co. KGaA, pp. 1-14, 2005.

KERN, D. M., “The hydratation of carbon dioxide”, *Journal of Chemical Education*, v. 37, n. 1, pp. 14-23, 1960.

KHARAKA, Y. K., PERKINS, E. H., GUNTER, W. D., DEBRAL, J. D., BAMFORD, C. H., “Solmineq 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions,” ACS Symposium Series, pp. 117-127, 1989.

KUO, H.C. e NOBE, K.," Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions VI . Concentrated Acidic Solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 125, pp. 853-860, 1978.

LEWIS, M., GLASER, R., "Synergism of Catalysis and Reaction Center Rehybridization. A Novel Mode of Catalysis in the Hydrolysis of Carbon Dioxide", *Journal of Physical Chemistry*, v.107, n. 35, pp. 6814-6818, 2003.

LI, D., E DUAN, Z., "The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H_2O-CO_2-NaCl system from 0 to 250°C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl", *Chemical Geology*, v. 244, pp. 730-751, 2007.

LIMA, P.C.R., *A solução para o CO_2 do pré-sal*, via Editora Brasil Energia. Disponível em http://www.desenvolvimentistas.com.br/blog/blog/2016/01/14/a-solucao-para-o-co2-do-pre-sal/. Acesso em: 21 fev. 2017, 13:46:00.

LINTER, B.R., BURSTEIN, G.T.," Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 117–139, 1999.

LIU, Q.Y., MAO, L.J., ZHOU, S.W., "Effect of chloride content on CO_2 corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments", *Corrosion Science*, v. 84, pp. 165-171, 2014.

MACFARLANE, D.R. E SMEDLEY, S.I., "The dissolution mechanism of iron in chloride solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, n. 11, pp. 2241-2244, 1986.

MARSHALL, W. L., FRANCK, E. U., "Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10000 bars new international formulation and its background". *J. Phys. Chem.*, v. 10, n. 2, pp. 295-304, 1981.

MOHAMED, M.F., MOHAMMED NOR, A., SUHOR, M.F., SINGER, M., CHOY, Y.S., NESIC, S., "Water chemistry for corrosion prediction in high-pressure CO2

environments", CORROSION/2011, paper no. 11375, (Houston, TX: NACE International, 2011).

MOHAMMED NOR, A., SUHOR, M.F., MOHAMED, M.F., SINGER, M., NESIC, S., "Corrosion of carbon steel in high CO_2 containing environments – the effect of high flow rate", CORROSION/2012, paper no. 1683, (Houston, TX: NACE International, 2012).

MOHAMMED NOR, A., 2013, The effect of turbulent flow on corrosion of mild steel in high partial CO_2 environments, Ph.D. thesis, Ohio University, Athens, USA.

MOREIRA, R.M., BANDEIRA, M.C.E., ROCHA, A.C., MATTOS, O.R., "The role of CO_2 on carbon steel corrosion at different CO_2 pressure levels", EuroCorr 2013 Estoril, Portugal.

NESIC, S., POTS, B.F.M., POSTLETHWAITE, J., THEVENOT, N., "Superposition of Diffusion and Chemical Reaction Controlled Limiting Currents – Application to CO_2 Corrosion", *Journal Corrosion Science and Engineering*, pp. 1466-1479, 1995.

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, 1996a.

NESIC, S., THEVENOT, N., CROLET, J.L., DRAZIC, D. M., "Electrochemical properties of iron dissolution in CO_2 solutions - basics revisited", CORROSION/96, paper no. 3, (Houston, TX: NACE International, 1996b).

NESIC, S., POSTLETHWAITE, J., VRHOVAC, M., "CO_2 Corrosion of Carbon Steel – From Mechanistic to Empirical Modelling", *Corros. Rev*. v. 15, n. 1-2, pp. 211-240, 1997.

NESIC, S., NORDSVEEN, M., STANGELAND, A., "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films - Part 2: A Numerical Experiment", *Corrosion Science*, v. 59, n. 6, pp. 489-497, 2003.

NESIC, S., “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review”, *Corrosion Science*, v. 49, pp. 4308–4338, 2007.

NESIC, S., SUN, W, “Corrosion in acid gas solutions”. In: Richardson, J. A. *et al*. (eds), Shreir’s corrosion, v. 2, Amsterdam: Elsevier, pp. 1270-1298, 2010.

NGUYEN, M. T., MATUS, M. H., JACKSON, V. E., NGAN, V. T., RUSTAD, J. R., DIXON, D. A., “Mechanism of the Hydration of Carbon Dioxide: Direct Participation of H2O versus Microsolvation”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 41, pp.10386-10398, 2008.

NORDSVEEN, M., NESIC, S., STANGELAND, A., “A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films - Part 1: Theory and Verification”, *Corrosion Science*, v. 59, n. 5, pp. 443-456, 2003.

NYBORG, R., “Field Data Collection, Evaluation and Use for Corrosivity Prediction and Validation of Models. Part II: Evaluation of Field Data and Comparison of Prediction Models”, CORROSION/2006, paper no. 06118, (Houston, TX: NACE International, 2006).

NYBORG, R., “CO_2 Corrosion Models for Oil and Gas Production Systems”, CORROSION/2010, paper no. 10371, (Houston, TX: NACE International, 2010).

ODDO, J. E., TOMSON, M. B., “Simplified Calculation of $CaCO_3$ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions”, *Society of Petroleum Engineers*, v. 34, pp. 1538-1590, 1982.

PALMER, D. A. AND VAN ELDIK, R., “The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes”, Chemical Reviews, v. 83, pp. 651-731, 1983.]

PESSU, F.; BARKER, R.; NEVILLE, A., “The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in CO2-saturated brines”, CORROSION/2015, paper no. 5584, (Houston, TX: NACE International, 2015).

PETROBRAS, *Tecnologias pioneiras no pré-sal*. Disponível em: http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#5, Acesso em: 17 mar. 2017, 19:42:00.

REMITA, E., 2007, Etude de la corrosion d'un acier faiblement allie en milieu confine contenant du CO_2 dissous, thèse de doctorat, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France.

REMITA, E., TRIBOLLET, B., SUTTER, E., VIVIER V., ROPITAL, F., KITTEL, J., "Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO_2: Quantitative contribution of the buffering effect", *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1433-1440, 2008.

ROSA, B., ORDOÑEZ, R., *Pré-sal está prestes a liderar a produção de petróleo no país*, O GLOBO, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://oglobo.globo.com/economia/petroleo-e-energia/pre-sal-esta-prestes-liderar-producao-de-petroleo-no-pais-20086573. Acesso em: 10 jan. 2017, 10:21:00.

SANTOS, E., HINDELANG, P., QUAINOBC P., SCHMICKLER W., "A model for the Heyrovsky reaction as the second step in hydrogen evolution*", Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, pp. 6992-7000, 2011.

SCHMITT, G., ROTHMANN, "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions part I. Kinetics of the liberation of hydrogen", *Werkstoffe und Korrosion*, v. 28, pp. 816-824, 1977a.

SCHMITT, G., ROTHMANN, "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions part II. Kinetics of iron dissolution", *Werkstoffe und Korrosion*, v. 29, pp. 98-101, 1977b.

SEIERSTEN, M., "Material selection for separation, transportation and disposal of CO_2", CORROSION/2001, paper no. 1042, (Houston, TX: NACE International, 2001).

SIM, S., BOCHER, F., COLE, I.S., CHEN, X.B., BIRBILIS, N., "Investigating the effect of water content in supercritical CO_2 as relevant to the corrosion of carbon capture and storage pipelines", *Corrosion*, v. 70, n. 2, pp. 185–195, 2014.

SOARES, P., *Petrobrás estuda sumir com o CO_2 da camada pré-sal*, Folha de São Paulo/Ciência, São Paulo, SP, Brasil, 2009. Disponível em: http://www1.folha.uol.com.br/fsp/ciencia/fe3105200901.htm. Acesso em: 07 out. 2014, 10:37:00.

SPYCHER, N., PRUESS, K., ENNIS-KING, J., "CO2-H2O mixtures in the geological sequestration of CO2. 1. Assessment and calculation of mutual solubulities from 12 to 100°C and up to 600 bar", *Geochimica et Cosmochimica Acta.* v.67, pp. 3015-3031, 2003.

SUN, Y.; GEORGE, K.; NESIC, S. "The effect of Cl- and acetic acid on localized CO2 corrosion in wet gas flow". CORROSION/2003, paper no. 3327, (Houston, TX: NACE International, 2003).

TANG, Y., GUO, X.P., ZHANG, G.A., "Corrosion behaviour of X65 carbon steel in supercritical-CO_2 containing H_2O and O_2 in carbon capture and storage (CCS) technology", *Corrosion Science*, v. 118, pp. 118-128, 2017.

TANUPABRUNGSUN, T., 2013, Thermodynamics and kinetics of carbon dioxide corrosion of mild steel at Elevated Temperatures, Ph.D. thesis, Ohio University, Athens, USA.

TAKENOUCHI, S., KENNEDY, G.C., "The binary system H_2O-CO_2 at high temperature and pressures", *American Journal of Science*, v. 262, pp. 1055-1074, 1964.

TRAN, T, BROWN, B., NESIC, S. TRIBOLLET, B., "Investigation of the Electrochemical Mechanisms for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel", *Corrosion*, v. 70, n. 3, pp. 223-229, 2013.

TRAN, T, BROWN, B., NESIC, S., "Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO_2 Environment – Basic Electrochemical Mechanisms Revisited", CORROSION/2015, paper no. 5671, (Houston, TX: NACE International, 2015).

WEI, L., PANG, X., LIU, C., GAO, K., "Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO_2 environment, *Corrosion Science*, v. 100, pp. 404-420, 2015.

WIECKOWSKI, M., GHALI, E., SZKLARCZYK, M., SOBKOWSKI, J., "The behavior of iron electrode in CO_2 saturated neutral electrolyte – I. Electrochemical study", *Electrochimica Acta*, v. 28, pp. 1619-1626, 1983a.

WIECKOWSKI, M., GHALI, E., SZKLARCZYK, M., SOBKOWSKI, J., "The behavior of iron electrode in CO_2 saturated neutral electrolyte – II. Radiotracer study and corrosion considerations", *Electrochimica Acta*, v. 28, pp. 1627-1633, 1983b.

XIANG, Y., WANG, Z., CHAO, X., ZHOU, C., LI, Z., NI, W., "Impact of SO_2 concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO_2 mixed with SO_2", *J. Supercrit. Fluids*, v. 58, pp. 286-294, 2011.

XIANG, Y., WANG, Z., YANG, X.X., LI, Z., NI, W., "A mechanistic model for pipeline steel corrosion in supercritical CO_2-SO_2-O_2-H_2O environments", J. Supercrit. Fluids, v. 82, pp. 1-12, 2013.

XIANG, Y., WANG, Z., XU, M., LI, Z., NI, W., "The upper limit of moisture content for supercritical CO_2 pipeline transport", J. Supercrit. Fluids, v. 67, pp. 14-21, 2012.

XU, M., LI, W., ZHOU, Y., YANG, X., WANG, Z., LI, Z., "Effect of pressure on corrosion behavior of X60, X65, X70, and X80 carbon steels in water-unsaturated supercritical CO2 environments", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 51, pp. 357-368, 2016.

ZHANG, Y., PANG, X., QU, S., LI, X., GAO, K., "Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition", *Corrosion Science*, v. 59, pp. 186-197, 2012.

Apêndice A: Diagrama de impedância eletroquímica

Resultado obtido através de medidas de impedância para validar célula de dois eletrodos apresentada na seção 3.2.1.1

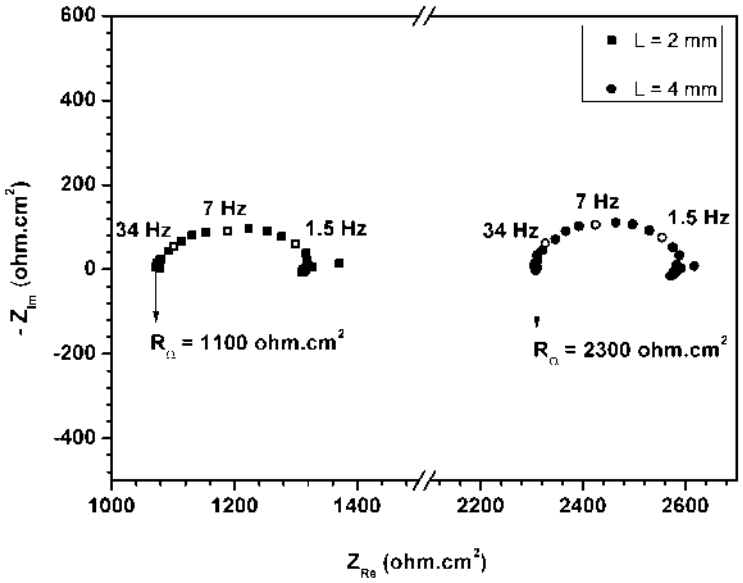


Figura A.I: Diagrama de impedância do aço carbono em água destilada saturada com p_{CO2} = 1bar, pH 4 e 24°C para distância L entre os eletrodos de 2 e 4 mm.