

POTENCIALIDADES DE USO DO SISTEMA DE ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DE CORROSÃO POR FLUXO ACELERADO EM MEIOS CONTENDO CO₂

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro Novembro de 2015

POTENCIALIDADES DE USO DO SISTEMA DE ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DE CORROSÃO POR FLUXO ACELERADO EM MEIOS CONTENDO CO₂

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Dr^a. Merlin Cristina Elaine Bandeira, D.Sc.

Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães, D.Sc.

uelelo Eshers Sicur

Prof. Oswaldo Barcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL NOVEMBRO DE 2015 Spigarollo, Danielle Cristina Fernandes da Silva

Potencialidades de uso do sistema de rotating cage eletroquímico no estudo de corrosão por fluxo acelerado em meios contendo CO₂/ Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2015.

XII, 78 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação(mestrado) - UFRJ / COPPE / Programa de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 74-77.

1. Rotating Cage eletroquímico. 2. Corrosão por fluxo acelerado. 3.

Dióxido de carbono. I. Mattos, Oscar Rosa II. Universidade Federal

do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é, senão, uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota. (Madre Teresa de Calcutá)"

Dedico esse trabalho as pessoas que mais me incentivaram a não desistir e me inspiram a ser cada dia melhor, **Irã Spigarollo, Camila E. Fernandes Pazzini, Vera L. de Oliveira Fernandes da Silva e Mauro R. Fernandes da Silva.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, porque Dele são todas as coisas. Ele sabe todos os caminhos que percorremos e tem propósitos para nós maiores do que nós somos capazes de enxergar.

Agradeço de maneira especial e com todo meu amor, ao meu marido, Irã, pois o seu apoio e incentivo nas horas difíceis, e sua companhia em todos os momentos da minha vida foram essenciais para enfrentar as situações adversas as quais fomos submetidos.

Agradeço à minha família que está sempre presente em minha vida, não importa qual seja a distância física que nos separe. Suas palavras de incentivo e sabedoria, o apoio incondicional me fazem sentir parte da melhor família do mundo. Muito obrigada, Vera e Mauro, Camila, Diego e Valentina, que mesmo tão pequena alegra meus dias com suas risadas.

Agradeço também a extensa família que possuo, ainda que alguns não tenham laços sanguíneos, sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida. Ana, Rossana, Nelson, Antônio Carlos, Cleide, Caroline e Rodrigo, muito obrigada!

Agradeço ao meu orientador Oscar Rosa Mattos pela oportunidade e ainda por confiar no meu trabalho e acreditar no meu potencial. Agradeço também pelas palavras sinceras e enorme compreensão todas as vezes em que pudemos conversar. Espero voltar a trabalhar com o Sr. em breve.

Agradeço à pesquisadora, amiga e co-orientadora de consideração, Merlin, pelas ideias presentes nesse trabalho, bem como pela amizade, incentivo e convivência nesse ano. Seu gosto pelo que faz me incentivou a gostar cada dia mais da minha pesquisa. Muito obrigada por todo o aprendizado que tive com você.

Agradeço aos amigos que fiz neste laboratório, Tatiana, Rogaciano, Elaine e Ediléia pelas conversas construtivas, pelo aprendizado, pela companhia e ainda por me incentivarem no meu trabalho de pesquisa. Muito obrigada!

Agradeço finalmente à todos os companheiros do LNDC, técnicos, engenheiros e alunos, por toda ajuda e contribuição para este trabalho.

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

POTENCIALIDADES DE USO DO SISTEMA DE ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DE CORROSÃO POR FLUXO ACELERADO EM MEIOS CONTENDO CO₂

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

Novembro/2015

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O transporte de óleo e gás é muitas vezes feito em condições agressivas ao duto, como alta velocidade de escoamento, que pode causar corrosão por fluxo acelerado, e presença de gases como CO2. Recentemente foi desenvolvido um novo sistema de Rotating Cage (RC) que possibilita a avaliação da corrosão nessas condições por perda de massa e via medidas eletroquímicas. Esta dissertação teve como objetivo apresentar os primeiros resultados utilizando o RC Eletroquímico. Os diagramas de impedância dos ensaios realizados em meios saturados com CO₂ e contendo 0,16% de NaCl apresentaram uma constante de tempo em altas frequências, diferentemente do observado para ensaios estáticos. Os resultados sugerem que um processo catódico pode estar associado com essa constante, que sofre influência da tensão de cisalhamento e da pressão de CO₂. Os resultados de impedância e de perda de massa indicaram que o processo de corrosão se intensifica com o aumento da pressão de CO2. O aumento da temperatura, apesar da formação de filme de carbonato também aumentou a corrosão. Já para os diagramas de impedância com 19% de NaCl a 100°C não se observou a constante de tempo em altas frequências. O aumento na concentração de cloretos favoreceu a formação de corrosão localizada no aço carbono. Com as medidas de impedância obtidas no RC Eletroquímico foi possível avaliar também a ação de inibidores de corrosão de maneira dinâmica, mostrando as variações nos diagramas de impedância com o tempo de ação do inibidor e ainda evidenciando a ação residual do mesmo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

POTENTIAL USE OF ELECTROCHEMICAL ROTATING CAGE IN THE FLOW INDUCED LOCALIZED CORROSION IN CO₂ CORROSION MEDIUM

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

November/2015

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The transport of oil and gas is often done in harsh conditions to the pipeline, such as high flow velocity, which can cause flow induced localized corrosion, and the presence of sweet gases such as CO₂. Recently developed, a new Rotating Cage System (RC) allowing evaluation of corrosion under these conditions by weight loss and a electrochemical measurements. This work aimed to present the first results using the Electrochemical RC. The impedance diagrams in CO₂ saturated solution and containing 0.16% NaCl showed a time constant at high frequencies, different from that observed in static conditions. This results suggest that a cathodic process may be associated with this constant, which is influenced by shear stress and the CO_2 pressure. The impedance results and weight loss indicated that the corrosion process intensifies with an increase of CO₂ pressure. The temperature increase despite the carbonate film formation also increased corrosion. As for the impedance diagrams with 19% NaCl at 100°C was not observed time constant at high frequencies. The rise in chloride concentration favors the formation of localized corrosion in carbon steel. With the impedance measurements obtained in the Electrochemical RC it was also possible to evaluate dynamically the effect of corrosion inhibitors, showing variations in impedance diagrams with the inhibitor action with time and still showing the same waste action.

SUMÁRIO

1.	INTR	ODUÇÃO	1
2.	REVI	SÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1 C CISALH	ORROSÃO POR FLUXO ACELERADO E TENSÃO DE IAMENTO	3
,	2.2 E	NSAIOS DE CORROSÃO EM FLUXO	9
	2.2.1	SISTEMA DE LOOP	9
	2.2.2	JATO IMPINGIMENTO	10
	2.2.3	ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO (RCE)	12
	2.2.4	ROTATING CAGE (RC)	14
,	2.3 C	ORROSÃO EM MEIOS CONTENDO CO2	25
, 4	2.4 IN ACELE	NFLUÊNCA E AÇÃO DE INIBIDORES NA CORROSÃO DE FLUX RADO	KO 33
3.	OBJE	TIVO	34
4.	PROC	CEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4	4.1 A	PARATO EXPERIMENTAL	35
4	4.2 Se	OLUÇÕES DE ENSAIO	37
4	4.3 P	REPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
2	4.4 PA DA COH	ARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA TESTES DE AVALIAÇÃ RROSÃO	io 41
5.	RESU	LTADOS E DISCUSSÃO	42
6.	CONO	CLUSÕES	71
7.	TRAB	BALHOS FUTUROS	73
8.	BIBL	IOGRAFIA	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Processo de determinação da taxa de corrosão no campo utilizando parâmetros
de fluxo obtidos em laboratório (Adaptado de EFIRD et al [3])2
Figura 2: Influência da velocidade e da temperatura na taxa de corrosão (Adaptado de
SIRIVASAM E KANE [20])
Figura 3: Esquema representativo de um corpo de prova do jato impinjimento (Adaptado
de EFIRD [21]) 11
Figura 4: Eletrodo de cilindro rotatório em uma célula de ensaio [23] 13
Figura 5: Gaiola de RC com os corpos de prova instalados [25]15
Figura 6: Esquema de um sistema de RC (Adaptada da norma ASTM G184 [25]) 16
Figura 7: Padrões de escoamento que ocorrem no sistema de RC [26] 17
Figura 8: Variação da concentração de CO2 em água, com o aumento da pressão e
temperatura calculado via software OLI® [27]
Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO2-H2O à 25°C e $P_{\rm CO2}$ 1 bar
(Adaptada de TANUPABRUNGSUN [29]) 28
Figura 10: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO2-H2O à 100°C (Adaptada de
TANUPABRUNGSUN [30])
Figura 11: Variação da taxa de corrosão com a concentração de NaCl e com a velocidade
de rotação (Adaptada de HAN et al [34]) 32
Figura 12: Foto do eletrodo de referência circular de Hastelloy, acoplado ao fundo da
autoclave
Figura 13: Desenho da gaiola de RC utilizada nesse trabalho, encaixada em uma autoclave
de oito litros
Figura 14: Corpo de prova utilizado para os ensaios de caracterização da resposta de
corrente x tensão de cisalhamento 39
Figura 15: A) Desenho técnico do corpo de prova eletroquímico, face maior; B) Desenho
técnico do corpo de prova para perda de massa, face maior
Figura 16: Imagem da superfície do corpo de prova antes do teste, com aumento de 1,25
x
Figura 17: Curvas de polarização para o sistema ferri/ferrocianato em tensões de
cisalhamento de 1,5 à 77 Pa 43
Figura 18: Relação entre corrente limite e a velocidade de rotação para a região catódica
da curva de polarização, baseado na equação de EISENBERG [12] 44
Figura 19: Relação entre corrente limite e a velocidade de rotação para a região anódica
da curva de polarização, baseado na equação de EISENBERG [12] 44
Figura 20: Diagramas de Nyquist obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar (Ensaio A1) 46
Figura 21: Diagramas de Bode obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar CO ₂ (Ensaio A1)
para diferentes velocidades de rotação da gaiola de RC (0 a 200 rpm) 47
Figura 22: Diagramas de bode obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar (Ensaio A1) para
diferentes velocidades de rotação da gaiola de RC (300 a 500 rpm) 47
Figura 23: Diagrama de Nyquist obtido para a condição 0,16% m/v NaCl, 1 bar e 25°C,
polarizado (Ensaio A1) 48

Figura 24: Diagrama de Bode obtido para a condição 0,16% m/v NaCl, 1 bar e 25°C,
polarizado (Ensaio A1) 48
Figura 25: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar CO ₂ (Ensaio A1) 49
Figura 26: Diagramas de Nyquist obtidos para as condições de 0,16% NaCl, 25°C, 100
bar CO ₂ .(Ensaio B1)
Figura 27: Diagrama de Bode obtidos para as condições de 0,16% NaCl, 25°C, 100 bar
CO ₂ (Ensaio B1)
Figura 28: Diagrama de Bode obtido para a condição 0,16% NaCl, 100 bar de CO2 e
25°C, polarizado (Ensaio B1)
Figura 29: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa 0,16% NaCl, 25°C, 100 bar CO ₂ (Ensaio B1), 52
Figura 30: Diagrama de Nyquist obtido para a condição 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar de
CO ₂ (Ensaio C1)
Figura 31: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão (A) e após decapagem
(B) para perda de massa 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ (Ensaio C1) 54
Figura 32: Difratograma de Raio-X do filme de siderita 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar de
CO ₂ (Ensaio C1)
Figura 33: Digrama de Nyquist 19% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ , 20 Pa (Ensaio D3).
Figura 34: Difratograma de Raio-X 19% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ , 20 Pa (Ensaio
D3)
Figura 35: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa, 19% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ , 20 Pa (Ensaio D3) 58
Figura 36: Análise em microscópio confocal para avaliação de corrosão localizada, 19%
NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ , 20 Pa, Profundidade 98,85um (Ensaio D3) 59
Figura 37: Diagrama de Nyquist 19% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ e 50 Pa (Ensaio D4).
Figura 38: Difratograma de Raio-X, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO ₂ , 50 Pa (Ensaio D4).
Figura 39: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO ₂ , 50 Pa (Ensaio D4)
Figura 40: Diagrama de Nyquist, 0,16 % NaCl, 25°C, 1 bar de CO ₂ , inibidor comercial
Baker [®] , 100 ppm (Ensaio A2)
Figura 41: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar de CO ₂ , inibidor comercial Baker [®] , 100
ppm (Ensaio A2)
Figura 42: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ , inibidor comercial
Baker [®] , 100 ppm (Ensaio C2)
Figura 43: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para
perda de massa, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar de CO ₂ (Ensaio C2)
Figura 44: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar de CO ₂ , 72 h de ensaio,
inibidor comercial Baker®, 100 ppm (Ensaio A2'a)67

Figura 45: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar de CO₂, 72 h de ensaio (Ensaio A2'a).. 68
Figura 46: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar de CO₂, 168 h (Ensaio A2'b).
Figura 47: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 168 h (Ensaio A2'b).
70

1. INTRODUÇÃO

A corrosão em equipamentos de produção e nos dutos de escoamento, causada muitas vezes pela presença de gases como o CO_2 nos meios de produção, é um problema recorrente na indústria de petróleo. Com a descoberta da camada de pré-sal essa problemática se tornou mais relevante, pois a quantidade de dióxido de carbono e também outros gases ácidos presente nesses tipos de reservatórios é mais elevada, chegando à 79% em alguns casos. Outro motivo que eleva a quantidade de CO_2 dissolvido é o fato desse gás muitas vezes ser injetado para a recuperação de petróleo nos poços [1][2].

Além da presença de CO₂, outros fatores como elevada pressão (em torno de 400 bar), elevada temperatura (80 a 150°C) e alta concentração de cloreto, agravam a corrosão ocorrendo nesses meios e traz a necessidade de maiores estudos nessas condições.

Ademais, o transporte desses fluidos na indústria de óleo e gás por dutos muitas vezes é feito em condições agressivas ao metal e geralmente ocorre em fluxo turbulento. Isto porque o fluxo turbulento pode aumentar a eficiência do transporte podendo diminuir os entupimentos e depósitos de sedimentos e assim reduzir os custos com manutenção e troca de materiais.

A utilização de regime turbulento pode causar um maior desgaste do material do qual é feito o duto de transporte, geralmente aço carbono, causando o que pode ser chamada de corrosão por fluxo acelerado. A corrosão por fluxo acelerado pode ser definida como um aumento na corrosão causado pelo aumento na turbulência do escoamento e também pela transferência de massa resultante deste movimento dos fluidos.

Os fatores que mais influenciam na taxa de corrosão por fluxo acelerado são a transferência de massa e a transferência de momento. A transferência de momento é uma força física causada pelo movimento do fluido dentro da tubulação e que age na parede do mesmo, ou seja, a tensão de cisalhamento. Já a transferência de massa é causada pelas reações químicas presentes nos processos e é a taxa na qual essas reações conseguem transportar material da superfície do metal ou para a superfície do metal [3], função do escoamento.

A tensão de cisalhamento é uma força causada pelo movimento do fluido sobre a parede da tubulação e pode ser caracterizada como a perda de energia viscosa do fluido diretamente proporcional à intensidade do escoamento. Esta força está intimamente ligada com a transferência de massa, de modo que ao alterar as condições de transferência de movimento (tensão de cisalhamento) também se altera a difusão e vice e versa [4].

Por isso, existem dois principais motivos para se utilizar sistemas de fluxo em laboratório. O primeiro motivo é produzir uma biblioteca de dados para se caracterizar a corrosão por fluxo acelerado. O segundo é a possibilidade de reproduzir as condições de campo em pequena escala, o que ajuda a entender o processo real. Este processo de investigação e correlação de dados pode ser resumido pelo seguinte esquema:





O processo inverso, ou seja, partindo-se de dados do campo de velocidades de escoamento para resultar em condições de teste em laboratório, também é possível. Este procedimento é uma alternativa quando se deseja saber se equipamentos e tubulações instalados podem operar em um cenário mais agressivo do que o previsto nas condições de projeto. Ou ainda, tais testes de laboratório podem indicar o material mais adequado para uma determinada condição de serviço.

O primeiro passo para conseguir reproduzir o que acontece no campo é trabalhar em condições de alta turbulência e em seguida simular a mesma turbulência do campo em laboratório[4]. Por este motivo muitos pesquisadores [3][4][5][6] vêm estudando a corrosão por fluxo acelerado e utilizando várias técnicas para tal, buscando sempre a que mais se assemelhe com as condições reais de campo. Alguns ensaios são propostos para reproduzir tais condições, como: sistema de Loop, Eletrodo de Cilindro Rotatório (RCE), Jato Impingimento e Rotating Cage.

Dos sistemas citados acima, com exceção do Rotating Cage, todos são utilizados para realização de medidas eletroquímicas, isto porque o RC convencional não possibilita a realização de tais medidas. Contudo, este trabalho vem mostrar a utilização de um novo sistema de Rotating Cage, desenvolvido por VIÇOSA [8] no Laboratório de Ensaios Não destrutivos e Corrosão (LNDC), capaz de realizar medidas eletroquímicas além do ensaio tradicional de perda de massa, que será denominado aqui de RC eletroquímico.

O sistema de RC eletroquímico foi previamente testado em um sistema redox conhecido para avaliar a resposta eletroquímica em diferentes velocidades angulares e também verificar se a resposta de corrente vs. velocidade de rotação obtida concorda com os relatados na literatura para o mesmo sistema redox.

Ainda assim, visando abranger também as condições presentes na atualidade da exploração do petróleo, o sistema de RC eletroquímico recentemente desenvolvido foi utilizado em condições que se assemelhem às condições de campo (meio contendo cloreto, alta temperatura, alta pressão e presença de dióxido de carbono) para acompanhar o processo de corrosão e a proteção conferida por um inibidor de corrosão, utilizando medidas de impedância eletroquímica (IE) e ensaios de perda de massa (PM).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO POR FLUXO ACELERADO E TENSÃO DE CISALHAMENTO

A corrosão pode ocorrer de variadas formas e apresentar características físicas e químicas diferentes, dependendo da sua aparência e também do tipo de ataque na superfície do metal. A corrosão por fluxo acelerado diz respeito à forma em que acontece o ataque, ocorrendo apenas em sistemas onde o fluido está em movimento.

Muitas vezes a corrosão por fluxo acelerado pode ser confundida com erosãocorrosão, contudo a erosão-corrosão ocorre quando além de movimento de fluidos há também partículas sólidas colidindo com a superfície do metal, causando desgaste por arraste de material [3].

Já a corrosão por fluxo acelerado é apenas um aumento na taxa de corrosão causada pelo aumento da velocidade do fluido que está escoando. Isto se deve ao fato de que ao escoar em maior velocidade o fluido é capaz de remover possíveis produtos de corrosão da superfície do metal, deixando sempre uma nova área para o ataque das espécies corrosivas e evitando a nova formação de filmes [9].

A velocidade, associada com a viscosidade do fluido, gera uma tensão de cisalhamento, que é uma força exercida pelo fluido na parede dos dutos [4]. Assim, a intensidade e o mecanismo pelo qual ocorre a corrosão por fluxo acelerado em um duto de escoamento estão intimamente correlacionados aos fenômenos de superfície que ocorrem na sua parede, que por sua vez são diretamente ligados aos parâmetros hidrodinâmicos do meio. Esses parâmetros são, principalmente, a tensão de cisalhamento na parede e a taxa de transferência de massa na superfície do metal [4] [10].

Segundo EFIRD *et al* [3], a tensão de cisalhamento é a medida direta da perda de energia viscosa na camada limite, e está correlacionada com a turbulência do fluido na parede do duto.

A tensão de cisalhamento total de um fluido pode ser definida por:

$$\tau = \nu \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right) - u_x u_y \quad (1)$$

Onde U= velocidade do fluido e v = viscosidade cinemática do fluido. Sabe-se que na parede ux = uy= 0, por conseguinte, a tensão de cisalhamento causada pelo fluido na parede do duto é apenas função da sua viscosidade e também da sua velocidade. Logo:

$$\tau = \nu \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{y=0} \quad (2)$$

Todavia, a tensão de cisalhamento está intimamente ligada com a transferência de massa, ou seja, com a difusão causada pela reação química entre as espécies presentes na superfície do metal. A camada de difusão, onde ocorre a transferência de massa é definida pelo coeficiente de difusão, expresso segundo o modelo de Nerst, como:

$$N_{i,y} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dy}\right)_y = -D_i \frac{C_{i,0} - C_{i,y}}{\delta_d} \quad (3)$$

Onde: N_{i,v}: Fluxo de massa por espécie (mol/m²s);

 D_i : Coeficiente de difusão das espécies (m²/s)

C_i: Concentração das espécies (mol/L)

 δ_d : Espessura da camada de difusão (m)

O coeficiente de transferência de massa é definido como uma razão entre o fluxo de massa e o gradiente de concentração, dado por:

$$k_i = \frac{N_{i,y}}{C_{i,0} - C_{i,y}}$$
 (4)

Esses fatores estão correlacionados segundo a analogia de Chilton Colburn:

$$k_i \approx \left(\frac{\tau_w}{\rho}\right)^{0.5}$$
 (5)

Por isso, a mudança em um afeta diretamente o outro, e ainda assim, estes parâmetros não são totalmente independentes da geometria. Por conseguinte, para garantir que os ensaios de laboratório sejam comparáveis com o campo é necessário definir os parâmetros hidrodinâmicos do ensaio. Ao garantir isso, pode-se afirmar que ainda que as geometrias sejam diferentes o mecanismo da corrosão será o mesmo [7].

Como o estudo de sistemas de fluxo em condições turbulentas em laboratório envolve muitos parâmetros e possui uma matemática complicada, aproximações semiempíricas baseadas em números adimensionais vêm sendo utilizadas para associar os efeitos da turbulência com a corrosão em fluxo turbulento [11].

Esses números são: número de Reynolds (Re), número de Schmidt (Sc) e número de Sherwood (Sh). O número de Reynolds define a relação entre a velocidade do fluido e o comprimento característico da seção de escoamento e é definido para cada tipo de ensaio devido à sua geometria; o número de Schmidt está associado às propriedades da transferência de massa para o fluido de escoamento e a sua viscosidade; e o número de Sherwood está associado ao coeficiente de transferência de massa para cada espécie i, e pode ser definido por [11]:

$$Sh_i = \frac{k_i l}{D_i}$$
 (6)

Onde k_i é o coeficiente de transferência de massa e D_i é o coeficiente de difusão da espécie.

Na corrente limite, quando a concentração interfacial das espécies reativas tende a zero, a taxa de transferência de massa pode ser expressa por [12]:

$$N = \frac{i_{lim}}{nF} (1 - t_i) = k_i C_b(7)$$

Onde i_{lim} é a densidade de corrente limite associada a redução e/ou oxidação de espécies; n é o número de elétrons transferidos na reação de redução/oxidação; F é a constante de Faraday; t_i é o número de transferência para a espécie reativa; k_i é o

coeficiente de transferência de massa e C_b é a concentração da espécie na solução. Entretanto para a reação de ferri/ferrocianato, utilizada por EISENBERG *et al* [12] o número de transferência estimado para os íons não ultrapassa 0,03, assim a equação (7) se reduz a:

$$N = \frac{i_{lim}}{nF} = k_i C_b$$
(8)

Portanto, para uma reação controlada por transporte de massa o coeficiente de transferência de massa pode ser definido por:

$$k_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_b} \quad (9)$$

Assim, EISENBERG *et al* [12] através de seu estudo, determinaram uma correlação entre número de Schmidt (Sc) e número de Reynolds (Re) para eletrodos rotatórios cilíndricos em uma faixa de Reynolds de 1000 à 100.000, e até hoje essa correlação é utilizada, a qual pode ser descrita por:

$$\frac{k_i}{v}Sc^{0,644} = 0,0791Re^{-0,30} \ (10)$$

Onde $Sc = \nu/D_i$; $Re = Vd/\nu$; V é a velocidade de rotação do cilindro em cm/s; d é o diâmetro do eletrodo e ν é a viscosidade cinemática do meio em cm²/s. Assim, substituindo k_i pela equação (9) e utilizando os números de Re e Sc dados, temos [12]:

$$i_{lim} = 0,0791 \, nFC_b V \left(\frac{Vd}{v}\right)^{-0,30} \left(\frac{v}{D_i}\right)^{-0,644} (11)$$
$$i_{lim} = 0,0791 \, nFC_0 V^{0,70} d^{-0,30} v^{-0,344} D_i^{0,644} (12)$$

Assim, utilizando as correlações acima, pode-se determinar o coeficiente de difusão da espécie oxidando ou reduzindo, bem como caracterizar a resposta da corrente limite com variação velocidade de escoamento de um sistema de fluxo como o Eletrodo de Cilindro Rotatório ou Rotating Cage, por exemplo. Por isso, OLVERA-MARTINEZ *et al* [11], classificaram o número de Sherwood (eq. 6) como sendo o elo de ligação entre a teoria de fluxo e o processo eletroquímico acontecendo na superfície do metal no meio corrosivo.

DELOUIS *et al* [13], utilizaram microeletrodos instalados em um corpo de prova de Rotating Cage e, em um sistema redox, foram capazes de medir a corrente limite em várias velocidades de rotação e assim quantificar a tensão de cisalhamento na superfície desses corpos de prova. Esse trabalho foi o primeiro de uma série de estudos [14] [15] que visavam conhecer melhor a resposta do Rotating Cage com relação à velocidade e também caracterizá-lo em termos de geometria e influência de diferentes configurações da gaiola na tensão de cisalhamento e consequentemente na corrosão.

Assim, sabendo da correlação existente entre o transporte de massa e a corrente limite de um dado processo de oxidação ou redução, mais ainda, sabendo que o movimento do fluido pode influenciar diretamente no transporte de massa e consequentemente na corrosão, a utilização de sistemas de fluxo em laboratório pode ajudar a compreender melhor a corrosão no campo.

Ademais, os mecanismos de corrosão por fluxo acelerado ainda não são totalmente esclarecidos e muitos pesquisadores [3][4][13][15][16][17][18][19] vêm estudando sistema de fluxo e corrosão por fluxo acelerado para poder entender melhor e caracterizar o que ocorre no campo.

Na figura 2 podemos observar como varia a taxa de corrosão em função da velocidade do fluido e da temperatura segundo estudos realizados por SIRIVASAM e KANE [20]. De acordo com os dados apresentados na figura 2, quando há uma agitação no meio, ou seja, de 0 m/s para 3 m/s, um aumento significativo da taxa de corrosão é observado. Além disso, quando a temperatura do meio aumenta progressivamente até 60°C a taxa de corrosão observada para cada velocidade aumenta, entretanto com um aumento da temperatura para 90°C essa taxa de corrosão observada diminui nas velocidades de 3 m/s e 13 m/s, sugerindo formação de filme protetivo. Outro fator que pode ser observado pela figura é que em uma mesma temperatura a taxa de corrosão observada entre os valores de 3 e 9m/s não apresentou uma variação significativa, voltando a crescer para 12 m/s, exceto em 20°C.



Figura 2: Influência da velocidade e da temperatura na taxa de corrosão (Adaptado de SIRIVASAM e KANE) [20].

OLVERA-MARTÍNEZ *et al* [11], estudaram a influência do fluxo turbulento no processo de corrosão em meios de cloreto contendo CO₂ e também a influência da temperatura associada com o efeito da velocidade de fluido, utilizando o Eletrodo de Cilindro Rotatório (RCE). Através de estudos de polarização os autores observaram que a velocidade de fluido e consequentemente a taxa de cisalhamento influenciam diretamente no processo corrosivo, principalmente nas reações catódicas. Isso porque as curvas de polarização obtidas a 60°C mostraram uma dependência direta com o aumento da velocidade. Em seu trabalho os autores ainda mostram que a densidade de corrente limite aumenta linearmente com o aumento da velocidade. Nesse mesmo trabalho os autores puderam observar que para uma mesma temperatura o aumento da rotação não influenciava a reação anódica, entretanto com o aumento da temperatura, um aumento na cinética da reação anódica foi observado.

Como mostrado nos parágrafos anteriores, o estudo da corrosão em fluxo acelerado é de extrema importância para se conhecer o processo e também melhorar as técnicas de proteção utilizadas atualmente. Entretanto, poucos estudos tratam de temas mais fundamentais, como o mecanismo de corrosão e a influência de vários parâmetros combinados, como temperatura, pressão, concentração de sal e velocidade de escoamento de fluido. Muitos dos trabalhos em fluxo atualmente são de utilização prática, como seleção de inibidores e materiais para o campo.

Para tal aplicação algumas técnicas de ensaio em fluxo são capazes de reproduzir, em laboratório, o que ocorre no campo com alguma fidelidade ao comportamento real. São elas: sistema de Loop, Jato Impingimento, Eletrodo de Cilindro Rotatório e Rotating Cage. As equações que regem esses ensaios estão baseadas na utilização de parâmetros adimensionais que consideram geometria e características hidrodinâmicas como citado anteriormente, e serão abordadas na próxima seção.

2.2 ENSAIOS DE CORROSÃO EM FLUXO 2.2.1 SISTEMA DE LOOP

O sistema de fluxo em loop é o ensaio que mais se assemelha com a condição real de campo, pois consiste em uma tubulação onde são instalados os corpos de prova e o fluido circula a uma velocidade na qual reproduza a tensão encontrada nos dutos ou simplesmente se encontre em regime turbulento.

Os equipamentos de loop podem ter tamanhos e geometrias variadas, pois se trata de um sistema com equações de transferência de massa e tensão de cisalhamento bem definidas, o que permite uma distribuição uniforme das forças em toda extensão do corpo de prova. Este ensaio possibilita além da realização de ensaios de perda de massa, também a aquisição de dados eletroquímicos que auxiliem no entendimento da corrosão. Os ensaios podem ser realizados em sistemas monofásicos como também multifásicos, entretanto a maioria dos equipamentos de loop utilizam apenas líquidos para seus ensaios. Isto se deve ao fato de este ensaio possuir como complicador a necessidade de equipamentos específicos para pressões mais elevadas.

O diâmetro da seção de teste é um problema tanto para sistemas monofásicos quanto para multifásicos. Em sistemas monofásicos, o diâmetro do tubo deve ter tamanho suficiente de modo a não afetar o padrão de fluxo estabelecido. Entretanto, se por acaso houver um rompimento desse padrão de fluxo as equações para regime turbulento não poderão ser aplicadas e essa simulação em tubulação de produção com diâmetro grande torna-se inválida. Para sistema multifásico, o diâmetro deve ser suficientemente grande para permitir a evolução do regime de fluxo a ser estudado sem que qualquer uma das partes do sistema mude de regime durante o escoamento [4]. As vantagens desse sistema vão além das equações bem definidas. Ele permite um desenvolvimento uniforme da tensão de cisalhamento ao longo da

parede da tubulação e consequentemente do corpo de prova; permite a utilização de técnicas eletroquímicas para acompanhamento do teste, e como dito, pode ser utilizado para sistemas multifásicos. Já como desvantagem apresenta as seguintes dificuldades: necessita de um alto volume de fluido para cada ensaio, a utilização de uma bomba que seja capaz de fornecer a compressão certa para simular o regime turbulento e elevar a pressão do sistema, o que encarece significativamente os custos de fabricação do equipamento e também de operação [4].

2.2.2 JATO IMPINGIMENTO

O jato impingimento é um ensaio que pode simular facilmente as condições de turbulência, alta pressão e temperatura para sistemas de líquidos, gás e multifásicos. Juntamente com os ensaios de perda de massa, este ensaio possibilita a realização de testes eletroquímicos que auxiliem no controle do processo, ou seja, os testes eletroquímicos se tornam mais uma ferramenta para entender o fenômeno da corrosão e acompanhar em tempo real o que acontece nos ensaios.

A técnica de jato impingimento vem sendo utilizada para avaliar a taxa de corrosão e compará-la com a taxa obtida no campo, pois utiliza correlações e equações levam em consideração a hidrodinâmica do fluido, através de parâmetros como velocidade de fluido, tensão de cisalhamento e número de Reynolds, o que permite correlacionar ensaios independentemente de sua geometria [3].

O jato impingimento consiste num sistema onde um jato incide sobre um corpo de prova circular que é constituído de eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência. Estes eletrodos são circulares e concêntricos presentes no mesmo corpo de prova onde incide o fluido proveniente do jato. A figura 3 mostra um esquema do corpo de prova do jato impingimento.



Figura 3: Esquema representativo de um corpo de prova do Jato Impinjimento-(Adaptado de EFIRD [21]).

O corpo de prova circular ficará localizado em uma região onde o fluxo de escoamento é turbulento, porém onde o vetor velocidade já se estabeleceu, havendo assim uma correlação com os parâmetros de campo. Isso ocorre para que possam ser utilizadas as equações encontradas na literatura e assim os resultados sejam reprodutíveis. As equações são as seguintes [17]:

$$\tau_{\rm w} = 0.0179 \rho V_0^2 \operatorname{Re}^{-0.182} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-2.0} (13)$$
$$\operatorname{Re} = \frac{2r_0 V_0}{v} (14)$$

Onde: $\left(\frac{r}{r_0}\right)$: é a razão entre as distâncias radiais; v: viscosidade dinâmica do fluido

Este ensaio, diferentemente dos ensaios de loop, não necessita de um grande volume de fluido para a realização dos ensaios. Além disso, outras vantagens podem ser citadas, como por exemplo: o fato de ser um teste menos agressivo para a aquisição dos dados eletroquímicos e de fácil controle. Todavia, apresenta também algumas desvantagens, são elas: corpo de prova muito pequeno, o que dificulta a realização de ensaios de perda de massa, geralmente ocasiona corrosão por fresta e possui montagem experimental complexa e mais cara. Ademais, a montagem experimental e adaptação de uma bomba para sistemas com alta pressão e temperatura dentro de autoclaves se torna ainda mais difícil [8].

2.2.3 ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO (RCE)

O eletrodo de cilindro rotatório vem sendo muito utilizado para ensaios de fluxo, já que possui uma montagem fácil, é relativamente barato, simples de controlar e ainda é capaz de realizar ensaios à temperatura e pressão altas.

Pode-se dizer que este sistema surgiu como uma alternativa ao eletrodo de disco rotatório, já que esse conseguia simular fluxos apenas em regime laminar. Já o RCE, é capaz e realizar medidas tanto em regime laminar quanto em turbulento e com velocidade estável durante todo o processo [22] [16].

O RCE geralmente é caracterizado pela razão entre comprimento e diâmetro do anel, apesar disso, segundo GABE [22], muitos autores se empenharam em estudar a influência da geometria da célula que contém o RCE. Segundo o autor pouca influência foi encontrada por estes pesquisadores e a característica da célula quase não influencia na turbulência. Essa é caracterizada pelo número de Reynolds (Re), que para o eletrodo de cilindro rotatório o Re_{crítico}, ou seja, o Re no qual o regime muda de laminar para turbulento, é relativamente pequeno (100- 200) [22].

Segundo a norma ASTM G185 [23] para esse sistema pode ser usada uma razão comprimento/diâmetro variando de 0,3 até 3,0. Os ensaios de RCE, muitas vezes conduzidos em autoclave, são caracterizados pelo diâmetro do corpo de prova (CP), dito diâmetro interno, e pelo diâmetro do contra eletrodo, chamado diâmetro externo. Para que as condições hidrodinâmicas sejam controladas pelo diâmetro interno é necessário que o diâmetro do contra eletrodo seja muitas vezes maior que o diâmetro do CP.

Este sistema pode ser usado tanto para sistemas monofásicos como multifásicos, as equações características são bem definidas e possibilita não só medidas eletroquímicas, como também ensaios de perda de massa, o que o torna um equipamento bem completo para estimar o comportamento em campo. Sua montagem simples permite que sejam aplicadas altas temperaturas e altas pressões, sem que seja necessária a utilização de válvulas ou compressores específicos. A correlação entre a transferência de massa, de momento e as propriedades físicas do fluido é direta e simples de ser entendida e utilizada [3] [4] [17].

Nos ensaios de RCE, o corpo de prova é rotacionado à uma velocidade controlada no meio corrosivo. A tensão de cisalhamento causada pela velocidade do fluido é função da resistência ao escoamento característica de cada material, ou

seja, o fator de atrito. Esse fator de atrito, f, é, entretanto, função do número de Reynolds. Utilizando as correlações abaixo se pode chegar então na condição apropriada para reproduzir em laboratório as condições de escoamento no campo [5] [16] [24].

$$\tau_{RCE} = \frac{f}{2}\rho\omega^2 r^2 \quad (15)$$
$$\frac{f}{2} = 0,079Re^{-0,30} \quad (16)$$
$$\tau_{RCE} = 0,079Re^{-0,30}\rho\omega^2 r^2 \quad (17)$$

Onde τ_{RCE} : é a tensão de cisalhamento no eletrodo rotatório; ω : é a velocidade angular do eletrodo; r: é o raio do corpo de prova; ρ : é a densidade do fluido de ensaio; Re: é o número de Reynolds característico do escoamento.

Na figura 4 podemos observar uma ilustração de eletrodo de cilindro rotatório acoplado com o vaso de ensaio.



Figura 4: Eletrodo de Cilindro Rotatório em uma célula de ensaio. A- eletrodo de referência; B- entrada de solução/gás; C- saída de gás; D- capilar de Luggin

(não é sempre necessário); E- contra eletrodo; F- aparato do RCE; G- termostato; H- eletrodo de pH; I- corpo de prova, RCE [23].

Devido a sua montagem simples como dita anteriormente, atualmente é muito comum utilizar o RCE em autoclave para ensaios de corrosão em alta pressão e temperatura. Para esse sistema a própria parede da autoclave pode servir de contra eletrodo. A taxa de corrosão pode ser medida tanto via eletroquímica, quanto por ensaios de perda de massa.

Em seus estudos, EFIRD *et al* [3], estudaram os três tipos de ensaios de corrosão por fluxo acelerado citados até aqui: ensaio de Loop, Jato Impingimento e RCE. Em suas comparações da taxa de corrosão obtida para mesmos valores de tensão de cisalhamento percebeu uma diferença entre os valores das técnicas supondo assim que esses ensaios não seriam correlacionáveis. Por conseguinte, decidiu comparar com a transferência de massa, e foi observado que essa diferença se manteve. Os autores então atribuíram a diferença à algum fator desconhecido, característico do sistema.

Segundo o mesmo autor alguns anos depois [4], a diferença entre os ensaios de Loop, Jato Impingimento e RCE está nas condições que os ensaios reproduzem, sendo o RCE mais fiel às condições encontradas no campo. Além disso, as medidas realizadas por EFIRD *et al* [3], são apenas medidas eletroquímicas e portanto, deixam uma lacuna a ser preenchida, uma vez que ensaios de perda de massa não foram realizados para completar os dados obtidos. Portanto, as técnicas não podem ser comparadas em termos de valores absolutos de dados, apenas qualitativamente.

2.2.4 ROTATING CAGE (RC)

O Rotating Cage começou a ser utilizado para avaliar a suscetibilidade de ligas frente a corrosão por fluxo acelerado em linhas de gás natural e também a eficiência de inibidores de corrosão no final da década de 70, por Schmitt [16]. Atualmente o RC é utilizado para inúmeros ensaios, sendo muito usado para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão frente a condições agressivas do meio, inclusive em alta pressão e alta temperatura.

O sistema do RC funciona basicamente da seguinte maneira: em uma gaiola, onde a base e o topo podem ser de teflon ou algum material polimérico resistente à temperatura e pressão é encaixado os corpos de prova, que de acordo com a norma ASTM G184 [25], podem ser até oito. Esta gaiola irá rotacionar em seu próprio eixo a uma velocidade que simule o escoamento em regime turbulento na parede dos corpos de prova, impondo assim condições rigorosas a estes CP's. Uma foto e um esquema do sistema de RC são mostrados nas figuras 5 e 6:



Figura 5: Gaiola de RC com os corpos de prova instalados [25].



Figura 6: Esquema de um sistema de RC-Adaptada da norma ASTM G184 [25].

O uso desse sistema inclui a realização de ensaios em alta pressão e alta temperatura, sendo este fator uma de suas grandes vantagens. Outro fator importante é que por trabalhar com até oito corpos de prova, mais de um tipo de material pode ser testado num mesmo ensaio, ou seja, sob mesmas condições.

Ainda podem ser citadas como vantagens as seguintes características: é um sistema de montagem fácil e barata, não necessita de válvulas e bombas muito específicas como o Loop e o Jato Impingimento, utiliza pequena quantidade de solução quando comparado com o Loop, chega a tensões de cisalhamento maiores do que o RCE e pode ser utilizado em sistemas multifásicos.

Como este sistema apresentou inúmeras vantagens, passou a ser utilizado por muitos pesquisadores [9] [13] [15] [19] [14]. Entretanto,, apesar de reproduzir condições de turbulência do campo, possui certas lacunas a serem preenchidas no que tange às características hidrodinâmicas e o equacionamento do escoamento que apresenta.

Sabe-se que o sistema de RC pode apresentar diferentes padrões de escoamento, sendo eles: zona homogênea; zona afetada pela parede; zona

turbulenta e zona afetada pelo topo [6]. A figura 7 mostra essas quatro zonas do sistema de RC.



1. Zona homogenea



3. Zona turbulenta



2. Zona afetada pelas paredes laterais



4. Zona afetada pelo topo

Figura 7: Padrões de escoamento que ocorrem no sistema de RC [26].

Esses padrões de escoamento são características do tipo e da quantidade de fluido utilizado para o ensaio. Alguns autores [6] [13] estudaram a influência da geometria da gaiola a esses padrões no escoamento, como também as condições hidrodinâmicas para o sistema, chegando a um equacionamento para a zona homogênea. Por isso, muitos pesquisadores, hoje em dia, trabalham apenas neste padrão, pois é o único em que se pode garantir que, mantendo as mesmas condições de turbulência, o mecanismo de corrosão presente no ensaio é semelhante ao que ocorre nos escoamentos em dutos. É importante frisar que as taxas de corrosão

podem não ser iguais às obtidas pelos outros métodos em valores, mas o mecanismo pelo qual ocorre o processo será o mesmo.

Atualmente a equação (18) é utilizada para os cálculos de tensão de cisalhamento. Esta equação foi baseada no equacionamento do RCE, pois o Rotating Cage, quando inteiramente preenchido, se assemelha a um eletrodo de cilindro rotatório. Pode-se observar que comparando as duas equações (17 e 18) elas diferem apenas pelo fator exponencial da velocidade, sendo 2,0 para equação 17 do RCE e 2,3 para a equação 18 do RC.

$$\tau_{RC} = 0.0791 R e_{RC}^{-0.30} \rho \omega^{2.3} r_{RC}^2$$
(18)

Onde τ_{RC} : é a tensão de cisalhamento provocada pela rotação do Rotating Cage (Pa); Re_{RC} : é o número de Reynolds do Rotating Cage dado por: $Re_{RC} = \frac{\omega r_{RC}^2}{\nu}$ [15]; r_{RC} : é o raio do Rotating Cage.

Como dito anteriormente, esta equação é válida apenas para a região homogênea e também para determinada faixa de diâmetro da gaiola, número de corpos de prova, razão entre o diâmetro da autoclave e da gaiola entre outros parâmetros que foram normalizados pela ASTM G185 e G170 [23] [24].

Um estudo mais detalhado sobre a tensão de cisalhamento no RC foi realizado por DESLOUIS *et al* [13] e posteriormente complementado por CHAAL *et al* [15]. Os autores estudaram um sistema de RC com a utilização de microeletrodos variando sua posição nos corpos de prova, a espessura, o número e o arranjo dos corpos de prova, a velocidade de rotação da gaiola, a viscosidade e densidade do fluido de ensaio, a razão entre o diâmetro da gaiola e o diâmetro do vaso de ensaio e a presença de quebra-vórtice no sistema.

Para as variações citadas acima, os autores [13] puderam perceber que o fator que mais influenciava na tensão de cisalhamento é a velocidade de rotação da gaiola, o que é um fato coerente já que a velocidade é um dos parâmetros presentes na equação de tensão e por muitos anos foi colocada como condição para se comparar escoamentos. Hoje se sabe que não só a velocidade afeta o escoamento e que a geometria do sistema está intimamente ligada ao processo, sendo impossível comparar dois ensaios se a condição não for independente da geometria.

Além da velocidade outros fatores afetam o escoamento, porém em menor proporção. São eles: espessura do corpo de prova, viscosidade da solução, posição dos corpos de prova na gaiola, razão entre o diâmetro da gaiola e da autoclave, além da presença de quebra-vórtices. Estes parâmetros, apesar de influenciar na tensão de cisalhamento, contribuem muito pouco, em média menos de 10%, na variação da mesma, o que pode ser considerado uma pequena influência, não afetando assim o padrão de escoamento [13].

Este estudo do sistema de Rotating Cage com microeletrodos foi capaz de fornecer ainda informações sobre a região do corpo de prova onde há uma maior tensão de cisalhamento. Verificou-se que na região central do corpo de prova a tensão exercida sobre o mesmo seria maior do que nas outras regiões do CP [13] [9].

Outros estudos foram realizados com intuito de conhecer melhor a influência dos parâmetros nos ensaios de corrosão realizados com o RC e se possível padronizar esse tipo de ensaio.

PAPAVINASAM *et al* [19] estudaram a influência dos parâmetros geométricos tanto da gaiola como dos corpos de prova no padrão de escoamento e na taxa de corrosão, mas apenas com dados de perda de massa. Foram variadas as dimensões da gaiola, bem como o volume de solução e assim puderam perceber o efeito dessas variações no comprimento do vórtice, sendo que quanto maior o diâmetro da gaiola, maior o comprimento do vórtice. Outro efeito estudado foi a influência de furos nas faces da gaiola, e verificou-se uma diminuição do vórtice quando os furos estão alinhados. É importante salientar que o aumento do vórtice provoca um aumento na taxa de corrosão, o que também pôde ser observado pelos autores.

Outro estudo realizado por KUMAR *et al* [18] utilizando um software computacional para escoamento de fluidos (CFD) mostrou os efeitos nas mudanças nos parâmetros geométricos do sistema Rotating Cage. Neste estudo os autores puderam observar como já era esperado, que os regimes de fluxo interno e externo da gaiola são diferentes causando uma diferença na tensão de cisalhamento na superfície do CP em cada uma de suas faces, sendo que a superfície externa sofre uma maior tensão de cisalhamento. Foram variados parâmetros como diâmetro da autoclave, quantidade de corpos de prova e consequentemente o espaço entre eles e a quantidade de furos nas tampas da gaiola.

O software CFD mostrou que a diminuição do diâmetro da autoclave, isto é, a mudança da razão diâmetro do vaso/diâmetro da gaiola, causa uma diminuição no gradiente de velocidade, e o deixa mais uniforme, anulando efeitos de padrões de escoamento secundários, reduzindo assim a turbulência e a tensão em 33% do valor

obtido para maior diâmetro de vaso. O maior espaço entre os corpos de prova levou a uma menor velocidade na superfície e menor tensão na parede externa do corpo de prova [18].

Por conseguinte, os furos nos discos superior e inferior da gaiola também se mostraram importantes para a padronização e caracterização do sistema de fluxo, sendo que foi observado que os furos aumentam a tensão na superfície interna dos corpos de prova, isso porque provocam uma maior circulação de fluido dentro da gaiola. Foi observado também que este padrão de escoamento não é uniforme na superfície do CP, e que há uma distribuição de tensões causada pelo movimento do fluido, o que já havia sido observado por DESLOIUS *et al* [13] e CHAAL *et al* [15]. Notou-se ainda que este padrão pode ser influenciado pela posição dos furos, sendo que a amostra mais próxima do furo sofre uma maior tensão na sua superfície interna [18].

Essas simulações feitas em CFD citadas acima tiveram seus dados confirmados por um ensaio de corrosão realizado em autoclave para um dos sistemas estudados, o que corrobora para a validade do estudo.

Além desses trabalhos para caracterização de RC, muitos outros foram feitos a fim de comparar as técnicas de fluxo mais antigas ao RC e assim mostrar o quão promissor é esta técnica.

PAPAVINASAM *et al* [7], em outro estudo propuseram uma comparação entre as metodologias referidas anteriormente neste capítulo (Loop, JI, RCE) e também o Rotating Cage para a seleção de inibidores. Foram testados os sistemas tanto em pressão atmosférica com em alta pressão e também com variações de temperatura. De acordo com os autores o sistema que apresentou melhores resultados para a seleção de inibidores foi o Rotating Cage, pois foi capaz de reproduzir o pior cenário encontrado no campo. Assim, com os dados obtidos de taxas de corrosão localizada e generalizada e a eficiência dos inibidores testados encontradas para o sistema é possível selecionar o inibidor apropriado para cada tipo de condição em campo.

Com base nos estudos apresentados e também sabendo da importância que o ensaio de Rotating Cage tem para o estudo da corrosão, VIÇOSA [8] propôs a construção de um novo Rotating Cage no qual fosse possível a aquisição de dados eletroquímicos. Juntamente com a equipe do LNDC, este novo Rotating Cage foi

projetado e construído com sucesso. Assim, foi possível superar a maior desvantagem do método, que era a não realização de ensaios eletroquímicos.

Com este novo RC eletroquímico é possível acompanhar o processo de corrosão durante todo o período de teste, fazendo, por exemplo, medidas de potencial de circuito aberto (OCP), resistência à polarização linear (RPL) e também de impedância eletroquímica (IE). Este novo sistema de teste abre um leque de possibilidades para ensaios de avaliação e seleção de inibidores, bem como para a avaliação de variados tipos de metais e ligas frente à corrosão.

Neste trabalho será apresentado, portanto, os primeiros ensaios de corrosão por fluxo acelerado realizados com este novo RC eletroquímico. Além disso, as observações realizadas por outros autores acerca da influência da geometria e montagem também foram observadas nestes ensaios, o que mostra que o RC eletroquímico, apesar de suas modificações, se encaixa perfeitamente aos ensaios e condições já utilizadas pelo RC convencional.

As tabelas 1 e 2 mostram uma comparação dos quatro métodos acima citados, levando em consideração as mudanças realizadas no Rotating Cage comum para novo Rotating Cage Eletroquímico apresentado.

Critérios de Teste	Ensaios de fluxo					
	Ensaio de Loop		RCE Jato		RC	RC
				Impingimento	Convencional	Eletroquímico
	Diâmetro	Diâmetro				
	pequeno	grande				
Quantidade de fluido	Alta	Muito Alta	Baixa	Média	Baixa	Baixa
Custos de construção	Alto	Muito Alto	Baixo	Médio	Baixo	Baixo
Custos de operação	Alto	Muito Alto	Baixo	Médio	Baixo	Baixo
Dificuldade de montagem	Médio	Alta	Baixa	Média	Baixa	Baixo
Operação à alta pressão	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Determinação da tensão de cisalhamento	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
e da transferência de massa						
Operação a altas tensões de cisalhamento	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
(t>1000 Pa)						
Teste em sistema multifásico	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Corpo de prova para perda de massa	Sim	Sim	Sim	Possível	Sim	Sim
Corpos de prova eletroquímicos	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Ensaios eletroquímicos	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim

Tabela 1: Comparação entre os sistemas de ensaio em fluxo, incluindo o novo sistema de Rotating Cage (Adaptado de EFIRD [4]).

 Tabela 2: comparação entre os métodos de ensaio de corrosão em fluxo acelerado em termos de taxa de corrosão vantagens e desvantagens

 (Adaptada de SCHMITT e BAKALLI [16]).

Método de	Vantagens	Desvantagens
Ensaio		
Loop	Equacionamento bem definido e desenvolvimento uniforme	Necessita de bomba específica para atingir altos valores de
	da tensão de cisalhamento;	tensão de cisalhamento;
	Avaliação da eficiência de inibidores e redutores de atrito	Alto volume de líquido e alto custo de fabricação e operação.
	Consegue avaliar os efeitos de fase em caso de sistemas	
	multifásicos;	
	Simula bem as condições de campo e tem correlação direta	
	com o escoamento em dutos reais.	
Jato	Possibilita condições de escoamento do regime laminar até	Informações pouco precisas sobre a probabilidade de falha por
Impingimento	o turbulento;	fluxo turbulento, principalmente dos ensaios eletroquímicos
	É capaz de realizar ensaios de corrosão na velocidade crítica	que podem ser facilmente afetados por perturbações no sinal
	de escoamento para o FILC;	Difícil realização de ensaios de perda de massa e inspeção
	Opção para estudar a influência de inibidores na corrosão	visual do tipo de corrosão por causa do pequeno corpo de prova
	por fluxo acelerado;	utilizado. Geometria do corpo de prova torna-o muito
	Utiliza pequeno volume de fluido e é de fácil controle.	susceptível a corrosão por fresta.
Eletrodo de	Capaz de fornecer dados eletroquímicos como curvas de	Não se mostra com uma ferramenta eficiente para avaliação e
Cilindro	potencial, informações sobre transporte de massa, e	seleção de inibidores pois não chega a tensões de cisalhamento
Rotatório (RCE)	mudanças de regime laminar para turbulento;	tão altas quando comparado com o RC

		Capaz de realizar ensaios de perda de massa, avaliação de	
		corrosão localizada e generalizada;	
	Capaz de correlacionar com outros ensaios através do		
		equacionamento bem definido;	
		Montagem simples e barata mesmo para sistemas de alta	
		pressão.	
Rotating	Cage/	Chega a altas velocidades de escoamento, sendo capaz de	Há variação na tensão de cisalhamento ao longo do corpo de
Rotating	Cage	reproduzir corrosão por fluxo acelerado	prova e também dependendo da posição do corpo de prova em
Eletroquímico		Pode ser utilizado em sistemas multifásicos e com mais de	relação aos furos da tampa e fundo da gaiola.
		um material diferente;	Seu equacionamento ainda não está bem definido, utiliza-se as
		Pode realizar ensaios de perda de massa e com o Novo RC	mesmas equações do RCE.
		é capaz de realizar ensaios eletroquímicos;	Modificações na gaiola afetam diretamente os resultados,
		Montagem simples e barata mesmo para sistemas de alta	dificultando comparações de resultados obtidos por diferentes
		pressão e temperatura.	sistemas experimentais.
2.3 CORROSÃO EM MEIOS CONTENDO CO2

Devido à descoberta do pré-sal a maioria dos estudos tem se voltado para as condições encontradas nesses poços. Como dito anteriormente, sabe-se que estes poços são formações geológicas submarinas com mais de 6 mil metros de profundidade e que possuem uma concentração elevada de sal, chegando à 25% m/v e um teor de mais de 70% de CO₂. Ademais, muitas vezes este gás é injetado no poço para recuperação de petróleo e aumento da pressão quando a sua exploração já está em um estágio avançado [1][2][27].

A corrosão por CO_2 torna-se importante quando há presença de água, seja ela de produção ou condensação. Pode-se dizer ainda que a presença deste gás se torna efetivamente um risco quando há traços de umidade no ambiente, favorecendo a corrosão metálica. Na tabela a seguir temos um resumo feito por Almeida [27] em seus estudos do que hoje é considerado ocorrer na dissolução do ácido carbônico:

Tabela 1: Reações químicas do sistema CO₂ – H₂O (Adaptado de ALMEIDA [27]).

REAÇÕES QUÍMICAS				
Dissolução do dióxido de	$CO_{2(g)} \leftrightarrows CO_{2(aq)}$			
carbono Hidratação do dióxido de carbono	$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \stackrel{k_1}{\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} H_2CO_{3(aq)}$			
Ionização do ácido carbono	$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrows HCO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+$			
Ionização do bicarbonato	$HCO_{3(aq)}^{-} \Leftrightarrow CO_{3(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^{+}$			
Ionização da água	$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^{(aq)}$			

25

As reações entre o CO_2 e a água produzem, como mostrado na tabela, o tampão H_2CO_3/HCO_3^- . Assim a ionização do ácido carbônico atua como fonte de H^+ contribuindo para a renovação deste íon consumido na reação de evolução de hidrogênio na superfície do metal. Portanto, a presença de CO_2 no meio acelera a reação de evolução do hidrogênio no aço e atua equilibrando o efeito tampão [27].

Juntamente com a presença de CO₂, outros fatores podem afetar a corrosão do aço carbono, como por exemplo, a pressão, temperatura e concentração de sal. Esses fatores, associados com a presença do dióxido de carbono serão apresentados a seguir.

Influência da pressão e temperatura

A pressão e temperatura são dois fatores que devem ser levados em consideração quando se estuda a corrosão em meios de dióxido de carbono, isto porque a variação desses parâmetros afeta diretamente no mecanismo pelo qual ocorre a corrosão. Os produtos de corrosão gerados pelo processo podem variar afetando assim a taxa de corrosão observada e as características eletroquímicas do processo.

Considerando as outras variáveis de ensaio constantes, quando há uma variação da pressão do sistema para valores maiores, é instintivo dizer que uma maior quantidade de dióxido de carbono estará dissolvida no meio, o que de fato acontece. Assim, considerando as reações que acontecem em meio aquoso, maior será a quantidade de H₂CO₃ presente na solução. Esse aumento na quantidade de ácido faz com que seja maior a taxa de reação catódica acontecendo na superfície do metal, podendo então elevar a taxa de corrosão observada [28].

Quando se varia a temperatura, a concentração de CO_2 na solução também irá variar. Essa variação, entretanto, ocorre de maneira inversa já que o aumento da temperatura da solução diminui a solubilidade do gás. Na figura 8 podemos observar a variação da concentração de CO_2 em água pura em função da pressão e também da temperatura.



Figura 8: Variação da concentração de CO₂ em água, com o aumento da pressão e temperatura calculado via software OLI[®] [27].

Em condições que variem a temperatura para valores geralmente acima de 60° C, combinado com outros fatores, como pH, pressão e concentração de Fe²⁺ e CO₃²⁻, inicia-se o processo de formação de filme de carbonato de ferro (siderita) na superfície do metal devido à elevada concentração dessas espécies, de acordo com a reação [27]:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightleftharpoons FeCO_{3(s)}$$

VAN HUNNIK *et al* [29] estudaram a cinética de precipitação da camada de carbonato de ferro com base em dados experimentais e também na literatura já existente na época, citada em seu trabalho. Com esse estudo alguns pontos importantes ficaram bem esclarecidos, como por exemplo, as condições nas quais a camada de FeCO₃ possa realmente diminuir a corrosão do metal.

Para uma melhor visualização das condições que favorecem a formação de filme de siderita, diagramas de Pourbaix podem ser utilizados. Eles mostram as espécies termodinamicamente mais estáveis nas referidas condições. TANUPABRUNGSUN [30] em seu estudo publicou uma série de digramas obtidos experimentalmente na faixa de temperatura de 25°C até 250°C. Vale salientar que esses diagramas foram obtidos para sistema fechado começando inicialmente à P_{CO2} de 1 bar, entretanto com o aumento da temperatura essa pressão parcial de CO_2 aumenta significativamente. Os diagramas obtidos para 25°C e 100°C (temperaturas utilizadas para o presente trabalho) podem ser observados nas figuras 9 e 10.



Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO₂-H₂O à 25° C e P_{CO2} 1 bar (Adaptada de TANUPABRUNGSUN [30]).



Figura 10: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO₂-H₂O à 100°C (Adaptada de TANUPABRUNGSUN [30]).

Pode-se observar pelos diagramas que à temperatura mais baixa, 25°C, a formação de siderita compreende uma faixa muito pequena de combinação de pH versus potencial. Isso sugere que a essa temperatura e em pH abaixo de 6, ou seja, meio ácido, não há formação de filme. Já quando há aumento de temperatura a faixa onde o FeCO₃ é um composto estável aumenta consideravelmente, e passa a haver formação de filme em valores de pH menores. Estes diagramas obtidos por TANUPABRUNGSUN [30] corroboram os resultados de muitos autores que observaram a formação de filme em temperaturas mais elevadas [28] [29] [31].

Como mostrado pelos diagramas acima, o processo de formação do filme de siderita ocorre preferencialmente em meio básico onde a concentração de carbonato é maior e a solubilidade do carbonato de ferro(II) é menor, assim como em temperaturas mais elevadas [27]. Entretanto, com relação ao pH sabe-se que muitas vezes na interface metal-solução esse apresenta valores maiores do que no seio da solução, pois há uma maior concentração de íons Fe²⁺ próximo à superfície levando a um aumento do valor do pH local [32]. Isso sugere que mesmo em solução com valores de pH menores, ou seja, para meio ácido, se próximo à superfície do metal o valor do pH for mais elevado, favorecerá a formação de filme de siderita.

CHOI *et al* [28], estudaram o efeito da pressão e temperatura na corrosão em meios contendo CO₂. Foi possível observar que para uma mesma temperatura, a taxa de corrosão obtida via ensaios de perda de massa foi maior para os ensaios de maior pressão. Esse efeito foi atribuído à maior concentração de H₂CO₃ presente na solução. Para os ensaios a mesma pressão, os autores observaram que quando se aumenta a temperatura, de 65°C para 90°C, há uma diminuição da taxa de corrosão localizada, entretanto houve em todos os corpos de prova formação de corrosão localizada por pite.

Utilizando análise de imagem esses autores chegaram à conclusão de que os filmes formados seriam de natureza diferente. Nos ensaios a 65°C o filme formado foi caracterizado como sendo constituído em sua maioria por Fe₃C, formado a partir da dissolução da fase cementita presente na composição do aço carbono. O Fe- α dissolvido se deposita na superfície do metal formando um filme muito poroso e não protetor, que facilmente se quebra, deixando a superfície exposta ao meio corrosivo. Já nos ensaios a 90°C o filme encontrado era formado em sua maioria por FeCO₃, um filme de carbonato que apesar de não cobrir toda a superfície, foi capaz de retardar a taxa de corrosão generalizada mas favoreceu a corrosão localizada [28]. KINSELLA *et al* [31], estudaram a formação de filme protetivo de carbonato de ferro, usando técnicas eletroquímicas, em diferentes condições de pressão e temperatura, em meio de NaCl. Para o sistema de alta pressão e temperatura foi encontrado um filme espesso, de cristais finos e altamente aderentes à superfície do metal. Esse filme foi capaz de reduzir a taxa de corrosão e, além disso, foi observado que com o aumento de tempo de ensaio os diagramas de impedância sugeriam uma melhor proteção conferida pelo filme.

Esses autores [31] também observaram que comparativamente com o ensaio de alta pressão e alta temperatura, quando variados um desses dois parâmetros isoladamente, a proteção conferida pelo filme não era a mesma. Isso indica que a combinação de alta pressão e alta temperatura é benéfica à produção de camadas protetoras ao metal, as quais podem reduzir a corrosão na superfície do mesmo. Observaram ainda em análises de FTIR e Raio-X a presença de Fe₃C além do carbonato. Entretanto, não foi citado no trabalho qual seria a função do carboneto e muito menos se havia conferido alguma proteção ao material [31].

ZHANG *el al* [33] em seus estudos utilizando água destilada saturada com CO₂ em pressões de 10 e 95 bar, em variadas temperaturas, observaram apenas a presença de filme de carbonato. Os autores puderam observar ainda que apesar de a formação do filme ter sido relatada a partir de 50°C, nessa temperatura e até 80°C a taxa de corrosão observada continuou a aumentar. Esse fato foi atribuído à formação do filme, pois este não era compacto, e apesar de espesso, apresentou falhas ou poros na sua formação. Essas características induzem a concluir que as falhas ou poros permitem a passagem de solução do seio até a superfície do metal, permitindo que o processo de corrosão continue ocorrendo apesar do filme formado na superfície do metal.

Já nas temperaturas de 110°C e 130°C o filme formado apresentou cristais mais compactos e bem formados, e apesar da espessura ser menor do que em temperaturas inferiores, não havia falhas em sua superfície, levando assim a uma diminuição da taxa de corrosão observada [33].

Um fato a ser observado é que apesar de não ter sido encontrado e relatado nos experimentos e diagramas construídos por TANUPABRUNGSUN [30], vários autores acima citados relataram a presença de Fe₃C nos filmes de FeCO₃. Muitos autores [28] [31] relataram a presença de carboneto na microestrutura do filme formado, mesmo assim a ênfase desses autores não foi nesse composto, relatando ainda que ele não foi capaz de conferir proteção ao metal. Outros autores ainda [33]

relataram a formação de filme de FeCO₃ nas condições acima de 50°C e nenhuma presença de Fe₃C foi observada.

Vale pontuar aqui que tal composto, Fe₃C, não foi encontrado nos experimentos realizados que serão apresentados neste trabalho, analisados por Raio-X, sendo o filme encontrado nos experimentos à temperatura elevada constituído apenas de FeCO₃.

Influência do teor de cloreto

Além da presença de gás carbônico, a concentração de cloreto também pode influenciar na corrosão do aço carbono. Estudos voltados para esse efeito têm mostrado que o NaCl pode influenciar positiva ou negativamente na taxa de corrosão do metal, isso vai depender de quão concentrado é o meio corrosivo. Os efeitos controversos observados podem ter causas variadas, entre elas o aumento da condutividade do meio, a diminuição do pH, e a diminuição da solubilidade de gases, como por exemplo o CO_2 , no meio.

O aumento da condutividade do meio pode causar uma maior atividade dos íons H⁺ e assim acelerar a cinética da reação de corrosão. Além disso, a presença de NaCl pode causar uma aceleração na formação de intermediários da reação, o que também pode acelerar a reação de corrosão [34].

Outro fator que pode ser causado pelo aumento da concentração de íons cloreto é a redução da solubilidade do CO₂ no meio. Este, entretanto pode causar efeito positivo no que diz respeito à taxa de corrosão, pois com a diminuição da concentração de dióxido de carbono dissolvido no meio, menos ácido é produzido no meio, podendo diminuir a corrosão na superfície do metal. Tal efeito, chamado de "salting-out", foi apontado por muitos pesquisadores como o motivo pelo qual eles observaram a diminuição de taxa de corrosão no metal [34] [35] [36] [37].

HASSANI *et al* [35] estudaram o efeito da concentração de NaCl em sistemas contendo CO₂, à 57°C, 2,4 bar e pH entre 4 e 4,5. Os autores puderam observar uma diminuição da taxa de corrosão uniforme no metal com o aumento da concentração de sal na solução de 3% m/m para 18% m/m e atribuíram esse efeito à diminuição da concentração de CO₂ solubilizado no meio, causado pela maior quantidade de sal dissolvido na solução. Outro fator observado foi que a alta concentração de NaCl também influenciou na formação de filme de carbonato, fazendo com que não houvesse precipitação desse filme na superfície do metal na temperatura de ensaio utilizada.

HAN *et al* [34] e FANG *et al* [37] [38], também estudaram a influência da concentração de cloreto em meios contendo CO₂, entretanto nestes trabalhos outro efeito importante e sinérgico foi levado em consideração: a velocidade do fluido. Os ensaios foram realizados em eletrodo de cilindro rotatório variando-se a velocidade de rotação do mesmo. Os autores observaram que o aumento da concentração de NaCl para uma mesmo valor de velocidade, diminui a taxa de corrosão. Já quando há um aumento na agitação do meio, para um mesmo valor de concentração de NaCl, sendo esses valores menores do que 20% m/m, essa taxa de corrosão aumenta. Os autores mostraram também, através de curvas de polarização nas condições de ensaio utilizadas, uma influência da rotação na reação catódica, controlada por uma mistura de transferência de massa e transferência de carga. Ademais, para um valor máximo de concentração de sal (20% m/m) esta taxa de corrosão parece não sofrer tanta influência da agitação, sugerindo que o processo corrosivo deixa de ser misto para ser apenas por transferência de carga. A figura 11 mostra o efeito da rotação e da concentração de sal observado pelos autores.



Figura 11: Variação da taxa de corrosão com a concentração de NaCl e com a velocidade de rotação (Adaptada de HAN *et al* [34]).

Vale lembrar que nesses trabalhos os autores não se preocuparam em manter constante a quantidade de CO₂ dissolvida no meio para as várias concentrações de sal

e por isso, atribuem o efeito da concentração de NaCl ao efeito de diminuição da solubilidade de gás na solução. Para uma maior elucidação do efeito do sal isolado é necessário um estudo onde todos os parâmetros sejam mantidos e apenas a concentração de sal seja variada.

Esse estudo foi proposto por ALMEIDA [27], e ainda está em desenvolvimento, mas ensaios preliminares mostraram que o sal tem um efeito positivo na taxa de corrosão. Segundo a autora, o aumento da concentração de cloreto, sem diminuir a concentração de dióxido dissolvido, provoca uma diminuição da taxa de corrosão do metal. Como dito, tal efeito ainda está sendo estudado e suas causas ainda serão mais bem esclarecidas.

2.4 INFLUÊNCA E AÇÃO DE INIBIDORES NA CORROSÃO POR FLUXO ACELERADO

Existem vários tipos de inibidores no mercado os quais são específicos para determinadas condições de operação (pressão, temperatura, aplicação contínua ou em batelada). Ou seja, para se obter o melhor desempenho de um inibidor de corrosão, deve-se utilizá-lo no sistema para o qual foi designado. O processo de qualificação de um inibidor deve seguir as recomendações descritas na norma ASTM G170 [23].

A eficiência de um inibidor pode ser calculada através de ensaios comparativos entre sistemas com e sem inibidor. As diferenças nas taxas de corrosão podem então ser convertidas, de acordo com a equação 19 para valores de eficiência do referido inibidor [25]:

$$Eficiência\% = \frac{Taxa \ de \ corrosão_{sem \ inibidor} - Taxa \ de \ corrosão_{com \ inibidor}}{Taxa \ de \ corrosão_{sem \ inibidor}} \times 100$$
(19)

Para se escolher o inibidor adequado para corrosão em fluxo acelerado deve-se levar em consideração alguns fatores, como por exemplo, a velocidade crítica de escoamento na qual o inibidor perderá seu efeito, a concentração relacionada à esta velocidade e a solubilidade do inibidor na fase que está em movimento [39].

SCHMITT *et al* [9], demonstraram que para cada tipo de inibidor existe uma velocidade critica na qual este protege o metal e ainda, para um mesmo inibidor essa velocidade pode aumentar de acordo com o aumento da concentração do inibidor.

Um parâmetro adicional diretamente relacionado com a velocidade de escoamento é a tensão de cisalhamento na parede do duto ou do corpo de prova. Em um mesmo corpo de prova pode haver uma distribuição de tensões, assim, existe uma concentração mínima, correlacionada com a tensão máxima que ocorre no CP que deve ser respeitada para atingir a melhor eficiência do inibidor [9].

Outro fator que pode influenciar na eficácia dos inibidores de corrosão é a presença de propriedades de redução de arraste. Esta propriedade pode causar uma diminuição da tensão de cisalhamento na parede do corpo de prova mesmo quando adicionados em pequenas quantidades. Isto influencia na taxa de corrosão observada e consequentemente na corrosão propriamente dita [40].

Por isso, alguns pesquisadores [9][39][41] utilizam as técnicas de fluxo, principalmente o Rotating Cage em autoclave para testar inibidores de corrosão para situações específicas. Nestes ensaios além de variar os parâmetros citados, como velocidade de escoamento e concentração de inibidor, também foram estabelecidas metas para a taxa de corrosão na qual se pretende chegar. Ou seja, para cada tipo de inibidor a variação da concentração foi utilizada para encontrar a concentração apropriada para obter a taxa de corrosão pretendida para uma determinada finalidade.

Por isso, este trabalho também irá mostrar a utilização do Rotating Cage Eletroquímico como uma alternativa para a avaliação e seleção de inibidores, exemplificando seu uso com um inibidor comercial.

3. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo mostrar a viabilidade do Rotating Cage Eletroquímico para estudos de corrosão em fluxo acelerado incluindo condições de alta pressão e temperatura e estudos em sistemas com inibidores de corrosão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios tanto de polarização como de corrosão foram realizados em autoclave de 8 litros purgada com N_2 , contendo 5 litros de solução. Esta razão volume de solução/volume de gás foi utilizada para garantir que a gaiola esteja na zona homogênea como apresentada na figura 7.

Nos ensaios de polarização utilizou-se eletrodo de platina embutido em resina epóxi para adequar as medidas ao tamanho do encaixe do RC (figura 14) e os demais espaços foram preenchidos com corpos de prova de Peek (poliéter-éter-cetona), para garantir a geometria aproximada de um cilindro e o equilíbrio da gaiola.

Para os ensaios de corrosão a gaiola do Rotating Cage Eletroquímico foi montada com dois corpos de prova para perda de massa, um eletroquímico e os demais espaços foram preenchidos com corpos de prova de Peek com a mesma dimensão dos CPs de metal garantindo assim o equilíbrio da gaiola.

Foram utilizados também vaso de vidro para acondicionamento da solução antes dos ensaios e sua desaeração; bomba Buster para pressurização dos ensaios com CO₂; placa de aquecimento para pré-aquecimento da solução antes do ensaio.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio de um potenciostato Ivium®, sendo a montagem experimental de uma célula de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi um fio de Hastelloy que foi moldado para se tornar um eletrodo circular acoplado ao fundo da autoclave (figura 12). O contra eletrodo utilizado foi a própria parede a autoclave, para garantir uma área superficial muito maior do contra eletrodo em relação ao eletrodo de trabalho.



Figura 12: Foto do eletrodo de referência circular de Hastelloy, acoplado ao fundo da autoclave.

Essa montagem experimental permite que ao girar, o eletrodo de trabalho esteja sempre na mesma posição em relação ao eletrodo de referência, não mudando assim a constante da célula. A figura 13 mostra o aparato experimental montado e encaixado na autoclave.



Figura 13: Desenho da gaiola de RC utilizada nesse trabalho, encaixada em uma autoclave de oito litros.

Os corpos de prova para perda de massa e o eletroquímico foram ensaiados no mesmo teste, para que as medidas eletroquímicas e os resultados posteriores de perda de massa fossem resultados das mesmas condições de ensaio. O pH de ensaio foi medido no início do ensaio com a solução saturada de CO₂ e ao final dos ensaios. Não foi mantido o pH constante durante todo o ensaio. Durante o ensaio foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) e foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da faixa de frequência de 1kHz até 2mHz. Após os ensaios foram realizados ensaios de perda de massa segundo a norma ASTM G1 [42].

Em seguida os CPs foram submetidos a avaliação por microscopia confocal, para identificar corrosão localizada e também foram realizadas análises de Raio-X no corpo de prova eletroquímico, a fim de caracterizar os possíveis filmes formados.

4.2 SOLUÇÕES DE ENSAIO

Testes de polarização linear em Rotating Cage

Para os ensaios de polarização linear foi utilizado um sistema redox de resposta rápida composto por ferri/ferrocianato de potássio. Sulfato de potássio foi adicionado para eliminar efeitos de migração. Esses ensaios foram realizados com base na literatura citada anteriormente [13].

Testes de Avaliação de Corrosão em Rotating Cage

Para os ensaios de RC foram utilizadas soluções de NaCl em duas concentrações diferentes, visando avaliar o comportamento do sistema em duas condições: água de produção e água de condensação. Além da solução salina, para os ensaios realizados na presença de inibidor foi utilizado um inibidor comercial disponibilizado pela PETROBRAS e a concentração utilizada foi de 100 ppm de inibidor.

Para o sistema de água de condensação foi utilizada solução de sal na concentração de 0,16% m/v de NaCl, preparada com água destilada e NaCl grau analítico PA (Vetec®). Para o sistema de água de produção foi utilizada solução com 19% m/v NaCl, também preparada com água destilada e NaCl grau analítico PA (Vetec®).

4.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Ensaios de validação da resposta do Rotating Cage

Para os ensaios de caracterização da resposta de corrente do Rotating Cage Eletroquímico frente à variação da velocidade angular foram realizados ensaios de polarização linear com velocidade de varredura de 0,01V/s variando-se a faixa de potencial em um intervalo simétrico para cada rotação utilizada, mostrada na tabela 3. A velocidade de rotação da gaiola foi variada de 100 a 700 rpm.

Tabela 3: Faixa de potencial utilizada para cada rotação da gaiola para os ensaios de polarização

Faixa de potencial (mV vs ECS)	Rotação (RPM)
528 à -72	100
628 à -172	200

628 à -172	300
628 à -172	400
728 à -272	500
828 à -372	600
878 à -552	700

Para estes ensaios o corpo de prova utilizado foi de platina com geometria circular e área aproximada de 0,228 cm². Entretanto, para se adequar à gaiola este eletrodo de platina foi embutido em resina epóxi e moldado para ter geometria de um paralelepípedo nas dimensões aproximadas dos CPs padrão para testes de RC eletroquímico com 30x20x6 mm, como pode ser observado na figura 14. Vale ressaltar que o contato elétrico neste caso é idêntico ao utilizado nos corpos de prova padrão de aço carbono que foram utilizados nos demais ensaios deste trabalho.



Figura 14: Corpo de prova utilizado para os ensaios de caracterização da resposta de corrente x tensão de cisalhamento.

Ensaios de corrosão

Os corpos de prova utilizados nos ensaios foram usinados a partir de tubos de aço carbono X65 nos tamanhos especificados para encaixe na gaiola de Rotating Cage eletroquímico, com dimensões de $30 \times 20 \times 6$ mm e com aproximadamente $15,60 \text{ cm}^2$ de área exposta (figura 15). Foram usinados dois tipos de corpo de prova, um eletroquímico (figura 15 A) e outro para ensaios de perda de massa (figura 15 B).



Figura 15: A) Desenho técnico do corpo de prova eletroquímico, face maior; B) desenho técnico do corpo de prova para perda de massa, face maior

Após a usinagem, cada corpo de prova foi preparado passando por um processo de polimento mecânico úmido com papel de SiC partindo-se desde a granulometria de 120 até 600 para os corpos de prova de perda de massa e até 1200 para o CP eletroquímico. Cada CP foi limpo com água destilada e seco com acetona grau analítico e acondicionados em dessecador a vácuo.

Para os ensaios de perda de massa, os CPs foram pesados, medidos e identificados por tipagem. Após a identificação os corpos de prova foram levados para serem fotografados em estereoscópio. A figura 16 mostra a superfície de um corpo de prova após o seu preparo.



Figura 16: Imagem da superfície do corpo de prova antes do teste, com aumento de

1,25 x.

4.4 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA TESTES DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Além da variação de concentração de sal foram variadas a pressão, a temperatura e a tensão de cisalhamento. Foram escolhidas duas condições para serem ensaiadas também com a presença de inibidor de corrosão. As condições de ensaios estão resumidas na tabela 4.

Testes	A			В	С		D		
	1	2	2'a	2'b	1	1	2	3	4
Condições									
Concentração	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	19	19
(% NaCl)									
Pressão (bar)	1	1	1	1	100	100	100	100	100
Temperatura	25	25	25	25	25	100	100	100	100
(°C)									
Presença de	Não	Sim	Sim*	Sim*	Não	Não	Sim	Não	Não
inibidor									
Tensão (Pa)	20	20	20	20	20	20	20	20	50
Tempo de	72	72	72	168	72	72	72	168	168
ensaio (h)									
Concentração	1.407,68			60.702,7	37.831,4		21.388,4		
de CO2 ^{**} (ppm)									

Tabela 4: Condições de ensaio dos testes em RC eletroquímico

*Troca de solução após 48 hr de ensaio: foi colocada solução nova sem inibidor ** Calculada pelo software OLI[®].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da reposta eletroquímica do RC Eletroquímico para o sistema de Ferri/Ferrocianato em diferentes tensões de cisalhamento

Na figura 17 pode-se observar as curvas de polarização obtidas com eletrodo circular de platina em solução redox de ferri/ferrocianato.

Para eletrodo de cilindro rotatório (RCE) a equação que correlaciona corrente limite e a velocidade de rotação é empírica, construída a partir de experimentos realizados por EISENBERG *et al* [12]. Como o RC se assemelha a um RCE, as equações descritas nas normas relacionadas à RC [24] [25], onde se calcula tensão de cisalhamento a partir de uma dada velocidade de rotação derivam da equação de Eisenberg. Sendo assim, neste trabalho, a equação de Eisenberg foi utilizada para comparar a resposta de corrente obtida para um sistema redox bastante conhecido na literatura [12] [13] com a resposta do sistema de RC eletroquímico. Na figura 17 pode-se observar que a densidade de corrente limite aumenta linearmente com o aumento da velocidade de rotação, assim como mostrado por outros autores e reportado na literatura para sistemas de ferri/ferrocianato [12] [13]. Ou seja, quanto maior a rotação e consequentemente a tensão de cisalhamento no corpo de prova, maior a corrente limite medida. As figuras 18 e 19 apresentam as curvas de I⁻¹x $\omega^{-0.7}$ obtidas no RC eletroquímico. Pode-se observar que, como o esperado, a correlação entre corrente limite e velocidade angular é linear.

Portanto, esse ensaio confirma que o RC eletroquímico é capaz de obter dados eletroquímicos coerentes, sem influência da montagem experimental.



Figura 17: Curvas de polarização para o sistema ferri/ferrocianato em tensões de cisalhamento de 1,5 a 77Pa.



Figura 18: Relação entre corrente limite e a velocidade de rotação para a região catódica da curva de polarização, baseado na equação de EISENBERG [12].



Figura 19: Relação entre corrente limite e a velocidade de rotação para a região anódica da curva de polarização, baseado na equação de EISENBERG [12].

Ensaios de corrosão em meio contendo CO₂

Os resultados dos ensaios em meio corrosivo estão apresentados a seguir. Os experimentos realizados em meio contendo 0,16% m/v de NaCl serão apresentados em ordem crescente de pressão e temperatura. Em seguida serão apresentados os resultados para o sistema com maior concentração de sal (19% m/v). Por fim, serão apresentados os resultados para os ensaios com inibidor em concentração de 0,16 % m/v de NaCl e 100ppm de inibidor.

Ensaios em solução 0,16% NaCl

Na figura 20 pode-se observar os diagramas de impedância obtidos nas condições do teste A1, 25°C e 1 bar de CO₂ (para ver as condições completas do teste consultar tabela 3). Até 24h de ensaio os diagramas possuem duas constantes de tempo, dois arcos capacitivos sobrepostos, sendo o primeiro em alta frequência com máximo em 5 Hz e o segundo em 0,79 Hz. A partir de 24h um arco indutivo em baixas frequência pode ser visualizado. Com exceção da constante de tempo em altas frequências, todos os outros processos são semelhantes aos já descritos na literatura para diagramas de impedância de interfaces de aço carbono em meios contendo CO₂ [27] [32]. A Comparação das resistências à polarização (último ponto do diagrama) em função do tempo de teste sugere corrosão progressiva ao longo do ensaio, e nenhuma formação filme, visto que os valores de R_P diminuem com o tempo de teste. Esse comportamento já era esperado, pois, segundo a literatura, nessas condições não há formação de filme [30].

Ensaios preliminares mostraram claramente que o segundo arco capacitivo (com máximo de frequência em 0,79Hz) é independente da velocidade de rotação, enquanto o primeiro arco desloca-se para frequências maiores com seu aumento, como pode ser observado nos diagramas apresentados nas figuras 21 e 22. É Importante salientar que esses dois arcos capacitivos sobrepostos não estão presentes nos sistemas estáticos mostrados na literatura [27], podendo ser associados ao processo dinâmico. Portanto, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica polarizada tanto anódica como catodicamente, para tentar elucidar os processos/reações associadas a constante de tempo em altas frequências. Os diagramas para esse ensaio podem ser vistos nas figuras 23 e 24.

Como pode ser observado nos diagramas, quando o eletrodo é polarizado catodicamente, neste caso foi imposto -100mV ao potencial de corrosão, a curva mostra uma acentuação no processo ocorrendo em frequência 12,6 Hz. O mesmo não pode ser observado quando o eletrodo é polarizado anodicamente, ou seja, foi imposto +100 mV ao potencial de corrosão do eletrodo.

Esse comportamento sugere que a formação de dois arcos em alta frequência pode estar associada ao processo catódico do mecanismo de corrosão. Entretanto, como esse estudo é apenas preliminar, outras informações são necessárias para compreender tal contribuição.



Figura 20: Diagramas de Nyquist obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 400 rpm (20Pa) (Ensaio A1).



Figura 21: Diagramas de Bode obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar CO₂ para diferentes velocidades de rotação da gaiola de RC (0 a 200 RPM) (Ensaio A1).



Figura 22: Diagramas de Bode obtidos em 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar para diferentes velocidades de rotação da gaiola de RC (300 a 500 RPM) (Ensaio A1).



Figura 23: Diagrama de Nyquist obtido para a condição 0,16% m/v NaCl, 1 bar e 25°C, polarizado catódicamente (-100mV vs E_{ocp}) e anodicamente (+100 mV vs E_{ocp}).



Figura 24: Diagrama de Bode obtido para a condição 0,16% m/v NaCl, 1 bar e 25°C, polarizado catódicamente (-100mV vs E_{ocp}) e anodicamente (+100 mV vs E_{ocp}).

A figura 25 mostra as imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão na condição A1 e após decapagem para avaliação de perda de massa. Tanto as inspeções visuais quanto as análises de microscopia ótica dos corpos de prova ensaiados na condição A1 indicaram apenas corrosão generalizada. A perda de massa obtida após o ensaio para essa condição foi de 0,125mg/cm².h. O pH e a concentração de dióxido de carbono presente no ensaio foram 3,9 e 1.407,68 ppm respectivamente, calculados pelo software OLI[®].



Figura 25: Fotos dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar CO₂ (Ensaio A1).

A figura 26 mostra o diagrama de impedância para o teste B1 (25° C, 100 bar CO₂). Pode-se observar pelo diagrama que o aumento da pressão diminui o diâmetro do arco capacitivo quando comparado com os diagramas obtidos em ensaio a 1 bar. Este comportamento sugere corrosão mais intensa no aço carbono a 100 bar. Segundo a literatura [28], o aumento da pressão e consequentemente o aumento da quantidade de CO₂ dissolvido no meio poderia aumentar a taxa de corrosão do metal, por aumentar a quantidade de ácido na solução e consequentemente a taxa da reação catódica. A quantidade de CO₂ dissolvido. Este valor foi calculado utilizando o software OLI[®] e foi de 60.702,6 ppm, confirmando o aumento da concentração em solução.

Além disso, nessa condição de ensaio também foi observada a presença de dois arcos capacitivos sobrepostos com máximo de frequência em 9,74 Hz e 0,65 Hz, e um arco indutivo em baixa frequência para as primeiras 12 horas de ensaio, como pode ser mais bem observado pelo diagrama de Bode na figura 27. Os diagramas mostraram que o aumento da pressão contribuiu para a separação dos dois arcos capacitivos, os quais estavam sobrepostos nos testes a 1 bar e CO₂, sugerindo alguma ligação com a quantidade

de CO₂ dissolvida e consequentemente com o processo catódico. Esse fato está de acordo com o observado para as impedâncias polarizadas catodicamente na condição A1(25°C e 1 bar de CO₂). Assim, para essa condição também foi realizada impedância polarizada, entretanto apenas catodicamente. O máximo de frequência para o primeiro arco foi observado em 12,6 Hz, idêntico ao teste realizado a 1 bar (fig 23 e 24). Vale ressaltar que os diagramas apresentados na figura 26 foram obtidos a 400 RPM. A frequência característica do processo em alta frequência varia de acordo com a rotação, como mostrado nas figuras 21 e 22, contudo não variou com o aumento da pressão de CO₂ de 1 bar para 100 bar. Já a frequência característica do processo em frequências moderadas não foi influenciado pela velocidade de rotação nem pelo aumento da pressão de CO₂.

De acordo com a literatura [30], nessa condição ensaiada (pH ácido e temperatura baixa) não há formação de filme. Análises de imagem foram realizadas para verificar tal fato e nenhum filme foi encontrado, como pode ser visto na figura 29. O valor de perda de massa obtido para esse ensaio foi de 0,374 mg/cm².h, cerca de 3 vezes maior à observada para os ensaios a 25°C e 1 bar de CO₂. Portanto, o comportamento observado na figura 26 e o valor de perda de massa encontrado corroboram com o indicado na literatura.



Figura 26: Diagramas de Nyquist obtidos para as condições de 0,16% NaCl, 25°C, 100 bar CO₂ a 400 RPM (20Pa) (Ensaio B1).



Figura 27: Diagrama de Bode obtidos para as condições de 0,16% NaCl, 25°C, 100 bar CO_2 a 400 RPM (20Pa) (Ensaio B1).



Figura 28: Diagrama de Bode obtido para a condição 0,16% m/v NaCl, 100 bar e 25°C, polarizado a 500 RPM (Ensaio B1).



Figura 29: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa ensaio B1, 0,16% NaCl, 25°C, 100 bar CO₂.

A figura 30 mostra o diagrama de impedância para o ensaio C1 (100°C, 100 bar CO₂). Nas primeiras 24 horas de ensaio o diagrama de Nyquist (*inset*) apresenta diâmetro de arco na mesma ordem de grandeza que o ensaio a 25°C e 1 bar, sendo ligeiramente menor que do referido ensaio. Outra característica do diagrama de impedância até 24 horas de ensaio é sua forma achata, sugerindo que três constantes de tempo estejam presentes em 9,74 Hz, 0,96 Hz e 0,044 Hz, mostradas no diagrama. Tais fatos sugerem que o aumento da pressão, juntamente com o aumento da temperatura, favorece o processo de corrosão apesar da concentração de CO₂ calculada para essas condições (37.831,4 ppm) ser inferior àquela calculada para ensaio na mesma pressão a 25° C.

Como apresentado na literatura [30], os fatores que favorecem a formação de FeCO₃ são: temperatura, pH e saturação do meio, sendo a temperatura o fator mais relevante para seu depósito. Portanto, as características apresentadas no diagrama de impedância, em conjunto com as condições de teste, sugerem que um depósito gradual de carbonato esteja ocorrendo na superfície do metal. O controle difusional aumenta com o tempo de teste, sugerindo que o filme formado vai se tornando uma barreira à difusão das espécies do seio da solução até a superfície do metal. Outro fator que pode ser observado é que mesmo com altas tensões de cisalhamento, o filme formado não se desprende do corpo de prova, visto que a componente difusional tornou-se mais representativa ao longo do tempo de teste.



Figura 30: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂ (Ensaio C1).

Após o ensaio as amostras foram submetidas aos testes de perda de massa, análise microscópica e raio-x. A figura 31 mostra as fotos das amostras antes e depois da perda de massa. O valor de perda de massa encontrado foi de 0,66mg/cm².h. Pode-se observar que como dito anteriormente, mesmo com alta velocidade de rotação, ao final do ensaio o filme de produtos de corrosão ainda está presente no cp. Além disso, como observado por muitos pesquisadores e descrito na revisão apresentada [13] [15] [18], o Rotating Cage apresenta uma variação da tensão de cisalhamento ao longo do corpo de prova, o que pode ser exemplificado pela heterogeneidade do filme apresentado na figura 27, onde a tensão parece ser maior na parte externa do corpo de prova do que na parte interna, na qual o filme estava mais homogêneo. A partir da análise do difratograma obtido (figura 32), foi quantificado 96,23% de siderita e 3,77% de Fe, confirmando a formação de filme nas condições de teste C1.



Figura 31: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão (A) e após decapagem (B) para perda de massa, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂ (Ensaio C1).



Figura 32: Difratograma de Raio-X do filme de siderita, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂ (Ensaio C1).

Um fato importante a ser pontuado é que o valor de perda de massa foi 5 vezes maior que no ensaio sem pressão e temperatura. Esse fato pode ser atribuído à agressividade das condições do meio, pois, como dito na revisão da literatura, o aumento da pressão pode fazer com que mais dióxido de carbono esteja dissolvido no meio e consequentemente esse seja mais ácido. Além disso, com o aumento em conjunto da pressão e temperatura o sistema passa a operar em condições supercríticas, onde, a interação entre água e CO_2 é diferente e não segue a Lei de Henry, podendo haver muito mais CO_2 dissolvido na fase líquida do que simplesmente um equilíbrio líquido vapor [33].

A tabela 5 mostra, portanto um resumo dos resultados encontrados até esse ponto. Tabela 5: Resumo dos resultados para solução 0,16% NaCl

Ensaios	Perda	de	massa	Formação de filme		
	(mg/cm ² .h)					
A1-1bar/ 25°C	0,125			Não		
B1-100bar/ 25°C	0,374			Não		
C1-100bar/ 100°C	0,66			Sim		

Serão apresentados a seguir os ensaios realizados em concentração de sal mais elevada. Esses ensaios foram realizados apenas na condição supercrítica, ou seja, 100°C e 100 bar e foram chamados de testes D. Foram realizados dois ensaios variando-se apenas a velocidade de rotação do Rotating Cage e portanto a tensão de cisalhamento nos corpos de prova. Esses ensaios poderão ainda ser comparados com a condição supercrítica em menor concentração de sal.

A figura 33 mostra as curvas de impedância para o teste D3: 100°C, 100 bar (para maiores informações sobre as condições consultar tabela 3). O valor do pH e a concentração de CO₂ dissolvido no meio, calculados pelo software OLI[®], foram de 3,09 e 21.379,14 ppm respectivamente.



Figura 33: Digrama de Nyquist, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂, 20 Pa (Ensaio D3).

Pode-se observar pelos diagramas apresentados na fig. 33 a partir de 82 horas de ensaio uma forte e crescente influência do elemento difusional. Tal característica sugere a formação de filme na superfície do aço. Provavelmente, camadas de siderita (FeCO₃), já que as condições de ensaio (temperatura e pressão elevadas) são favoráveis a isso [30]. Quando comparado com o ensaio C1 (0,16% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂), pode-se observar que a resistência à polarização de D3 (19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂) foi cerca de 10 vezes menor. Esse comportamento pode indicar que a concentração de sal, combinada com elevada pressão e temperatura tornou o meio mais agressivo para o metal. Entretanto, de acordo com a literatura [27] [34] [36] [37] [38], o aumento da concentração de sal poderia diminuir a corrosão no metal e também causar o efeito de "salting out" do CO₂ em solução, visto que a solubilidade de CO₂ diminui com o aumento da força iônica, ou seja, da concentração de cloreto de sódio.

Após o ensaio de imersão os corpos de prova foram levados para análise de Raio-X e para realização de ensaio de perda de massa. A formação do filme foi confirmada pela análise de DRX mostrada na figura 34, onde foi quantificado 96,11% de siderita e 3,89% de ferro.



Figura 34: Difratograma de Raio-X 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂, 20 Pa (Ensaio D3).

O valor de perda de massa obtido após ensaio foi de 0,65 mg/cm².h e as análises de imagem mostram corrosão localizada por pite para os corpos de prova ensaiados. Contudo, os valores de perda de massa para C1 e D3 foi o mesmo. Tal efeito pode ter sido causado pelo aparecimento de pites no material.

Outro fator que pode ser observado é a presença de corrosão localizada severa na lateral do corpo de prova, provavelmente causados pela elevada tensão de cisalhamento combinada com as condições agressivas do meio. Além disso, como apresentado anteriormente na literatura [13] [15] [18], o corpo de prova apresenta uma distribuição de valores para a tensão de cisalhamento, isso sugere que nos pontos onde a tensão é menor o filme de siderita pode ter se formado melhor e onde há maior tensão pode haver uma maior dificuldade do filme em recobrir a superfície ou levar a um desprendimento do mesmo, podendo causar um ataque localizado. A figura 35 mostra os corpos de prova após o ensaio de imersão e após a decapagem para perda de massa. A figura 36 mostra a análise de microscopia confocal, especificando a maior profundidade de pite encontrada (98,85µm).



Figura 35: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂, 20 Pa (Ensaio D3).



Figura 36: Análise em microscópio confocal para avaliação de corrosão localizada, 100°C, 100 bar CO₂, 20 Pa, profundidade 98,85µm (Ensaio D3).

A figura 37 mostra o diagrama de impedância para o teste D4 (100°C, 100 bar CO₂, 50 Pa), onde a variação com relação ao ensaio D3 foi apenas na velocidade de rotação da gaiola do RC eletroquímico. No início do ensaio pode-se observar que a curva de impedância apresenta as mesmas características para ensaios estáticos à pressão ambiente e menores temperaturas, como mostrado na literatura [27], entretanto com tamanho de arco muito inferior ao ensaio obtido nessa condição (A1). Esse diagrama é coerente já que foi obtido logo no primeiro momento de ensaio, onde a corrosão do metal ainda se encontra no início.

Logo após 12h de ensaio pode-se observar um aumento progressivo do arco de impedância, sendo que esse já não apresenta mais as mesmas características do início, aparentando formar dois arcos consecutivos assim como no ensaio D3. Entretanto, como pode-se observar na figura 37, o arco apresenta diâmetro de duas a três vezes maior que os observados para o ensaio D3. Esses resultados refletem a influência da tensão de cisalhamento na resistência à corrosão do aço carbono.

Além disso, sabendo que as condições de ensaio são favoráveis a formação de filme de siderita, o diagrama sugere que um filme está se formando, contudo não se observou

um controle difusional tão intenso quanto nos diagramas do teste realizado a 20Pa, ensaio C1.



Figura 37: Diagrama de Nyquist 19% NaCl 100°C, 100 bar e 50Pa (Ensaio D4).

Após o ensaio análise de imagem e também análise de DRX foram realizadas para comprovar o surgimento de filme de siderita e o difratograma é apresentado na figura 38. A análise de DRX constatou a formação de filme com 95,45% de siderita e 4,55 de ferro. Pelas análises das imagens dos CPs foi constatado que não houve corrosão localizada.


Figura 38: Difratograma de Raio-X, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂, 50 Pa (Ensaio D4).

O valor de perda de massa de massa encontrado para este ensaio foi de 1,09 mg/cm².h, maior, portanto que para as condições dos testes C1 e D3. Esse fato já era esperado, visto que o aumento da rotação da gaiola e consequentemente o aumento da tensão de cisalhamento podem causar mais arraste de partículas se tornando assim uma condição mais agressiva ao metal.

Além do ensaio D3, pode-se comparar também com o ensaio C1, onde o aumento da concentração de sal, combinado com o aumento da tensão de cisalhamento mostraram ser uma condição mais agressiva para o metal. As imagens apresentadas na figura 39 mostram os corpos de prova após o ensaio de imersão e após a decapagem para perda de massa. Pode-se observar, assim como observado para o ensaio D3, que os CPs apresentam corrosão preferencial em algumas regiões, todavia um ataque muito mais severo ocorreu com o aumento da tensão de cisalhamento (ensaio D4).

Os diagramas a 20 Pa mostraram arcos abertos enquanto a 50 Pa isso não foi observado. Apesar dos altos valores de resistência observados nos diagramas de impedância dos testes D3 e D4 ambos apresentaram valores de perda de massa elevados. Sendo assim, os referidos diagramas foram analisados apenas de forma qualitativa. Mais estudos e testes em alta pressão serão necessários para compreender a resposta desse

sistema. É possível que a grande variação na área do eletrodo (corpo de prova) durante o período de teste tenha distorcido os valores de resistência das curvas de impedância.



Figura 39: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 19% NaCl, 100°C, 100 bar CO₂, 50 Pa (Ensaio D4).

Portanto, para os ensaios com elevada concentração de cloreto pode-se dizer que o aumento da concentração de cloreto pode favorecer o aparecimento de corrosão localizada, visto que, comparando os ensaios C1 e D3, apesar do mesmo valor de perda de massa, para concentração de sal mais elevada houve corrosão preferencial em alguns pontos do corpo de prova. Além disso, o efeito da concentração de sal ainda não foi esclarecido na literatura e outros estudos são necessários para entender seu efeito isoladamente. No que diz respeito à tensão de cisalhamento, o ensaio com maior tensão mostrou-se mais agressivo para o metal.

Ensaios utilizando inibidor de corrosão

Após os primeiros ensaios em meios corrosivos contendo CO_2 foram realizados ensaios em duas das condições anteriores: 0,16% NaCl, 25°C e 1 bar; e 0,16%, 100°C e 100 bar, entretanto com a injeção de inibidores. Para esses ensaios foi utilizado um inibidor comercial fornecido pela PETROBRAS. A figura 40 mostra o diagrama de impedância para o teste A2 (25°C e 1 bar).



Figura 40: Diagrama de Nyquist, 0,16 % NaCl, 25°C, 1 bar, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio A2).

O diagrama apresentado na figura 40 mostra a evolução da proteção do inibidor com o tempo. Pode-se observar, comparando com o ensaio A1, que ao injetar inibidor o diâmetro do arco capacitivo aumenta significativamente, cerca de duas ordens de grandeza, indicando maior resistência à corrosão. Além disso o diâmetro do arco não estabiliza em 72 horas, sendo necessária a realização de testes com maior tempo de imersão para investigar o tempo de proteção conferida ao metal. Outra característica da presença do inibidor é o desaparecimento do arco indutivo em baixas frequências, conforme observado na figura 20 (teste A1).

O valor de perda de massa obtida para esse ensaio foi de 0,0042 mg/cm².h, e a eficiência do inibidor, calculada a partir da equação 19 apresentada na seção 2.4 foi de 96,47%. As análises de microscopia mostraram apenas corrosão generalizada nas amostras. A figura 41 apresenta as fotos dos cp's antes e depois da perda de massa.

Após ensaio de imersão	Após decapagem para perda de
	massa

Figura 41: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio A2).

A figura 42 mostra os diagramas de impedância para o teste C2, ou seja, 100°C e 100 bar, 100 ppm de inibidor. Pode-se observar que o diâmetro do arco capacitivo, diferentemente da condição anterior (A2), diminuiu quando comparado com a condição sem inibidor. Esse fato pode a princípio parecer um tanto quanto estranho, entretanto a presença de inibidor pode ter levado à essa característica, pois a presença de inibidores de corrosão impede a formação de filme de siderita, o que, no ensaio sem inibidor, é o fator responsável pelo aumento do diâmetro do arco.



Figura 42: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio C2).

O valor de perda de massa obtido para esse ensaio foi de 0,168 mg/cm².h o que fornece um valor de eficiência de 70,6%. Esse valor é muito inferior ao obtido para os testes a 25°C e 1bar de CO₂.

A figura 43 mostra as fotos dos corpos de prova imediatamente após o ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa. Pode-se observar que as amostras não apresentaram filme de produtos de corrosão (siderita), conforme observado para as mesmas condições de teste (C1) mas sem inibidor de corrosão. Além disso, a análise microscópica confirmou apenas corrosão generalizada.



Figura 43: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 100°C, 100 bar, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio C2).

Ainda visando mostrar a viabilidade do Rotating Cage eletroquímico para seleção de inibidores, dois ensaios foram realizados simulando a utilização de inibidores para aplicação em batelada. Neste caso a solução de ensaio com inibidor foi substituída por outra sem inibidor após um certo tempo de teste. Esses ensaios foram realizados tomandose o cuidado necessário para que o sistema não apresentasse contaminação por oxigênio no momento da troca de solução. Dois tempos de ensaio foram utilizados para essa parte do trabalho, 72 horas (A2'a) e 168 horas (A2'b). A figura 44 mostra o diagrama de impedância para o ensaio realizado na condição A2'a.

Os diagramas foram obtidos da seguinte maneira: o ensaio foi preparado e montado como descrito na seção 4. Após 48 horas de ensaio com a presença de inibidor, toda solução de ensaio foi retirada e uma nova solução sem inibidor foi injetada logo em seguida e deixada até o final do ensaio.

Nos diagramas da figura 44 pode-se observar que até 46 horas de ensaio o sistema apresenta o mesmo comportamento observado para o sistema inibido mostrado anteriormente no teste A2. A curva de impedância aumenta gradativamente com o tempo e sua ordem de grandeza é a mesma já apresentada no outro sistema. Após a retirada da solução a curva diminui significativamente até valores bem próximos ao início do ensaio. Isso mostra que ao retirar o inibidor de corrosão imediatamente o sistema apresenta-se com pouca ou nenhuma ação do inibidor.

Com o tempo a curva de impedância volta a crescer, sugerindo que o inibidor restante tanto no corpo de prova quanto na própria parede da autoclave, mesmo que em quantidades muito pequenas é capaz de voltar a conferir certa proteção ao metal.



Figura 44: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 72 h de ensaio, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio A2'a).

O valor de perda de massa obtido após o ensaio foi de 0,011 mg/cm².h, um valor 2,8 vezes maior do que o ensaio completamente inibido e ainda assim apresenta uma eficiência de inibidor de 91,9%. As fotos obtidas antes e depois da perda de massa estão apresentadas na figura 45. As análises microscópicas mostraram apenas corrosão generalizada no aço carbono.



Figura 45: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 72 h de ensaio, Inibidor comercial, 100 ppm (Ensaio A2'a).

Como o sistema acima mostrou uma tendência à proteção do metal mesmo com pequenas quantidades remanescentes de inibidor, achou-se importante reproduzir o ensaio com as mesmas condições entretanto com maior tempo após a retirada da solução inibida. Portanto a figura 46 mostra os diagramas de impedância para o ensaio A2'b. Vale lembrar que a solução foi retirada com as mesmas 48 horas de ensaio.

Mantendo a coerência com os ensaios anteriores este ensaio apresentou a mesma ordem de grandeza para a parte do ensaio inibida. Entretanto com o aumento do tempo de ensaio pós retirada da solução o arco capacitivo diminuiu progressivamente com o tempo após a retirada do inibidor, ao contrário do comportamento observado no ensaio A2'a. Neste caso os resultados sugerem que não ficaram no sistema de teste resíduos de inibidor. Todavia o aço continuou protegido pela ação do inibidor visto que o diâmetro do arco nos diagramas de impedância é muito superior aos observados para os testes sem inibidor.



Figura 46: Diagrama de Nyquist, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 168 h, Inibidor comercial, 100ppm (Ensaio A2'b).

O valor de perda de massa encontrado para esse ensaio foi de 0,003 mg/cm².h, levando à uma eficiência de 97,3%. Entretanto esses valores foram obtidos levando em consideração apenas a corrosão generalizada. As análises pós ensaio mostraram a presença de pites nos corpos de prova ensaiados e a maior profundidade encontrada de 149µm (figura 48). A figura 47 mostra a imagem dos corpos de prova ensaiados após o ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa e a figura 48 mostra a análise de pites em microscópio confocal.



Figura 47: Imagens dos corpos de prova após ensaio de imersão e após decapagem para perda de massa, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 168 h, Inibidor comercial, 100ppm (Ensaio A2'b).



Figura 48: Análise em microscópio confocal para avaliação de corrosão localizada, 0,16% NaCl, 25°C, 1 bar, 168h, Inibidor comercial, 100ppm, profundidade 149µm (Ensaio A2'b).

Os resultados obtidos com o RC Eletroquímico mostram que essa técnica é capaz de detectar a ação dos inibidores de corrosão de maneira dinâmica, mostrando as variações nos diagramas de impedância com tempo de ação do inibidor, ou ainda evidenciando a ação residual de inibidor, como no caso do ensaio A2'a.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho se propôs a utilizar um novo sistema de ensaio de corrosão por fluxo acelerado, o Rotating Cage eletroquímico e mostrar suas potencialidades de uso. Os testes de polarização do ferri/ferrocianato demostraram que o sistema de RC eletroquímico foi capaz de reproduzir o comportamento descrito na literatura para este sistema redox. Além disso nos ensaios sem rotação em presença de CO₂ os diagramas de impedância foram similares ao já descritos na literatura. Com base nisso podemos dizer que este trabalho conseguiu cumprir seu papel, realizando os primeiros ensaios de corrosão neste sistema e mostrando ser possível a aquisição de dados eletroquímicos coerentes no RC eletroquímico desenvolvido no LNDC.

Os diagramas de impedância dos ensaios realizados em meios saturados com CO_2 e contendo 0,16% m/v de NaCl apresentaram uma constante de tempo em altas frequências, a qual ainda não havia sido observada em ensaios estáticos. Os resultados sugerem que um processo catódico deva estar associado a essa constante de tempo, a qual sofre influência da tensão de cisalhamento e da pressão de CO_2 . Tanto os resultados de impedância, quanto os resultados de perda de massa indicaram que o processo de corrosão se intensifica com o aumento da pressão de CO_2 . O aumento da temperatura, apesar da formação de filme de carbonato, também aumentou a corrosão.

Para os diagramas de impedância com 19% m/v de NaCl a 100°C não se observou a constante de tempo em altas frequências. Verificou-se que o aumento na concentração de cloreto favoreceu a formação de corrosão localizada no aço carbono. Nessas condições observou-se ainda que o aumento na tensão de cisalhamento influencia diretamente na resistência à corrosão do aço carbono estudado.

Com as medidas de impedância obtidas no RC Eletroquímico foi possível avaliar a ação de inibidores de corrosão de maneira dinâmica, mostrando as variações nos diagramas de impedância com o tempo de ação de inibidor e ainda evidenciando a ação de resíduos do mesmo.

Os ensaios realizados com e sem inibidores são apenas preliminares. Muitos estudos ainda serão realizados nesse novo equipamento para avaliar as diferenças entre os mecanismos de corrosão por fluxo acelerado e estático. Várias condições contendo gases ácidos, como CO_2 e H_2S podem ser utilizadas com sucesso nesse equipamento, aumentando assim seu campo de trabalho e contribuindo para o entendimento do processo corrosivo nos metais. Além disso, apesar de já ser muito utilizado para a seleção de

inibidores, o RC eletroquímico traz a possibilidade de avaliação dos mesmos em tempo real, via medidas de impedância eletroquímica, por exemplo, e se torna uma alternativa barata frente aos outros ensaios já utilizados, como por exemplo o Jato impingimento, Loop e RCE.

7. TRABALHOS FUTUROS

Influência da Tensão de cisalhamento na Corrosão por CO2

Continuar os estudos em alta pressão de CO₂, variando os níveis de pressão em ensaios com e sem polarização catódica para investigar o processo observado em altas frequências;

Investigar a influência da tensão de cisalhamento associada ao aumento de pressão.

Inibidores de Corrosão

Avaliar por diagramas de impedância a formação e manutenção de filme de inibidor no aço durante testes de RC de longa duração. Será possível estudar, por exemplo, a influência da tensão de cisalhamento, pressão e temperatura.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] COPPE-UFRJ, Corrida Para o Mar Os desafios tecnológicos e ambientias do pré-sal, Rio de Janeiro: COPPE, 2009.
- [2] GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010, Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Selecionadas no Play do Pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil. Rio de Janeiro, 15 de setembro de 2010, ANP DOC C1820
- [3] EFIRD, K. D; WRIGHT E. J.; BOROS, J;. et al "Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet impingement and Rotating Cylinder Tests," *Corrosion Engineering*, vol. 49, nº 12, pp. 992-1003, Dezembro 1993.
- [4] EFIRD, K. D. "Flow Accelerated Corrosion Testing Basics," em *Corrosion/2006* paper 06689, Huston, TX, 2006.
- [5] SILVERMAN, D. C. "Rotaing Cylinder Electrode for Velocity sensitive Testing," *Corrosion Engineering*, vol. 40, n° 5, pp. 220-226, May 1984.
- [6] PAPAVINASAM, S.; REVIE, R. W.; ATTARD, *et al* "Inhibitor Selection for internal corrosion control of pipelines: 1. Laboratory Methodologies," em *Corrosion/99*, paper 01, Huston, Tx., 1999.
- [7] PAPAVINASAM, S.; REVIE, R. W.; ATTARD, M.; *et al* "Comparision of Laboratory Methodologies to Evaluate Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Pipelines," *Corrosion Engineering*, vol. 59, nº 10, pp. 897-912, Outubro 2003.
- [8] VIÇOSA, I. N. Construção e teste de um sistema de Rotating Cage para realização de medidas Eletroquímicas em altas tensões de cisalhamento para avaliação da corrosão em aço carbono utilizado em dutos de transporte de petróleo. Trabalho de conclusão de curso, UFRJ, Rio de Janeiro, , 2015.
- [9] HAUSLER, R. H. E SCHMITT, G. "Hydrodynamic and Flow Effects on corrosion Inhibition," em *Corrosion/2004*, paper 04402, Huston, Tx., 2004.
- [10] KOTEESWARAM, M. *CO*₂ and *H*₂S in corrosion oil pipelines, M.Sc Thesis., University of Stavanger, Stavanger, 2010.
- [11] OLVERA-MARTÍNEZ, M. E.; MENDOZA-FLORES, J.; E GENESCA, J.; "CO₂ Corrosion Control in Steel Pipelines. Influence of Turbulent Flow on the Performance of Corrosion Ihnibitors," *Journal of Loss Prevention in the Process Indrustries*, vol. 35, pp. 19-28, 2015.

- [12] EISENBERG, M.; TOBIAS, C. W.; E WILKE, C. R. "Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 101, nº 6, pp. 306-320, 1954.
- [13] DESLOUIS, C.; BELGHAZI, A.; AL-JANABI, Y. T.; et al "Quantifying Local Wall Shear Stresses in the Rotated Cage," em Corrosion/2004, Huston, Tx., 2004.
- [14] CHAAL, L.; DESLOUIS, C.; PAILLERET, A. *et al* "On the Mitigation of Erosion-corrosionof Copper by a Drag-reducing Cationic Surfactant in a Turbulent Flow Conditions Using a Rotating Cage," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 7786-7795, 2007.
- [15] CHAAL, L.; ALBINET, B.; DESLOUIS, C.; *et al* "Wall Shear Stress Mapping in the Rotating Cage Geometry and Evaluation of Drag Reduction Efficiency Using an Electrochemical Method," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1809-1816, 2009.
- [16] SCHMITT, G. e BAKALLI, M., "A critical review of measuring techniques for corrosion rates under flow conditions," em *Corrosion/2006*, paper 06593, Huston, Tx, 2006.
- [17] EFIRD, K. D. "Jet Impingement Testing for Flow Accelerated Corrosion," em *Corrosion/2000*, paper 00052, Huston, Tx., 2000.
- [18] KUMAR, A.; PACHECO, J. L.; LING, S. *et al*, "Effects of Rotating Cage Autoclave Design on Shear Stress and Flow Pattern," em *Corrosion/2013*, paper 2294, Huston, Tx., 2013.
- [19] PAPAVINASAM, S.; DOIROM, A. e REVIE, R. W. "Effect of Rotating Cage Geometry on Flow Pattern and Corrosion Rate," em *Corrosion/2003*, paper 03333, Huston, Tx., 2003.
- [20] SIRIVASAM, S. e KANE, R. D. "Prediction of Corrosivity of CO2/H2S Production Environments," em *Corrosion/2006*, paper 96011, Huston, Tx., 1996.
- [21] EFIRD, K. D. "www.efirdcor.com," Efird Corrosion International, 29 06 2015.
 [Online]. Available: http://www.efirdcor.com/Jet_Imp_Test.htm. [Acesso em 29 06 2015].
- [22] GABE, D. R., "The rotating cylinder electrode," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 4, pp. 91-108, 1974.
- [23] ASTM INTERNATIONAL, (G 185) Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode, 2006.

- [24] ASTM INTERNATIONAL, (G 170) Standart Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory, 2006.
- [25] ASTM INTERNATIONAL, (G184) Standart Pratice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage, 2006.
- [26] KINA, A. Y., "Inibidores de Corrosão para Sistemas de Aço Carbono Submetidos a Meios de Alta Salinidade e Presença de CO₂," M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- [27] ALMEIDA, T. D. C., "Estudo do Mecanismo de Corrosão pelo CO₂ em Aço Carbono Via Técnicas Eletroquímicas em Condições que Incluem Atas Pressões e Temperaturas," Qualificação de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.
- [28] CHOI, Y. S.; FARELAS, F.; NESIC, S. *et al* "Corrosion Behavior of Deep Water Oil Production Tubing Material Under Supercritical CO₂ Environment: Part 1-Effect of Pressure and Temperature," *Corrosion Science*, vol. 70, n° 1, pp. 38-47, 2014.
- [29] HUNNIK, E. W. J. V.; POTS, B. F. M.; HENDRIKSEN, E. L. J. A., "The Formation of Protective FeCO₃ Corrosion Product Layers in CO₂ Corrosion," em *Corrosion/1996*, paper 96006, Huston, Tx., 1996.
- [30] TANUPABRUNGSUN, T. "Thermodynamics and Kinetics of Carnon Dioxide Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures," Ph.D Thesis., Ohio University, Athens, USA, , 2013.
- [31] KINSELLA, B.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales," *Corrosion Engineering*, vol. 54, nº 10, pp. 835-842, 1998.
- [32] ALMEIDA, T. D. C.; BANDEIRA, M. C. E.; MOREIRA, R. M. *et al*, "The Role of CO₂ on Carbon Steel Corrosion," em *Corrosion/2015*, paper 5807, Huston, Tx, 2015.
- [33] ZHANG, Y.; PANG, X.; QU, S. *et al* "Discussion of the CO₂ mechanism between low partial pressure and supercritical condition," *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 186-197, 2012.
- [34] HAN, J.; CAREY, J. W.; ZHANG, J. "Effect of Sodium Chloride on Corrosion of Mild Steel on CO₂-Saturated Brines," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, pp. 741-749, 2011.

- [35] HASSANI, S.; ROBERTS, K. P.; SHIRAZI, S. A. *et al* "Flow Loop Study of NaCl Concentration Effect on Erosion, Corrosion and Erosion-Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Saturated Systems," *Corrosion Engineering*, vol. 68, n° 2, pp. 026001-1; 026001-9, 2012.
- [36] FANG, H.; NESIC, S.; BROWN, B. *et al* "General CO₂ Corrosion in High Salinity Brines," em *Corrosion/2006*, paper 06372, Huston, Tx., 2006.
- [37] FANG, H.; BROWN, B.; NESIC, S. "High Salt Concentratons Effects on CO₂ Corrosion and H₂S Corrosion," em *Corrosion/2010*, paper 10276, Huston, Tx., 2010.
- [38] FANG, H.; BROWN, B.; NESIC, S. "Sodium Chloride Concentration Effects on General CO₂ Corrosion Mechanisms," *Corrosion Science*, vol. 69, n° 3, pp. 297-302, 2013.
- [39] SCHMITT, G. "Drag Reduction by Corrosion Inhibitors- A Neglected Option for Mitigaton of Flow Induced Localized Corrosion," *Materials and Corrosion*, vol. 52, pp. 329-343, 2001.
- [40] SCHMITT, G.; BOSCH, C.; MUELLER, M. *et al* "A Probabilistic Model for Flow Induced Localized Corrosion," em *Corrosion/2000*, paper 00049, Huston, Tx., 2000.
- [41] HAUSLER, R. H.; MARTIN, T.G.; STEGMANN, T. W. *et al*, "Development of a Corrosion Inhibition Model I: Laboratory Studies," em *Corrosion/99*, paper 99002, Huston, Tx., 1999.
- [42] ASTM International, (G 1) Standart Pactice fo Praparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Testing Specimens, 2003.