AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM AMBIENTE DE ELEVADA SALINIDADE CONTENDO CO_2

Adriana Barbosa da Silva

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

Orientadores: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes
Eliane D'Elia

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM AMBIENTE DE ELEVADA SALINIDADE CONTENDO CO_2

Adriana Barbosa da Silva

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

Examinada por:

_____

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

_____

Prof. Eliane D'Elia, D.Sc.

_____

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

_____

Prof. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima, D. Sc.

_____

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

_____

Prof. Isabel Correia Guedes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2013

Silva, Adriana Barbosa da

Avaliação de inibidores de corrosão para o aço carbono em ambiente de elevada salinidade contendo CO2/ Adriana Barbosa da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 89 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Eliane D'Elia

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 81-89.

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Alta salinidade. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus amados pais Antonio e Antonia

Agradecimentos

A Deus por permitir as lutas, possibilidades, alegrias e conquistas.

Ao meu amado pai Antonio, apesar de sua ausência está sempre presente na memória. Suas palavras e simplicidade foram os pilares para a conquista desta etapa.

A minha amada mãe, Antonia, por toda dedicação, estímulo e amor.

As minhas irmãs, Sandra e Patricia, por todo amor, amizade, paciência e incentivo.

A meu cunhado Eduardo, por torcer por mim.

A inestimável presença do meu amigo Joelson, por ser um verdadeiro irmão que a vida me presenteou. Obrigada pelo carinho e por estar sempre comigo.

Palavras me faltam para agradecer a Janaina que por mais de uma década de amizade seguindo estradas comuns, se tornou muito mais que amiga e sim uma irmã pra eternidade. Sua sabedoria e alegria me ajudaram a ser melhor e a ter fé.

Aos meus queridos orientadores! Prof. Ponciano, por sua confiança, dedicação e estímulo. Muito obrigada!

A Profª Eliane que me acompanha desde o inicio nos caminhos da corrosão. Muito obrigada por todos os ensinamentos!

A todos os amigos do Labcorr, Samara, Erica, Lyzia, Anderson, Laisa, Vanessa, Aline, Otavio, Mariana. Muito obrigada pelos momentos de estudo e descontração e que mesmo estando atribulados com suas atividades estavam dispostos a ajudar. Em especial ao Eduardo por estar sempre disponível em ajudar.

Ao técnico Alecir, por sua ajuda na execução dos ensaios e momentos de descontração no laboratório.

A meus grandes amigos, Tatiana e Junior, que com sua amizade, alegria, conselhos e estímulo me ajudaram nesta caminhada. Muito mais que do "pré ao doutorado" e sim a eternidade!

A meu querido amigo André.

Aos meus amigos Flávia, Leandro, Joseane, Patricia e Vilma.

A todos aqueles aqui não foram citados, mas que me ajudaram em muitos momentos.

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

AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM AMBIENTE DE ELEVADA SALINIDADE CONTENDO CO_2

Adriana Barbosa da Silva

Novembro/2013

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Eliane D'Elia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A corrosão do aço carbono em ambiente de elevada salinidade e presença de CO_2, simulando água produzida de poços de alta profundidade como da zona do pré-sal, foi avaliada em ensaio estático e em condições hidrodinâmicas utilizando sistema de circulação fechado e eletrodo disco rotatório. Foram realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos como espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Os resultados obtidos mostraram a influência das condições hidrodinâmicas no transporte de massa, formação e persistência de filme de produtos de corrosão na interface e consequentemente nas taxas de corrosão.A adição dos compostos orgânicos, dimetiltiouréia e N-morfolina-isatina-3-tiossemicarbazona atuaram como inibidor da corrosão do aço carbono embora permitissem altas taxas de corrosão. Análises com soluções de diferente salinidade mostraram que a solução de menor salinidade e maior potencial de formação de incrustação, de acordo com ensaios de perda de massa e análise de deposição de carbonatos por microbalança de cristal de quartzo, apresentou maiores taxas de corrosão indicando que a formação de incrustação neste caso não atua como barreira protetora a corrosão.

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

CORROSION INHIBITORS EVALUATION FOR CARBON STEEL IN HIGH SALINITY MEDIA WITH CO_2

Adriana Barbosa da Silva

November/2013

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Eliane D'Elia

Department: Metallurgical and Material Engineering

Carbon steel corrosion in high salinity media with the presence of CO_2 simulating high depth oil well produced water systems as presalt zones was evaluated with static and hydrodynamic conditions using flow recirculation loop and rotating disc electrode. Weight loss measurements and electrochemical analysis as impedance electrochemical spectroscopy and potentiodynamic anodic and cathodic polarization curves were done. The results showed that hydrodynamic conditions influence in the mass transport, formation and persistence of corrosion product on carbon steel interface and consequently in the corrosion rates. The organic compounds, dimethylthiourea and *N*-morpholine-3-isatin-thiosemicarbazone, showed inhibition corrosion effect however it showed high corrosion rates. The analysis with different salinity solutions showed high corrosion rates to the low salinity and high inorganic scale deposition solution observed in the weight loss measurement and quartz crystal microbalance solutions, which indicate the scale formation in this case, are not a protective barrier to the corrosion process.

.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO..... 1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 3
2.1 – Emprego do aço carbono..... 3
2.2 – Características físico-químicas do meio aquoso..... 3
2.3 – Corrosão influenciada pelo CO_2..... 5
2.3.1 – Fatores que influenciam na corrosão por CO_2..... 8
2.3.1.1 – Salinidade..... 9
2.3.1.2 – Concentração de espécies carbônicas e formação de $FeCO_3$..... 9
2.3.1.3 – Formação de incrustação..... 11
2.2.1.4 – Fluxo..... 12
2.3.2 – Mecanismos..... 13
2.3.3 – Inibidores de corrosão..... 16
2.3.4 – Seleção de inibidores de corrosão..... 20
2.3.4.1 – Bubble Test..... 20
2.3.4.2 – Eletrodos rotatórios..... 21
2.3.4.3 – Rotating Cage..... 22
2.3.4.4 – Jet Impingement..... 23
2.3.4.5 – Sistema de circuito fechado..... 25
2.4 – Revisão teórica sobre as técnicas..... 25
2.4.1 – Microbalança de cristal de quartzo..... 26
3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... 28
3.1 – Materiais utilizados..... 28
3.1.1 – Corpos de prova para ensaios em bancada..... 28
3.1.2 – Materiais para ensaios no Loop..... 28
3.1.3 – Materiais para ensaio no Loop HPHT..... 31
3.1.4 – Materiais para ensaios com eletrodo disco rotatório..... 32
3.1.5 – Microbalança de cristal de quartzo..... 32
3.2 – Reagentes..... 33
3.3 – Soluções..... 33
3.4 – Inibidores de corrosão..... 35

3.5 – Metodologia..... 36
3.5.1 – Ensaios em bancada..... 37
3.5.1.1 – Perda de massa..... 37
3.5.1.2 – Ensaios eletroquímicos..... 38
3.5.2 – Ensaios em fluxo..... 39
3.5.2.1 – Ensaios no sistema de circuito fechado (Loop)..... 39
3.5.2.2 – Ensaios no Loop HPHT..... 39
3.5.2.3- Ensaios com eletrodo disco rotatório..... 40
3.5.3 – Microbalança de cristal de quartzo (MCQ)..... 40
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 41
4.1 – Ensaios em bancada..... 41
4.1.1 – Perda de Massa..... 41
4.1.2- Ensaios eletroquímicos..... 44
4.1.3 – Observação de superfície..... 51
4.2 – Ensaios no Loop atmosférico..... 52
4.2.1 – Ensaios de perda de massa..... 52
4.2.2 – Ensaios eletroquímicos..... 55
4.3- Ensaios no Loop HPHT..... 58
4.3.1 – Ensaios de perda de massa..... 58
4.3.2 – Ensaios eletroquímicos..... 59
4.4 – Ensaios eletroquímicos com eletrodo disco rotatório (EDR)..... 61
4.4.1 – Efeito da velocidade de rotação..... 61
4.4.2 – Efeito da ausência de íons HCO_3^-..... 63
4.4.3 – Efeito do tempo de imersão na ausência e presença de DMTU a 1000 rpm 65
4-5 – Avaliação do efeito da variação da salinidade..... 68
4.5.1 – Ensaios de perda de massa..... 68
4.5.2 – Ensaios eletroquímicos..... 70
4.5.3 – Observação de superfície..... 74
4.6 – Ensaios com microbalança de cristal de quartzo (MCQ)..... 75
5- CONCLUSÕES..... 78
Sugestões para trabalhos futuros..... 80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de distribuição das espécies carbônicas em função do pH para dissolução de CO_2 em água pura..... 6
Figura 2: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 25ºC..... 7
Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 80ºC..... 10
Figura 4: Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 150 e 250ºC..... 11
Figura 5: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono em água de formação saturada com CO_2 obtidos por SUN *et al*., 2012..... 15
Figura 6: Fórmula estrutural da tiouréia..... 17
Figura 7: Haletos de S-alquil-isotioronium como inibidores de corrosão para o aço exposto em água produzida. Onde R é a cadeia hidrocarbônica de 1 a 8 carbonos e X são haletos (brometo ou iodeto)..... 18
Figura 8: Fórmula estrutural das mercaptopirimidinas..... 19
Figura 9: Esquema de montagem (A) Dispositivo completo e (B) Rotating Cage..... 22
Figura 10: Condições de fluxo do "Rotating Cage"..... 23
Figura 11: Esquema das características do escoamento no jet impingement..... 24
Figura 12: Exemplo de sistema de circulação fechado Loop (A) fotografia do sistema e (B) Exemplo esquemático de um loop..... 25
Figura 13: Vista lateral e superior de um cristal de quartzo com depósito de ouro..... 26
Figura 14: Sistema de circuito fechado (Loop)..... 29
Figura 15: Corpo de prova para ensaio de perda de massa no loop..... 30
Figura 16: Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos no loop (A) e eletrodo de referência (B)..... 30
Figura 17: Esquema de montagem dos eletrodos para ensaios eletroquímicos (A) e perda de massa (B) no Loop..... 31
Figura 18: Loop HPHT..... 31
Figura 19: Corpos de prova para ensaios de perda de massa no Loop HPHT..... 32
Figura 20: (A) Cristal de quartzo e (B) Célula acoplada a oscilador..... 33
Figura 21: Fórmula estrutural DMTU..... 35
Figura 22: Fórmula estrutural dos derivados da isatina..... 35

Figura 23: Taxas de corrosão (TC, mm/ano) para o aço carbono em água produzida W0 saturada com CO_2 na ausência e presença de DMTU (Grupo I) e derivados isatina (grupo II)..... 43
Figura 24: Eficiência de inibição da corrosão do aço carbono em água produzida W0 saturada com CO_2 na ausência e presença de DMTU (Grupo I) e derivados isatina (grupo II)..... 44
Figura 25: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W0 saturada com CO_2..... 45
Figura 26: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W0 na ausência (■) e presença de 1 ppm (o) e 100 ppm (▲) de DMTU..... 47
Figura 27: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida simulada W0 na ausência (○) e presença de 30 ppm de MI (●) e 4 ppm de MIT (x)..... 48
Figura 28: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de água produzida W0 na ausência e presença de DMTU (A) - branco (■), 1 (○) e 100 ppm (▲) de DMTU e derivados isatina (B) – Branco (○), 30 ppm de MI (●) e 4 ppm de MIT (x)..... 49
Figura 29: Micrografias obtidas no MEV (x2000): (A) superfície após imersão na solução W0 por 24h, (B) com a adição de 100 ppm de DMTU, (C) 30 ppm de MI e (D) 4 ppm de MIT..... 51
Figura 30: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no loop atmosférico com solução W0 na ausência (■) e presença de 5 ppm (□) e 700 ppm (○) de DMTU..... 56
Figura 31: Curvas de polarização obtidas para o aço carbono no loop atnosférico com solução W0 na ausência (■) e presença de 5 ppm (□) e 700 ppm (○) de DMTU..... 57
Figura 32: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono no loop HTHP com solução W0 na ausência e presença de 4 ppm de MIT em diferentes tempos de imersão: Branco (■) 24 h, (●) 48h e (▲)72 h e MIT (□) 24 h, (○) 48h e (Δ)72 h..... 59
Figura 33: Curvas de polarização obtidas para o aço carbono no loop HPHT após 72 h de imersão com solução W0 na ausência (■) e presença de 4 ppm de MIT (○)..... 60

Figura 34: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono em solução W0 nas velocidades de 100 (■), 500 (○), 700 (▲) e 1000 rpm (□)..... 62
Figura 35: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono a 0 rpm em solução W0 na ausência de HCO_3^- após 2 (■) e 24 h (□) de imersão..... 64
Figura 36: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono a 1000 rpm em solução W0 na ausência de HCO_3^- após 2 (●) e 24 h (○) de imersão..... 65
Figura 37: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono a 1000 rpm em solução W0 saturada com CO_2 após 2 (■), 6 (○) e 24 h (●) de imersão..... 66
Figura 38: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR a 1000 rpm em solução W0 saturada com CO_2 contendo 5 ppm de DMTU após 2 (■), 6 (○) e 24 h (●) de imersão..... 67
Figura 39: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono obtidas na ausência e presença de inibidores em água produzida simulada W0(■) e W1(□)..... 69
Figura 40: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência (Δ) e presença de 30 ppm MI (▲) e 4 ppm de MIT (■)..... 71
Figura 41: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono no ECA em água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência (Δ) e presença de 30 ppm MI (▲) e 4 ppm de MIT (■)..... 74
Figura 42: Micrografias obtidas no MEV (x2000): (A) superfície após imersão na solução W1 por 24h, (B) com a adição de 30 ppm de MI e (C) 4 ppm de MIT..... 74
Figura 43: Variação de massa em função do tempo obtida na MCQ em sistema estático para as soluções W0 (■), W1 (o) e água destilada (–)..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média (ppm) de diferentes águas produzidas no mundo... 4
Tabela 2: Composição das soluções de água produzida sintética..... 34
Tabela 3: Classificação da corrosividade segundo a norma NACE-RP-07-75..... 36
Tabela 4: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em água produzida... simulada W0 na ausência e presença de DMTU e derivados da isatina..... 42
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida W0 na ausência e presença de 1 e 100 ppm de DMTU, 30 ppm de MI e 4 ppm de MIT..... 50
Tabela 6: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono em água produzida W0 na ausência e presença de 5, 10, 30, 200 e 700 ppm de DMTU no loop atmosférico..... 53
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida simulada W0 na ausência e presença de 5 e 700 ppm de DMTU no loop atmosférico..... 58
Tabela 8: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono em água produzida W0 na ausência e presença de 4 ppm de MIT no Loop HPHT..... 59
Tabela 9: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em água produzida W1 na ausência e presença de DMTU e derivados da isatina..... 69
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência e presença de 30 ppm de MI e 4 ppm de MIT..... 73
Tabela 11: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono nas soluções de água produzida W0 e W1 na ausência e presença dos íons HCO_3^-.... 76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
Cdl	Capacitância da dupla camada elétrica
DMTU	Dimetiltiouréia
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
Ecorr	Potencial de corrosão
ECR	Eletrodo cilindro rotatório
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDR	Eletrodo disco rotatório
EI	Eficiência de inibição
IT	Isatina-3-tiosemicarbazona
IS	Isatina-3-tiosemicarbazona
MCQ	Microbalança de cristal de quartzo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MI	N-morfolina-isatina
MIS	N-morfolina-isatina-3-tiosemicarbazona
MIT	N-morfolina-isatina-3-tiosemicarbazona
MPI	N-metil-piperazina-isatina
R	Raio do eletrodo
RC	Rotating cage
Re	Número de Reynolds
Rpm	Rotação por minuto
Rt	Resistência de transferência de carga
TC	Taxa de corrosão
V	Volt
ρ	Densidade do fluido
τ	Tensão de cisalhamento
υ	Viscosidade cinemática
ω	Velocidade angular

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A corrosão do aço carbono é um problema usual na indústria do petróleo. A água produzida, solução salina gerada durante os processos de produção de óleo e gás, é considerada um ambiente potencialmente corrosivo devido à presença de diversos íons dissolvidos como cloreto, de potencial corrosivo conhecido, cálcio, magnésio, bário, estrôncio e sulfato, dentre outros e, de gases dissolvidos como oxigênio, gás carbônico (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Em especial, o gás carbônico quando dissolvido em água gera um ácido fraco, o ácido carbônico, que afeta as características físico-químicas da água como pH, capacidade tamponante, salinidade e potencial incrustante e, assim, interfere nos processos corrosivos, favorecendo a degradação de dutos e equipamentos usados na produção e transporte de óleo e gás. Além disso, a presença de íons bicarbonato e carbonato associada aos elevados teores de cálcio pode favorecer a formação de incrustação de carbonato de cálcio nas paredes das colunas de produção e equipamentos de superfície provocando restrições de fluxo do petróleo e, consequentemente, perda de produção, além de influenciar os processos de corrosão.

A injeção de inibidores de corrosão apresenta-se como um método efetivo e flexível para mitigação destes processos. Classes de compostos orgânicos como, por exemplo, imidazolina, aminas e amidas são amplamente utilizadas com esta finalidade. No entanto, a seleção de inibidores é uma tarefa complexa que requer avaliação em condições próximas ao do ambiente real de utilização. Neste sentido, o estudo envolve não somente as condições físico-químicas do ambiente corrosivo e avaliação dos materiais metálicos, mas também a escolha de técnicas adequadas para monitoramento e avaliação.

Muitos estudos envolvem a corrosão do aço carbono e sua inibição em meio salino contendo CO_2 com teores de cloreto de sódio de até 3 %, equivalente a aproximadamente 18 200 mg L^{-1} de cloreto em sistema estático e em fluxo. No entanto, devido a crescente demanda de energia, tem aumentado a exploração de reservas em águas profundas com ambientes mais severos. O aumento da profundidade de perfuração e exploração, como as zonas do pré-sal, expõe os diversos materiais metálicos a complexos processos de corrosão devido a elevada salinidade, às concentrações variáveis de CO_2, temperatura e pressão. Os efeitos destas condições nos

diversos materiais metálicos empregados bem como a seleção de inibidores são sistemas ainda não completamente elucidados. Poucos trabalhos avaliam concentrações salinas superiores a 100 000 mg L^{-1}.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da corrosão do aço carbono em solução aquosa com elevada salinidade contendo não somente íons cloreto, mas também outros íons presentes na água produzida e CO_2 simulando as condições atualmente encontradas na exploração de zonas do pré-sal. Foram objetivos também a avaliação e seleção de algumas substâncias derivadas da tiouréia e isatina como possíveis inibidores de corrosão.

Foram realizados ensaios sequenciais em sistema estático e em fluxo utilizando sistema de circulação fechado, para a investigação dos efeitos de fluxo e temperatura, e ensaios com eletrodo disco rotatório para compreensão do mecanismo de corrosão. A técnica de microbalança eletroquímica de cristais de quartzo foi também utilizada para relacionar a formação de depósito de carbonato e a corrosividade do meio ao aço carbono.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Emprego do aço carbono

O custo mais baixo, a facilidade de fabricação dos equipamentos, a resistência e a disponibilidade do aço carbono fazem deste material uma das ligas mais utilizadas na indústria de petróleo. Estas ligas em contato com diferentes meios aquosos estão sujeitas a sofrer corrosão, resultado final das reações entre as espécies presentes na solução aquosa e os constituintes da liga metálica e, envolve a dissolução anódica do ferro e reações catódicas variáveis de acordo com o pH do meio (AL-RAWAJFEH e AL-SHAMAILEH, 2007). Assim, a aplicação de medidas para minimizar a corrosão e, portanto perdas econômicas devido à substituição periódica dos equipamentos e/ ou paradas na produção, é de importante relevância. Neste caso, a utilização do aço carbono seria justificada em relação ao seu menor custo se comparado a ligas mais nobres e justificaria o custo das operações de controle de corrosão requeridas (BECKER, 1998).

2.2 - Características físico-químicas do meio aquoso

No processo de recuperação, produção e separação do óleo e gás volumes elevados de água produzida são gerados. Esta solução salina é proveniente da mistura da água existente no reservatório, a água de formação, com a água injetada, em geral água do mar. Esta mistura contém diversas substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas provenientes da sua origem como minerais e gases dissolvidos e produtos químicos injetados como inibidores de corrosão e incrustação, biocidas e desemulsificantes (AHMADUN *et al.*, 2009).

Volume crescente de produção é esperado em virtude da maturação das jazidas, devido ao aumento da injeção para manutenção da pressão no poço. Estudos estimam uma produção diária entre 70 e 200 milhões de barris na produção onshore e offshore até 2014. As características físico-químicas apresentadas por estas soluções salinas são variáveis de acordo com a natureza da formação da reserva, condições operacionais e profundidade da coluna de água. Dados apresentados por AHMADUN *et al.* (2009) e

mostrados na Tabela 1 mostram que as composições das águas produzidas na cadeia produtiva do petróleo abrange ampla faixa de pH e variedade de íons que a torna um ambiente potencialmente agressivo aos diversos materiais metálicos que compõe os equipamentos utilizados na cadeia produtiva. Os autores ressaltam que fatores como localização e formação geológica do campo, tempo de vida da reserva, tipos de hidrocarbonetos presentes e até mesmo condições operacionais podem afetar as propriedades físico-química da salmoura. Embora os dados apresentados nesta tabela mostrem concentrações de íons cloreto de até 200 000 ppm trabalhos recentes para produção em elevada profundidade como as zonas do pré-sal, reservas encontradas abaixo de camadas de sal de espessura variáveis, revelam soluções de elevada salinidade. O aumento de profundidade para exploração e produção com limites de 2400 m, relatados na década passada, e previsões para 3000 m nos próximos anos, move as atividades operacionais para meios mais agressivos de elevadas pressão, temperatura e salinidade (PINDER, 2001, KERMANI e MORSHED, 2003, ORUWORI e IKIENSIKIMAMA, 2010). Segundo ORUWORI e IKIENSIKIMAMA *et al.* (2010) a salinidade das águas de formação pode aumentar de 6 a 160 g L^{-1} por unidade de profundidade (km), com concentração de sólidos totais dissolvidos de até 300 000 ppm.

Tabela 1: Composição média (ppm) de diferentes águas produzidas no mundo (AHMADUN *et al.*, 2009).

Produção Mundial		
Composição	Óleo	Gás
pH	4,3 - 10	3,1 - 4,4
Na^{+}	132 - 97000	520 -120000
Ca^{2+}	13 - 25800	0 - 51300
Mg^{2+}	8,0 -6000	0,9 - 4300
Ba^{2+}	1,3 - 650	0 - 1740
K^{+}	24 - 4300	149 - 3870
Cl^{-}	80 - 200000	1400 - 167000
HCO_3^{-}	77 - 3990	*
SO_4^{2-}	2 - 1650	0 - 47

(*) Não mencionado

Assim, destaca-se a elevada concentração de íons cloreto que possuem conhecida influência nos processos de corrosão, de íons formadores de incrustação devido à precipitação principalmente de sais de carbonato de cálcio e magnésio e sulfato de bário e estrôncio, este último íon apesar de não constar nesta tabela também pode ocorrer nestes ambientes, e que também se caracteriza como relevante problema de operação, associado a presença de gases dissolvidos como o oxigênio (O_2), gás sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) tornam a água produzida um ambiente potencialmente agressivo ao aço carbono (BERTRAN *et al.*, 2007, KETRANE *et al.*, 2009, GENTIL, 2012).

2.3 - Corrosão influenciada pelo CO_2

A corrosão do aço carbono influenciada pela presença de CO_2, denominada de "*sweet corrosion"* em muitos trabalhos na literatura, pode ser definida como o processo eletroquímico de dissolução do ferro e o favorecimento da evolução catódica de hidrogênio (NESIC, 2007). O gás CO_2 é solúvel tanto em água como também em hidrocarbonetos líquidos. Portanto, em ambientes multifásicos, a presença deste gás na fase orgânica torna o processo de corrosão complexo, pois funcionaria como uma reserva deste na partição entre água e fase orgânica, o que pode ocasionar elevadas taxas de corrosão (KERMANI e MORSHED, 2003).

Em meio aquoso, o CO_2 dissolvido é hidratado formando o ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco diprótico que apresenta duas constantes de dissociação. A primeira forma o íon bicarbonato (HCO_3^-), o qual sofre uma adicional dissociação, produzindo o íon carbonato (CO_3^{-2}). Este processo é ilustrado nas Reações 1-4.

$$CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(aq)} \quad (1)$$

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)} \quad (2)$$

$$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO^-_{3\,(aq)} \quad (3)$$

$$HCO^-_{3\,(aq)} \rightleftharpoons H^+ + CO^{-2}_{3\,(aq)} \quad (4)$$

A concentração das espécies carbônicas (H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2}) é dependente do pH como mostrado no diagrama de distribuição apresentado na Figura 1. Nos ambientes de água produzida cujo valor de pH se encontra na faixa de 4 a 10, de acordo

com AHMADUN *et al.* (2009) e apresentado na Tabela 1, as espécies predominantes são H_2CO_3 e HCO_3^- que apresentam diversas influências na corrosão.

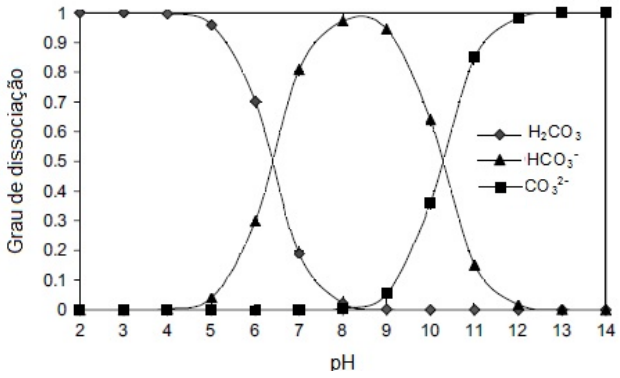


Figura 1: Diagrama de distribuição das espécies carbônicas em função do pH para a dissolução de CO_2 em água pura (calculadas por UIBU *et al.* (2009).

São reportados na literatura três efeitos relacionados à presença deste gás e suas espécies dissociadas na corrosão. O primeiro é a maior intensidade na evolução de hidrogênio gasoso na redução catódica, relatada como maior que a esperada de acordo com a acidez da solução. O segundo efeito é a formação de filmes de carbonato de ferro sobre as regiões anódicas do metal (SCHMITT, 1984 e citado por ABELEV *et al.*, 2009) e o terceiro associado a formação de incrustação.

O primeiro efeito é associado ao efeito tampão do H_2CO_3. Autores relatam que soluções deste ácido são mais corrosivas ao aço carbono que soluções de ácidos fortes com mesmo pH (por exemplo, ácido clorídrico) pois, a presença do ácido não dissociado e de bicarbonato, funcionaria como uma reserva de cátions H^+. Em relação a formação de carbonato de ferro, como segundo efeito, sua precipitação pode favorecer a formação de barreiras protetoras por reduzir a difusão de espécies para a superfície como também, favorecer a ocorrência de corrosão localizada quando sua formação sobre a superfície metálica não for uniforme. Além disso, a presença de espécies carbônicas pode favorecer a formação de incrustação inorgânica devido a precipitação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio e que também podem interferir nos processos de corrosão, além de ocasionar problemas no escoamento e na produção, devido a redução da seção de dutos, bloqueio de válvula e bombas, por exemplo, (ROSA *et al.*, 2007).

Os processos eletroquímicos na corrosão por CO_2 envolvem a dissolução do ferro e a evolução catódica de hidrogênio segundo as reações de redução dos íons H^+,

redução direta do H_2CO_3 e íons HCO_3^- , como descrito nas reações 5-8 (ZHANG e CHENG, 2010).

Reação anódica

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (5)$$

Reações catódicas

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (6)$$

$$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow 2HCO_3^- + H_2 \quad (7)$$

$$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{-2} + H_2 \quad (8)$$

O equilíbrio químico e eletroquímico que pode existir no sistema de ferro em solução aquosa contendo CO_2 podem ser observados nos diagramas de Pourbaix que relacionam o potencial e pH com as diferentes espécies que podem existir termodinamicamente neste sistema.

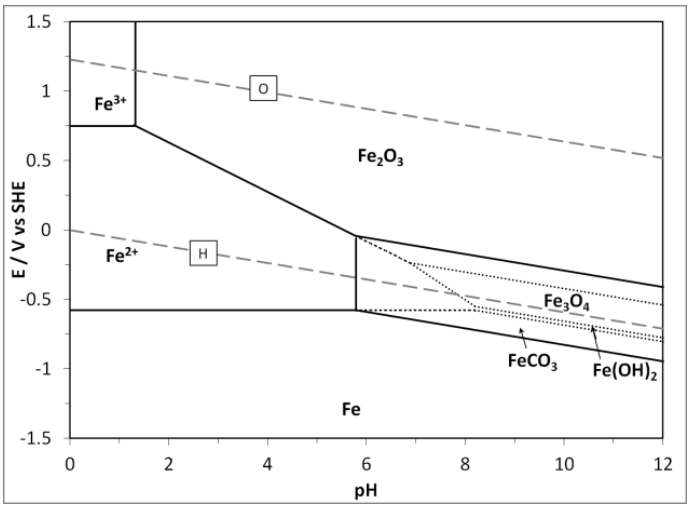


Figura 2: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 25ºC (TANUPABRUNGSUN *et al*., 2012).

Nos diagramas de Pourbaix calculados por TANUPABRUNGSUN *et al.* (2012) e apresentados na Figura 2 é possível observar que as espécies presentes no equilíbrio

existente na região de pH de 4 a 7 para o ferro em ambiente aquoso contendo CO_2 são Fe^{2+}, $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$ e Fe_3O_4. A presença destas espécies foi correlacionada a produtos de corrosão a partir de análises de diferentes técnicas eletroquímicas e análises de superfície como difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, entre outras.

2.3.1 – Fatores que influenciam na corrosão por CO_2

Diversos fatores podem influenciar na ocorrência de corrosão por CO_2 e no seu mecanismo. Estes podem ser subdivididos em três classes como mostrado a seguir:

- Meio: Características físico-químicas (pH, teor e natureza dos íons dissolvidos), temperatura e gases dissolvidos como O_2, CO_2 e H_2S;
- Condições hidrodinâmicas: Fluxo e seu efeito sobre inibidores e presença de incrustações;
- Materiais: Composição e características morfológicas (microestrutura) da liga metálica.

Em geral apenas alguns dos parâmetros anteriormente descritos são avaliados conjuntamente e os mecanismos de corrosão não foram totalmente elucidados. As características físico-químicas do ambiente ao qual o aço carbono ou outros materiais estão expostos exercem papel crucial nos processos de deterioração destes. Neste sentido, os níveis de salinidade, tipos e concentração iônica e gases dissolvidos, pH e temperatura podem determinar a ocorrência e tipo de corrosão. Indubitavelmente, os fatores mencionados não atuam isoladamente. Como por exemplo, as espécies iônicas presentes e sua concentração influenciam no valor de pH. Assim como, a temperatura e salinidade apresentam papel direto na solubilidade de gases em meios aquosos. Portanto, a tentativa de determinar a influência de cada item isolado nas reações químicas e eletroquímicas seria tarefa impraticável. Diante da enorme variedade de sistemas possíveis descritos na literatura, uma abordagem geral do efeito de alguns destes itens, mais citados e considerados mais importantes em conjunto será realizada.

2.3.1.1- Salinidade

A salinidade, como o próprio nome sugere, significa a presença de sais dissolvidos. Em geral, pode ser expressa em termos de concentração de cloreto de sódio (NaCl). Os teores encontrados podem ser de 35 a 300 g L^{-1}, para água do mar, água de formação e produzida (ORUWORI e IKIENSIKIMAMA, 2010 e AHMADUN *et al*., 2009). Todavia, grande parte dos trabalhos expressa o teor dos íons isoladamente.

Em ambientes salinos contendo CO_2 diversos autores observaram uma redução da corrosão com o aumento do teor de Cl^- (ELIYAN *et al*., 2012) associado por alguns autores ao efeito "salting-out" que ocasiona redução da concentração de CO_2 dissolvido com o aumento da salinidade (HAN *et al*., 2011 a e b).

2.3.1.2 - Concentração das espécies carbônicas e formação de $FeCO_3$

As espécies carbônicas predominantes nos sistemas salinos usualmente encontrados são o H_2CO_3 e HCO_3^-, de acordo com o equilíbrio existente em função do pH situado na faixa de 4 a 7 (Figura 1).

A participação de ambas as espécies nos processos catódicos por redução direta (reações 7 e 8) e como fonte de íons H^+ (reação 6) são conhecidas e anteriormente citadas. No entanto, o íon apresenta comportamento antagônico, pois além de ser caracterizado como um agente da dissolução do ferro devido ao favorecimento da reação catódica, a formação de produtos de corrosão, como a formação de carbonato de ferro ($FeCO_3$) na superfície metálica pode tanto reduzir a taxa de corrosão, como também favorece-la (ELIYAN *et al*., 2012 e ZHANG *et al*., 2006).

A redução da corrosão é associada à formação de camadas de incrustação compactas na interface e que funcionam como barreiras a difusão das espécies envolvidas nos processos eletroquímicos, enquanto que o aumento é associado à dissolução do $FeCO_3$, produzindo complexos solúveis com liberação de superfície para dissolução ativa.

O filme de $FeCO_3$, pode ser formado por reação química devido a supersaturação dos íons Fe^{2+} e CO_3^{-2} no meio, ocasionando sua precipitação no seio da solução ou na interface metálica de acordo com o equilíbrio mostrado na reação 9 ou por reação eletroquímica de oxidação do ferro catalisado pelo HCO_3^-, de acordo com a reação 10.

$$Fe^{+2} + CO_3^{-2} \rightleftharpoons FeCO_3 \quad (9)$$

$$Fe + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e^- \quad (10)$$

A incrustação quando formada na superfície do aço pode atuar como barreira a difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas e, com isso, reduzir ou impedir a corrosão. Entretanto, o nível de proteção conferido por este filme está relacionado à taxa de crescimento do mesmo, isto é, nucleação e crescimento dos cristais, bem como as suas características morfológicas, ambos os efeitos relacionados à temperatura. O aumento da temperatura além de acelerar todos os processos eletroquímicos, químicos e de transporte favorece a cinética de precipitação e formação de camada protetora (NESIC, 2007). A constante do produto de solubilidade (kps) do carbonato de ferro é reduzida em 1/3 quando do aumento da temperatura de 20 para a 80ºC (GREENBERG e TOMSON, 1992). Autores relatam que a temperatura ambiente a precipitação é lenta com formação de filmes porosos e não protetores. A partir de 60 ºC são mais densos, porém não compactos e favorecem a formação de corrosão localizada. Autores sugerem que apenas a temperaturas superiores a 150 ºC estes filmes são densos, compactos e protetores (NESIC, 2007).

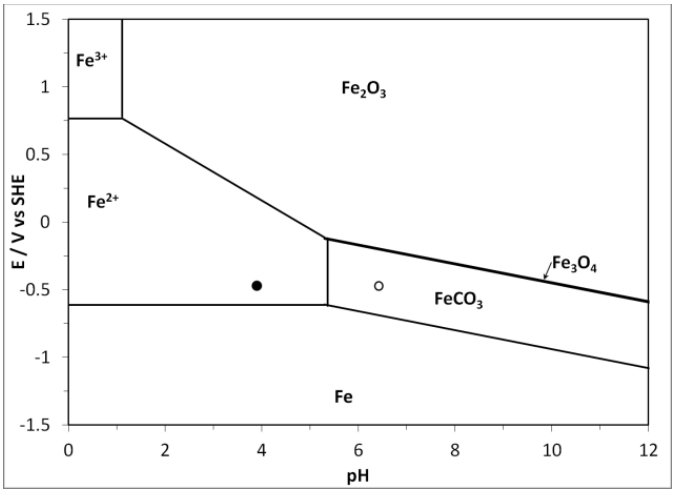


Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 80ºC (TANUPABRUNGSUN *et al*., 2012).

Nos diagramas de Pourbaix construídos por TANUPABRUNGSUN *et al*. (2012) observa-se que no sistema Fe-CO_2-H_2O há um aumento da região de predominância do $FeCO_3$ na temperatura de 80º quando comparado ao equilíbrio à 25ºC (Figuras 3 e 4). Em temperaturas ainda mais elevadas há uma diminuição na região de estabilidade do $FeCO_3$ e aumento da região de óxido Fe_3O_4 (magnetita) como ilustrado nos diagramas para as temperaturas de 150 a 250ºC e ilustrados na Figura 4.

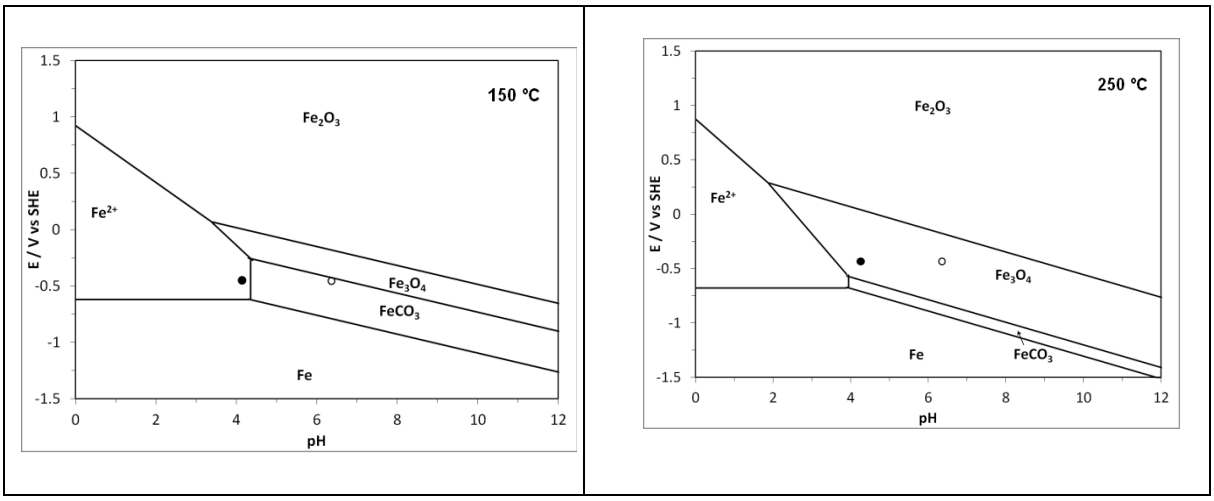


Figura 4: Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-CO_2-H_2O a 150 e 250ºC (TANUPABRUNGSUN *et al*., 2012).

Outro aspecto relevante na característica protetora ou não destes filmes de carbonato é a possibilidade de dissolução do filme devido à presença de HCO_3^-. Neste caso, como citado por GUO e TOMOE (1999) é possível a formação de complexos estáveis e solúveis ($Fe(CO_3)_2^{-2}$), como apresentado na reação 11, favorecendo a ocorrência da reação anódica.

$$FeCO_3 + HCO_3^- \leftrightarrow Fe(CO_3)_2^{-2} + H^+ \quad (11)$$

2.3.1.3 – Formação de incrustação

Adicionalmente, outras espécies podem também co-depositar sobre a superfície metálica nos ambientes salinos encontrados nos sistemas de exploração e produção de óleo e gás. Como mencionado anteriormente na seção 2.2, a água de formação e

produzida nas reservas contém diversos íons neste caso, em especial, íons cálcio, magnésio, bário, estrôncio, sulfato e espécies carbônicas e que podem precipitar na forma de carbonato de cálcio e magnésio ($CaCO_3$ e $MgCO_3$) e também na forma de sulfato de cálcio ($CaSO_4$), estrôncio ($SrSO_4$) e bário ($BaSO_4$) (SCHIMITT e HÖRSTEMEYER, 2006 e DA ROSA *et al.* 2007). Pode ocorrer devido a mistura da água do mar injetada com a água de formação, gerando a água produzida com supersaturação destes íons e, também, devido a variações das condições termodinâmicas como temperatura e pressão que deslocam o equilíbrio do sistema em relação ao CO_2 e espécies carbônicas e que podem favorecer a variação da concentração e saturação no meio e consequente precipitação de sais de carbonato (ROSA *et al*., 2007). A deposição de espécies inorgânicas podem afetar as reações eletroquímicas além de gerar problemas nos sistemas de produção como redução do escoamento e perda de produção da unidade. ZHANG *et al.* (2006) observaram a redução da taxa de corrosão do aço carbono imerso em água de formação associado a formação de produto de corrosão compacto e protetor caracterizado como um complexo de carbonato misto contendo os íons Ca, Fe e Mg. Outros autores observaram a redução da corrosão pela adição de íons Ca^{+2} a solução (JIANG *et al.*, 2006).

2.3.1.4- Fluxo

A influência do fluxo sobre as taxas de corrosão e velocidades das reações eletroquímicas é complexa. As condições hidrodinâmicas do fluxo podem interferir nas condições da interface como, por exemplo, influenciar no transporte de massa e na tensão de cisalhamento (KELLY *et al.*, 2003). Na corrosão do aço em ambiente salino e na presença de CO_2 dois efeitos são usualmente reportados. O fluxo pode aumentar o transporte de massa de espécies e moléculas de inibidor para a interface ou da interface para a solução. Além disso, o aumento da tensão de cisalhamento pode interferir no processo de formação e/ou remoção de filmes protetores como o de $FeCO_3$. Em geral, as taxas de corrosão são maiores em condição dinâmica do que em condição estática. Diversos autores observaram o aumento da taxa de corrosão com ao aumento da velocidade de fluxo (NESIC, 1995 e HAUSLER, 1995). Segundo HAUSLER (1995) na corrosão por CO_2 na ausência de filmes protetores a taxa de corrosão é dependente da difusão do CO_2 para a interface do metal. Já em condições na qual a formação do filme é favorecida, estas taxas são dependentes da taxa de dissolução dos filmes.

ZHANG e CHENG (2010) verificaram através da técnica de "jet impingement" que a corrosão do aço carbono em solução de água produzida extraída em campo é favorecida pelo aumento do transporte de massa de espécies ativas para a reação catódica, H_2CO_3 e HCO_3^-, e também, pela alta tensão cisalhante do fluido que provoca a remoção do $FeCO_3$ formado. Recentemente ZHANG *et al.* (2012) associaram o aumento da corrente catódica as condições hidrodinâmicas do fluido.

Efeitos similares também foram reportados na utilização de inibidores de corrosão. ORTEGA-TOLEDO *et al*. (2011) observaram que o aumento da velocidade de rotação de um eletrodo disco rotatório ocasionou a remoção do filme de inibidor adsorvido devido ao aumento da tensão cisalhante. O efeito oposto também pode ser favorecido, pois o fluxo pode aumentar o transporte de massa das moléculas de inibidor para a interface e com isso favorecer a adsorção e por consequência a inibição dos processos corrosivos (ASHASSI-SORKHABI e ASGHARI, 2008).

2.3.2 – Mecanismos

Diversos mecanismos têm sido propostos nas últimas décadas para elucidar as diferentes etapas do processo de corrosão. Entretanto, não foi possível determinar um único mecanismo que englobe todos os sistemas aquosos devido à variabilidade de parâmetros que podem influenciar na corrosão como salinidade, concentração de CO_2, temperatura, formação de incrustação, fluxo e material metálico. Os processos eletroquímicos citados envolvem a dissolução do ferro e a evolução catódica de hidrogênio segundo três reações principais, a redução dos íons H^+, a redução direta do H_2CO_3 e íons HCO_3^- como ilustrado anteriormente nas reações 6-8 (ZHANG *et al*., 2010).

Na literatura dois mecanismos para a dissolução do ferro são principalmente citados o de HEUSLER (1958) e, citado por KEDDAM (2002), e o de BOCKRIS *et al.* (1961). Estes mecanismos que descrevem a dissolução do ferro em diversas etapas consecutivas e não em uma única etapa de transferência de carga, como mostrado na reação anódica global da reação 5. Ambos os mecanismos possuem uma etapa inicial de dissociação da água e formação de espécie adsorvida.

O mecanismos de HEUSLER (1958) envolve a etapa inicial de formação da espécie adsorvida ($FeOH_{ads}$) seguida por uma etapa de dissolução do ferro e uma etapa catalítica na qual a espécie adsorvida é regenerada (Reações 13-15).

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeOH_{ads} + H^+ + e^- \quad (12)$$

$$Fe + FeOH_{ads} \rightleftharpoons Fe(FeOH)_{ads} \quad (13)$$

$$Fe(FeOH)_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + FeOH_{ads} + 2e^- \quad (14)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{+2} + H_2O \quad (15)$$

Para BOCKRIS *et al.* (1961) o mecanismo é não catalítico com etapa inicial de formação da espécie adsorvida seguida por uma etapa de transferência de carga na qual o ferro é oxidado a espécie solúvel (equações 17-19).

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeOH_{ads} + H^+ + e^- \quad (16)$$

$$FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^- \quad (17)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O \quad (18)$$

Ambos os mecanismos foram aplicados em diferentes sistemas para explicar os diversos comportamentos observados como, por exemplo, dissolução ativa e passivação. EL MILIGY *et al.* (1975) demonstrou que a baixos potenciais anódicos na região de dissolução ativam o mecanismo de dissolução do ferro que segue o modelo não catalítico de BOCKRIS.

Importante ressaltar que a proposta destes mecanismos até a década de 70 era evidenciada apenas com a utilização de técnicas estacionárias como curva de polarização através da determinação das constantes de Tafel e ordem de reação. Entretanto, com o desenvolvimento de técnicas não estacionárias, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), diversos autores obtiveram maiores informações sobre a cinética das reações e com isso, conseguiram contribuir na validação das diferentes etapas destes mecanismos.

A técnica de EIS, como bem descrito por KEDDAM (2002), permite um estudo abrangente sobre a cinética dos processos eletroquímicos, pois permite a distinção de diferentes possíveis etapas como queda ôhmica, transferência de carga, adsorção de espécies, difusão e transferência de massa. De um modo geral nos diagramas de impedância é possível determinar os diferentes comportamentos capacitivos e resistivos e suas constantes de tempo e assim associá-los as etapas de formação de espécies adsorvidas e transferência de carga. BARCIA e MATTOS (1990) descreveram através desta técnica que em ambiente salino ácido (pH superior a 3) que a dissolução do ferro envolve a etapa da formação da espécie adsorvida $FeOH_{ads}$.

No estudo da corrosão do ferro em ambiente salino de diferentes concentrações iônicas e contendo CO_2, os trabalhos encontrados na literatura procuram relacionar o comportamento observado baseado nas técnicas de EIS ao mecanismo de BOCKRIS (ZHANG e CHENG, 2009, FARELAS e RAMIREZ, 2010, SUN *et al*., 2012). Estes autores obtiveram diagramas de impedância como o ilustrado na Figura 5.

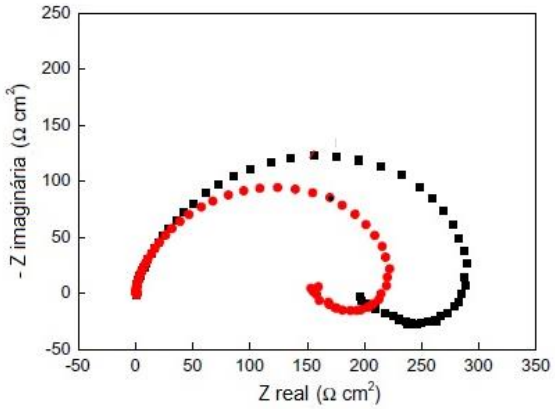


Figura 5: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono em água de formação saturada com CO_2 obtidos por SUN *et al*., 2012.

Os arcos capacitivo e indutivo foram associados à capacitância da dupla camada elétrica e transferência de carga e a dissolução ativa do ferro através de uma etapa com um intermediário adsorvido, $FeOH_{ads}$.

Entretanto, alguns autores observaram variações nos diagramas pelo surgimento de novos arcos nos diagramas de impedância quer seja pela variação de algum constituinte da solução ou pela alteração das condições de fluxo da solução. Por exemplo, ZHANG e CHENG (2009) associaram uma etapa adicional ao mecanismo de BOCKRIS. Neste caso, os autores descreveram o arco capacitivo adicional a formação eletroquímica de incrustação de $FeCO_3$, segundo a reação 10, citada na seção 2.3.1.2.

$$Fe + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e^-$$

2.3.3 – Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão apresentam papel importante no controle da corrosão em todos os processos de produção de óleo e gás e, por isso, a pesquisa e desenvolvimento de inibidores adequados em custo e eficiência é de grande relevância sendo escopo de vários estudos nas últimas décadas.

A definição clássica de inibidores de corrosão os define como substâncias orgânica e/ou inorgânicas que quando adicionadas ao meio corrosivo, são capazes de reduzir as taxas de corrosão (SASTRI, 1998). É desejável, porém, não excludente, a condição de que sejam utilizados em baixas concentrações. Compostos orgânicos contendo átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre apresentam conhecidas propriedades inibidoras da corrosão de diversos metais e ligas como cobre, alumínio e aços e são aplicados para este fim em diversos ambientes aquosos como soluções para decapagem ácida, águas de resfriamento e ambientes salinos como água de mar, água de formação e água produzida (MAHGOUB, *et al.* 2002, MOUDGIL, *et al*., 2009, HOSSEINI, *et al*., 2010).

Aminas, amidas, sais quaternários de amônio e imidazolinas com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas, cíclicas e aromáticas são amplamente utilizados na indústria de petróleo com este propósito (LÓPEZ, 2005). Compostos oxigenados e sulfurados também são citados devido às suas características inibidoras da corrosão.

BRAUN *et al.* (1993) mostraram que a eficiência de inibição de aminas lineares em ambiente salino contendo 60900 ppm Cl^-, além de íons Ca^{2+} e Mg^{2+}, é crescente com o aumento da cadeia carbônica na molécula. ASHASSI-SORKABI e NABAVI-AMRI (2002) observaram efeito inibidor de aminas em ambiente bifásico (solução salina e petróleo).

Recentemente, FINSGAR *et al.*(2009) avaliaram o efeito de polímeros nitrogenados de fórmula –(CH2-CH2-NH)n-, as polietilenoaminas, na corrosão de aço inoxidável em solução de NaCl a 3%.

Outra classe de substâncias orgânicas com potencial característica para atuação como inibidor de corrosão para o aço carbono é a tiouréia e seus derivados. Seu efeito sobre a corrosão em soluções ácidas utilizadas em processos de decapagem ácida e acidificação de poços está fundamentado na literatura. Entretanto, apenas alguns trabalhos avaliaram seu efeito em ambiente salino contendo CO_2, como em água produzida. A tiouréia é um composto nitrogenado e sulfurado cuja propriedade

inibidora para meios ácidos e metais como aço e principalmente cobre é previamente conhecida, sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 6.

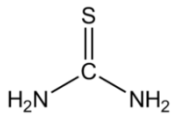


Figura 6: Fórmula estrutural da tiouréia.

Em sua tese de doutorado CARDOSO (2005) avaliou a eficiência de 23 compostos orgânicos pertencentes as classes das aminas, álcool acetilênicos e derivados da tiouréia em relação a corrosão do aço carbono, super 13 % Cr e 22 % Cr em ambiente de acidificação de poços de petróleo. Ensaios realizados em autoclave rotatória e a temperatura de 60ºC mostraram que tiouréia e seus derivados possibilitaram a redução das taxas de corrosão do aço carbono de 35 a 95 %.

HE *et al*. (2008) estudaram o mecanismo de ação da tiouréia na corrosão do aço X70 em solução salina saturada com CO_2 e sob diferentes temperaturas através de técnicas gravimétrica e eletroquímica. O eletrólito utilizado constituía-se de 130820 ppm de Cl^-, 25720 ppm de Ca^{2+} e 2500 ppm de Mg^{2+}.

Os autores verificaram através dos ensaios de perda de massa que este composto atua como inibidor do aço X70 com uma concentração ótima de 10 ppm. Além disso, verificaram a diminuição da EI com aumento da temperatura associada à desorção das moléculas do inibidor.

MAHGOUB *et al.* (2002) estudaram derivados da tiouréia em amostras de campo de água produzida contendo 60350 ppm de Cl^-, 1760 de Ca^{2+}, 3200 de Mg^{+2} e 568 de HCO_3^- com pH 6,9. Os nove compostos eram derivados da tiouréia pela adição de cadeia hidrocarbônica no enxofre com formação de um composto catiônico sintetizado na forma de haleto. Foi analisado o efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica e tipo de halogênio nas propriedades inibidoras desta classe de substância.

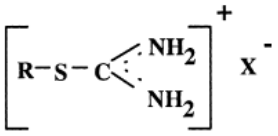


Figura 7: Haletos de S-alquil-isotioronium como inibidores de corrosão para o aço em água produzida. Onde R é a cadeia hidrocarbônica de 1 a 8 carbonos e X são haletos (brometo ou iodeto). (MAHGOUB *et al.*,2005).

Através de ensaios de polarização potenciodinâmica os autores verificaram que a presença dos haletos de S-alquil-isotioronium, compostos derivados da tiouréia, cuja fórmula estrutural é ilustrada na Figura 7, mostraram que estes compostos retardam tanto a dissolução anódica do metal quanto os processos catódicos atuando como inibidor misto e que a corrente de corrosão diminui com o aumento da concentração do inibidor. Além disso, as diferenças encontradas entre os diferentes inibidores foram associadas às diferenças no tamanho da cadeia hidrocarbônica ligada ao átomo de enxofre e que também desfavorece a solubilidades dos mesmos.

Outros compostos da classe das isatinas, semicarbazonas e tiosemicarbazonas que apresentam ampla aplicação nas áreas de química, biologia e farmacologia, devido as suas propriedades antivirais, antifúngicas e antitumorais, também possuem em sua estrutura química átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre e, por isso, características potenciais para efeito de inibidores de corrosão (ALOMAR *et al.*,2012 e DILWORTH e HUETING, 2012). Alguns destes compostos foram estudados como inibidores da corrosão do alumínio, cobre e aço em ambientes de ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico e em solução de salina de cloreto de sódio contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S) (SINGH, *et al.*, 1980, QUARTARONE *et al.*, 2003, QURAISH, *et al.*, 2008 e BARAKAT, *et al*., 2000). Não são encontrados na literatura trabalhos referentes a aplicação destes em ambiente de elevada salinidade e na presença de CO_2, objetivos do presente trabalho.

Os trabalhos anteriormente citados analisam as propriedades inibidoras de corrosão de diferentes moléculas em condições estáticas. No entanto, é coerente supor que as taxas de corrosão em meios com fluxo serão alteradas.

JIANG *et al.* (2005) estudaram este efeito no aço carbono N80 em solução salina saturada com CO_2 na presença e ausência de dois inibidores, uma amina e uma imidazolina, com o auxílio de um eletrodo disco rotatório (EDR).

Através de ensaios gravimétricos, EIS, LPR e análises de imagem por MEV, os autores verificaram que as condições dinâmicas favorecem o aumento da taxa de corrosão e consequente diminuição no efeito inibidor de ambas as substâncias analisadas. Além disso, tanto em condições estáticas quanto em fluxo há a presença de uma concentração de pico na qual a eficiência é máxima e que esta concentração é maior para as condições de fluxo. Em condição estática, a imidazolina exibiu melhor eficiência que a amina. No entanto, em condições de fluxo o comportamento foi contrário. Os autores concluíram que o fator hidrodinâmico apresentou dois efeitos opostos. Por um lado aumentou o transporte de massa das moléculas de inibidor para a superfície metálica favorecendo a inibição. Por outro lado, o fluxo laminar resultante de elevadas velocidades de fluxo poderia remover as camadas de inibidor, diminuindo sua eficiência.

Mais recentemente REZNIK *et al.* (2008) aplicaram mercaptopirimidinas como inibidores da corrosão do ferro em duas salmouras sintéticas saturadas com CO_2 com pH 5,3 e temperaturas na faixa de 40-90ºC. As estruturas moleculares dos compostos avaliados são ilustradas na Figura 8.

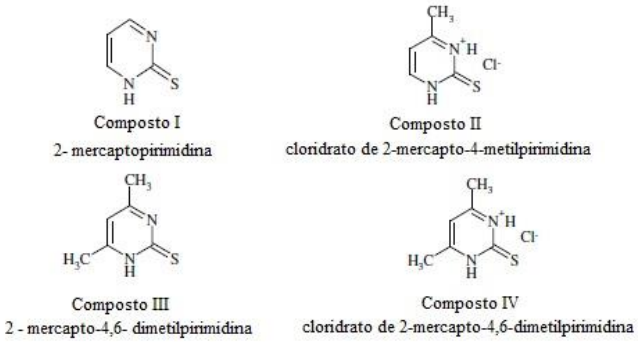


Figura 8: Fórmula estrutural das mercaptopirimidinas [REZNIK *et al.* ,2008].

Destaca-se nestes compostos a presença de átomos de nitrogênio e enxofre bem como insaturações capazes de favorecer as propriedades inibidoras destas moléculas. A diferença básica entre as salmouras usadas é a ausência de íons cálcio e magnésio em uma delas. Assim, para a salmoura contendo estes íons que possui o agravante de formação de incrustação, os autores observaram através dos ensaios de perda de massa a adsorção preferencial das formas neutras do inibidor, os compostos I e III. As taxas de corrosão obtidas nos ensaios a 80 ºC e 6 horas de imersão foram de 0,264, 0,317, 0,696,

1,413 mm/ano para os compostos I, II, III e IV, respectivamente. Estes valores evidenciam o menor efeito inibidor da forma catiônica (composto IV).

Com bases nos diversos trabalhos anteriormente citados, fica evidente a grande variedade de parâmetros que devem ser considerados no estudo da corrosão em presença de CO_2. Uma avaliação criteriosa na caracterização do processo corrosivo deve ser realizada, uma vez que a maior parte dos estudos é voltada para meios de água produzida com teor de cloreto similar à água do mar ou com teores pouco maiores e que em geral poucos parâmetros são avaliados conjuntamente. Para os meios de água produzida para reservas HPHT com alta salinidade, sob pressão e temperaturas elevadas pouco conhecimento é reportado.

2.3.4 - Seleção de inibidores de corrosão

Diversas metodologias são utilizadas nos procedimentos de seleção de inibidores de corrosão para sistemas de produção e transporte de óleo e gás. Os métodos de bubble test, jet impingement, rotating cage, eletrodo cilindro rotatório e sistema de circulação fechado (loop) permitem a avaliação dos processos corrosivos e propriedades de inibidores de corrosão em diferentes condições hidrodinâmicas para a simulação em laboratório das condições de operação em campo.

2.3.4.1 - Bubble test

O bubble test é um ensaio realizado em um recipiente de vidro em sistema bifásico, solução salina e óleo, contendo tubos para a injeção continua de CO_2 e para a inserção dos corpos de prova para testes sem que estes entrem em contato com a fase orgânica. São realizados ensaios de perda de massa e resistência de polarização linear. A desvantagem deste teste encontra-se na velocidade de fluxo obtida através de borbulhamento de gás e/ou agitadores magnéticos é menor do que as encontradas em dutos e linhas de produção e são também indeterminadas. E, por isso, não existem equações que descrevam matematicamente sua condição de fluxo (SIVOKON e ANDREEV, 2012).

2.3.4.2 - Eletrodos rotatórios

Eletrodos rotatórios são também utilizados nos ensaios para simulação de condições de fluxo em laboratório. Eletrodo disco rotatório (EDR) e eletrodo cilindro rotatório (ECR) são os mais utilizados. Entretanto, outras geometrias têm sido estudadas como os eletrodos cônico e hemisférico rotatório (GOMES, 2006).

O EDR consiste num eletrodo em forma de disco plano acoplado a um eixo fixo perpendicular ao plano que é girado com velocidade constante com auxilio de um motor. Este sistema permite a obtenção de sistema de fluxo axial ascendente que permite o estudo de reações controladas apenas por transporte de massa. Neste sentido, é considerada a melhor geometria aplicada por apresentar superfície uniformemente acessível e condições hidrodinâmicas bem definidas. A corrente de densidade limite é dada pela equação de Levich (Equação 20).

$$i_L = 0{,}62nFCD^{2/3}\upsilon^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad (20)$$

Onde i_L é a densidade de corrente limite, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, C é a concentração da espécie reagente, D é a difusão, υ é viscosidade cinemática e ω é a velocidade angular.

Em velocidades de rotação elevada o fluxo pode ser turbulento, número de Reynolds (Re) superiores a 3,5 x 10^5, mas as equações nesta condição não foram estabelecidas (PAPAVINASAM, 2000). As taxas de corrosão são obtidas através de técnicas eletroquímicas convencionais.

O ECR permite o estudo dos processos de corrosão em desde sistema de fluxo laminar, obtido em baixas velocidades de rotação, até fluxo turbulento. Os equipamentos utilizados são similares ao utilizado com eletrodo disco rotatório e consiste de um suporte onde é acoplado o eletrodo de trabalho conectado a um rotor. A diferença entre o ECR e o EDR é o eletrodo de trabalho definido pela área lateral de um cilindro ao contrário da superfície de disco na extremidade do corpo de prova de EDR. Permitem a realização de ensaios eletroquímicos e de perda de massa. A limitação desta metodologia segundo citado por HAUSLER (2005) é a magnitude da tensão de cisalhamento que pode ser obtida.

Para avaliação de sistemas de fluxo monofásicos a tensão de cisalhamento do ECR pode ser calculada de acordo com a equação 21:

$$\tau_{ECR} = 0{,}0791 \times Re^{-0{,}3} \rho r^2 \omega^2 \quad (21)$$

Onde *Re* é o número de Reynolds, ρ é a densidade (kg/m^3), r é o raio do cilindro e ω é a velocidade angular.

Ambos EDR e ECR apresentam vantagem de utilização de pequeno volume de solução e equipamentos relativamente simples para realização dos ensaios.

2.3.4.3 - Rotating Cage

O dispositivo de rotating cage consiste em dois discos de teflon sobre os quais são inseridos 8 corpos de prova perpendicularmente a uma distância fixa de um eixo rotatório e que é fixado em uma célula de material inerte (Figuras 9 A e B). Neste sistema, a avaliação das taxas de corrosão é realizada através de ensaios de perda de massa.

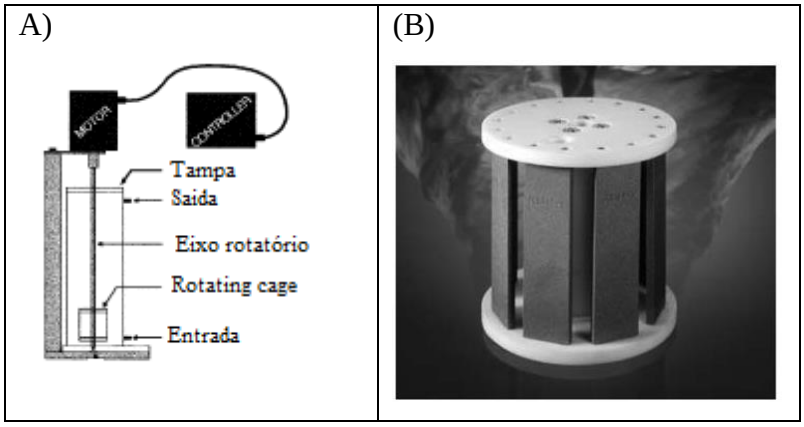


Figura 9: Esquema de montagem (A) Dispositivo completo e (B) Rotating Cage (Figura adaptada da ASTM G170).

Diferentes zonas de interação entre as amostras, a solução e a fase gasosa são obtidas de acordo com o vórtice formado e que depende da velocidade de rotação e volume de solução na célula como exemplificado na Figura 10.

A tensão de cisalhamento nas paredes do rotating cage pode ser calculada segundo a equação 22.

$$\tau_{RC} = 0{,}0791 \times Re^{-0{,}3} \times \rho r^2 \times \omega^{2{,}3} \quad (22)$$

Onde r é o raio do Rotating Cage.

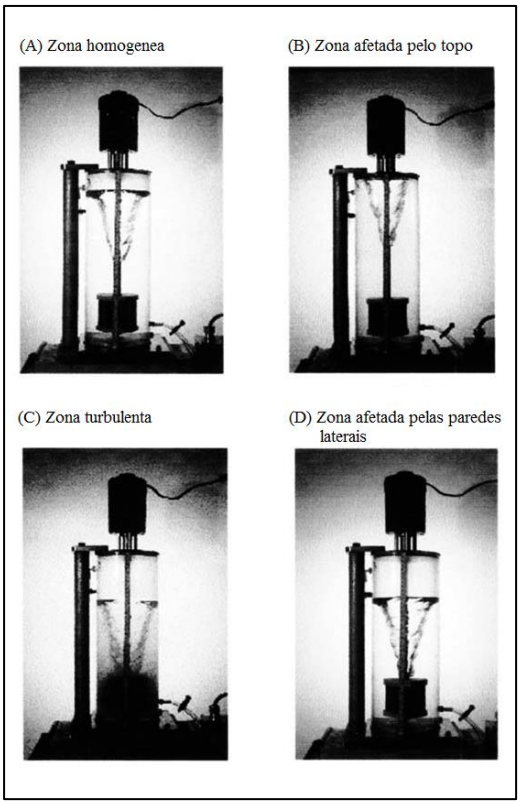


Figura 10: Condições de fluxo do "Rotating Cage" (Figura adaptada da ASTM G170).

2.3.4.4 - Jet impingement

É considerado um método adequado para simulação de elevada turbulência com pressão e temperatura em sistemas líquido, gasoso e multifásico (PAPAVINASAM, 2000). Consiste no sistema no qual o fluido é perpendicularmente projetado sobre a superfície metálica plana. A velocidade do jato, a distância radial, o raio do eletrodo, a distância entre o jato e o eletrodo e o raio do jato exercem influência no fluxo e devem ser consideradas experimentalmente (PAPAVINASAM *et al*., 2004). Efeitos de fluxo e características do fluido são considerados apenas na componente radial do disco. Como

mostrado na Figura 11, o regime de fluxo deste sistema está subdividido em três importantes regiões.

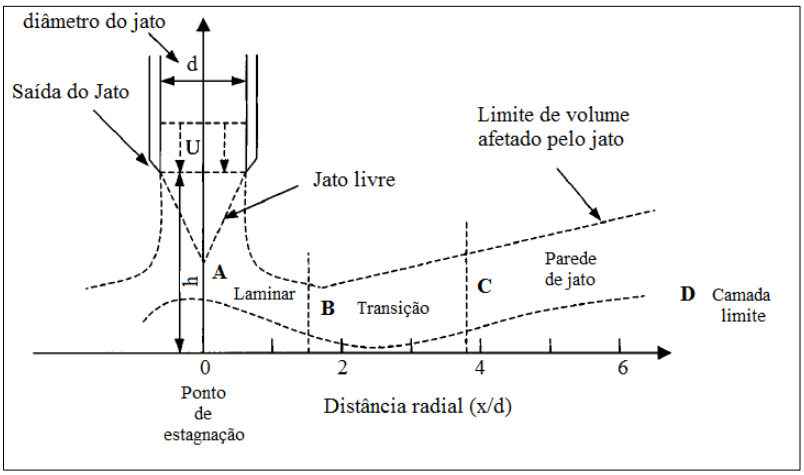


Figura 11: Esquema das características do escoamento no jet impingement (Figura adaptada de PAPAVINASAM (2000)).

A região A está compreendida desde a região central ao ponto de máxima velocidade e espessura mínima em r/r0 igual a 2 (onde r é o raio do jato e r0 a distância radial) Nesta região a componente de velocidade está mudando de axial para radial com regime de escoamento laminar.

A região B possui elevada turbulência, gradiente de velocidade e tensão de cisalhamento. É bastante utilizada quando se deseja investigar o efeito do fluxo na corrosão em zonas com elevada turbulência. Se extende até a região de r/ro igual a 4. A taxa de cisalhamento nesta região pode ser calculada segundo a equação 23.

$$\tau_{JI} = 0{,}1788 \times \rho \times U_0^2 \times Re^{-0{,}182} \times \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-2{,}0} \qquad (23)$$

Onde *Uo* é a velocidade do fluxo na boca do jato, *r* é a distância a partir do ponto de estagnação, r_0 é o raio da boca do jato e R_e é o número de Reynolds calculado para o JI como ($2r_0$ X U_0/υ).

Na região C a velocidade de escoamento e turbulência decaem enquanto que a parede do jato aumenta. A condição de escoamento não pode ser caracterizada.

Segundo SIVOKON e ANDREEV (2012) a desvantagem da técnica reside na complexidade da instrumentação requerida.

2.3.4.5 - Sistema de circuito fechado

O escoamento do fluido por um sistema de circuito fechado permite a obtenção de regimes de escoamento similares as observadas em campo com soluções liquidas até multifásicas em condições atmosféricas até elevada pressão e temperatura. A distribuição de eletrodos ao longo do circuito permite a realização de ensaios eletroquímicos e de perda de massa. Um exemplo de loop pode ser observado na Figura 12A apresentada por PAPAVINASAM *et al*. (2004) e no diagrama proposto por FARELAS et al. (2010) que mostra a disposição da bomba, sistema de aquecimento e distribuição de eletrodos para testes (Figura 12 B).

(A)

(B)

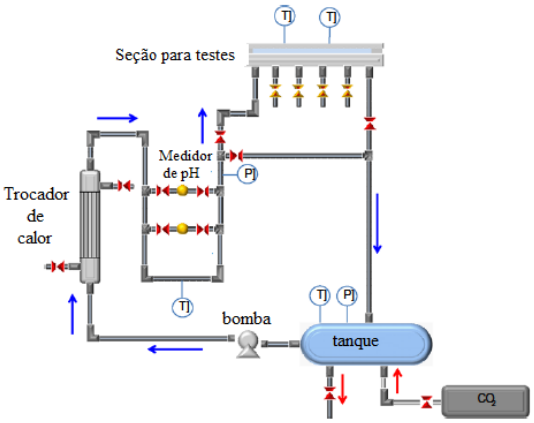


Figura 12: Exemplo de sistema de circulação fechado Loop (A) fotografia do sistema (PAPAVINASAM *et al*. (2004)) e (B) Exemplo esquemático de um loop (FARELAS *et al.* (2010)).

2.4 - Revisão teórica sobre as técnicas

Nesta seção será apresentada a fundamentação teórica da técnica de microbalança de cristal de quartzo. As demais técnicas utilizadas neste estudo como

curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica não serão abordadas, por serem técnicas bem estabelecidas e conhecimento comum. Como sugestão as fontes bibliográficas (KELLY *et al*, 2003, ANÔNIMO, 2005, ORAZEN e TRIBOLLET, 2008 e GENTIL, 2012) permitem consulta a fundamentação e aplicação destas técnicas.

2.4.1 – Microbalança de cristal de quartzo

A microbalança de cristais de quartzo (MCQ) permite a avaliação in situ de reações que promovam a alteração de massa na interface entre metal e solução com elevada sensibilidade com resolução na ordem de monocamada atômica. Nos campos da química, eletroquímica e corrosão permite a observação de processos de adsorção, desorção, deposição, crescimento de filme e dissolução (OLSSON e LANDOLT, 2006).

Esta técnica está baseada no efeito piezoelétrico de cristal de quartzo que oscila a uma frequência característica quanto um campo elétrico senoidal externo é aplicado. Fatores como tamanho, espessura, temperatura influenciam na frequência de oscilação do cristal. Consiste em um disco de cristal de quartzo, obtido a partir de corte adequado de um monocristal, com depósito metálico sobre as ambas as faces, em geral ouro, sobre os quais o campo elétrico é aplicado (OLSSON e LANDOLT, 2006). Um esquema ilustrativo da visão superior e lateral do cristal de quartzo é mostrado na Figura 13.

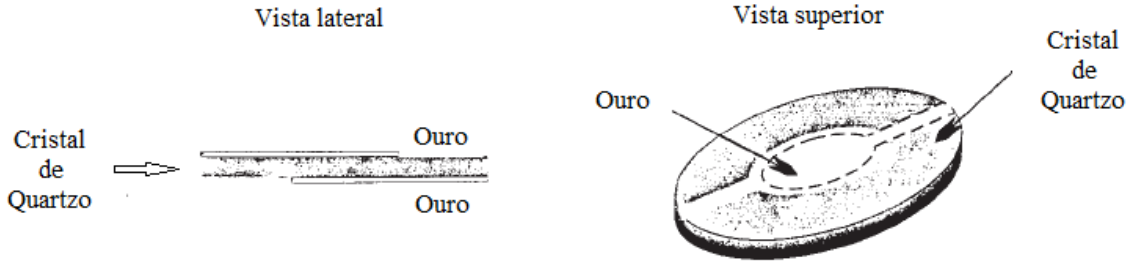


Figura 13: Vista lateral e superior de um cristal de quartzo com depósito de ouro (Figura adaptada de VARELA *et al*., 2000).

A configuração experimental usual consiste de uma célula na qual o cristal é inserido conectado a um circuito oscilador e a um microcomputador.

A variação de massa associada à dissolução ou deposição de massa é obtida a partir da variação de frequência do cristal observada e descrita utilizando a equação de Sauerbrey (Equação 24).

$$\Delta f = -\left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c \rho_c}}\right)\Delta m = -K\Delta m \quad (24)$$

Onde Δf é a variação de frequência de ressonância em Hz, A é a área geométrica piezoeletricamente ativa em cm^2, f_0 é a frequência fundamental do cristal, μ_c é o modo de cisalhamento em g cm^{-1} s^{-2} e ρ_c é a densidade em g cm^{-3}.

Medidas eletroquímicas podem também ser realizadas. Neste caso, na microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) o cristal de quartzo recoberto por ouro é utilizado como anodo ou catodo na reação eletroquímica. Por exemplo, SEO *et al*.(1995) e KUROSAKI e SEO (2003) observaram que esta técnica permite uma avaliação simultânea de alteração de massa, carga e potencial elétrico de um filme fino de ferro em solução aquosa de fosfato.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais utilizados

O material avaliado neste trabalho foi o aço AISI 1020 utilizado na confecção dos corpos de prova para os ensaios de perda de massa e eletrodos para as medidas eletroquímicas.

3.1.1 – Corpos de prova para ensaios em bancada

Para os ensaios de perda de massa os corpos de prova consistiram de retângulos do aço carbono com área de aproximadamente 15 cm^2 com furo de 0,3 cm de diâmetro na parte superior central para a fixação de fio de teflon.

O eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos foi preparado com retângulos do aço embutidos em resina acrílica e com contato elétrico obtido por um fio de cobre, deixando exposta uma área de aproximadamente 1 cm^2.

3.1.2 - Materiais para ensaios no Loop

Nos ensaios feitos no sistema de circuito fechado foram realizadas medidas gravimétricas e eletroquímicas para monitorar a influência do fluxo na corrosão do aço carbono e eficiência de inibidores de corrosão nos meios salinos de água produzida sintética.

O sistema de circuito fechado foi construído no Laboratório de Corrosão, e pode ser visto na Figura 14. O loop com capacidade volumétrica total de 18 litros é constituído de um reservatório com tampa, tubos e conexões em polipropileno, material resistente à temperatura. Os tubos e conexões têm diâmetro nominal de uma polegada.

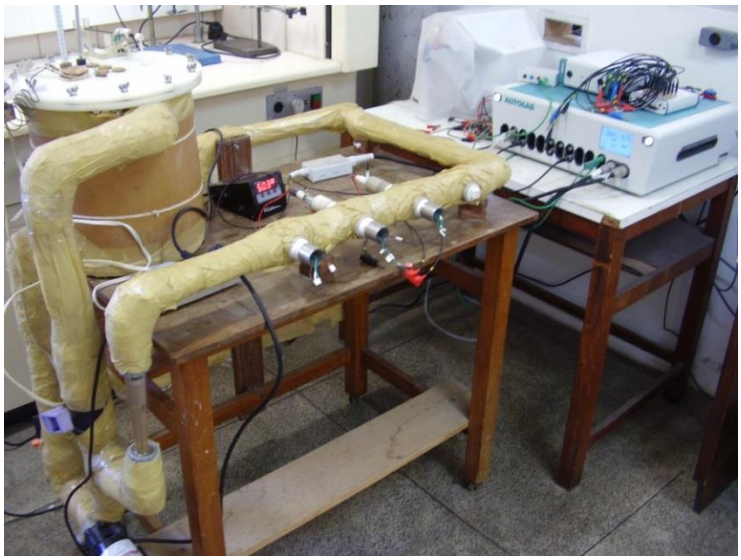


Figura 14: Sistema de circuito fechado (Loop)

A circulação da solução foi realizada com uma bomba centrifuga de 1/125 hp com vazão de 24 L/min, o que confere uma velocidade de escoamento de 0,8 m/s, correspondente a um escoamento turbulento. Todos os componentes da bomba em contato com a solução são de material não metálico de modo a evitar a contaminação química da solução devido a uma possível dissolução metálica. Para o aquecimento do sistema foi utilizado uma resistência inserida em um tudo de vidro que, por sua vez, era fixado no reservatório. Além disso, todo o sistema foi revestido externamente com lã de vidro envolvida em folhas de alumínio e fita crepe para evitar perda de calor para o ambiente.

Nos ensaios de perda de massa foram utilizados retângulos de dimensões 75 x 12,5 x 2,0 mm e furo de 6,0 mm de diâmetro para fixação no suporte de PVC, como ilustrado na Figura 15. Foram utilizados 5 corpos de prova sendo que 4 foram inseridos ao longo do circuito e 1 guardado no dessecador como controle da perda de massa do processo de decapagem realizada no final do ensaio.

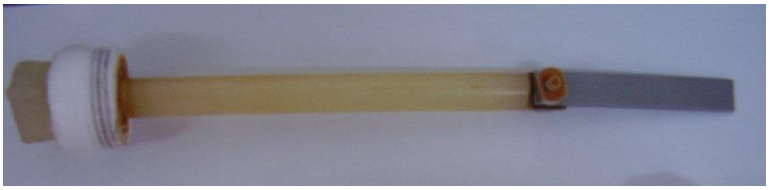


Figura 15: Corpo de prova para ensaio de perda de massa no loop.

Para os ensaios eletroquímicos foram preparados um suporte contendo 3 corpos de prova como mostrado na Figura 16A. Os cilindros de aço carbono com 5 mm de diâmetro foram embutidos sob pressão em teflon que por sua vez foi embutido em tubo de aço inoxidável AISI 304 com diâmetro de 25,4 mm, que foi utilizado como contra-eletrodo.

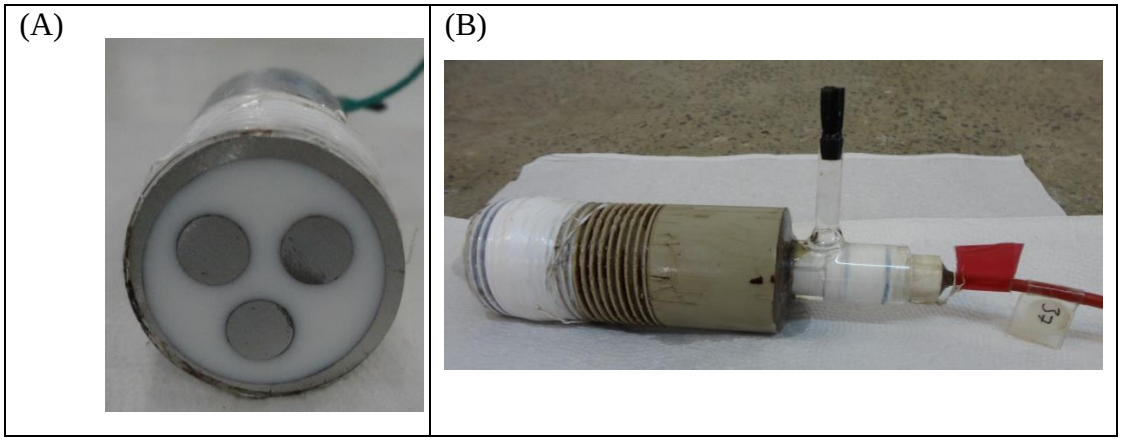


Figura 16: Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos no loop (A) e eletrodo de referência (B).

Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado embutido em tudo de vidro preenchido com solução de KCl saturado, para evitar sua contaminação e, em contato com a solução de teste através de um tubo capilar preenchido com amianto (Figura 16B). O eletrodo foi posicionado no circuito do loop em frente aos eletrodos de trabalho como mostrado na Figura 17 A e os corpos de prova para ensaios eletroquímicos ao longo do circuito (Figura 17B).

(A)

(B)

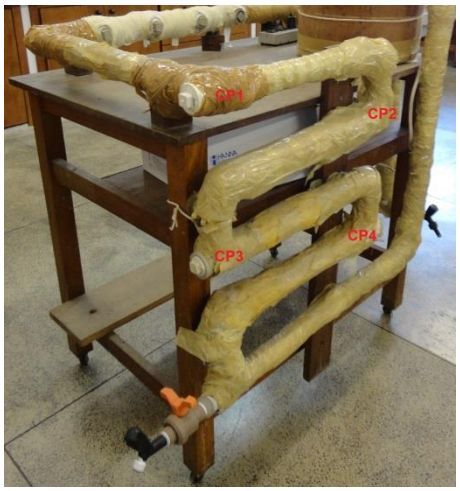


Figura 17: Esquema de montagem dos eletrodos para ensaios eletroquímicos (A) e perda de massa (B) no Loop.

3.1.3 – Materiais para ensaio no Loop HPHT

Nos ensaios com sistema de circuito fechado com pressão e temperatura elevadas (HPHT, High pressure and high temperature) foi utilizado o sistema mostrado na Figura 18, construído em liga hastelloy com volume máximo de 23 L e vazão de 15 L/min. Todo o sistema é revestido com lã de rocha e aço inox para evitar a perda de calor para o ambiente.

Figura 18: Loop HPHT.

Neste sistema foram realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos. Nos ensaios de perda de massa foram utilizados anéis de aço carbono com diâmetro externo de 6 mm e interno 0,3 mm fixados em suporte de PEEK, poli(éter-éter-cetona) e inseridos na autoclave como mostrado na Figura 19. Nos ensaios eletroquímicos foram utilizados corpos de prova similares aos apresentados para o loop sob pressão atmosférica. Foram dispostos 3 conjuntos de eletrodos ao longo da linha, sendo em cada grupo um eletrodo utilizado como eletrodo de trabalho e os outros dois como eletrodos de referência e contra-eletrodo.

Figura 19: Corpos de prova para ensaios de perda de massa no Loop HPHT.

3.1.4 - Materiais para ensaios com eletrodo disco rotatório

Nos ensaios com eletrodo disco rotatório (EDR) foram realizadas apenas medidas eletroquímicas utilizando como eletrodo de trabalho cilindros de aço de 1 cm de diâmetro e 5 cm de altura embutidos em resina epóxi de modo que apenas a superfície do disco fosse exposta ao meio corrosivo.

3.1.5 – Microbalança de cristal de quartzo (MCQ)

Os ensaios com MCQ foram realizados utilizando o módulo de MCQ AUTOLAB com sensor cristal de quartzo recoberto em ouro acoplado ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N. A configuração experimental do sistema está ilustrada na Figura 20.

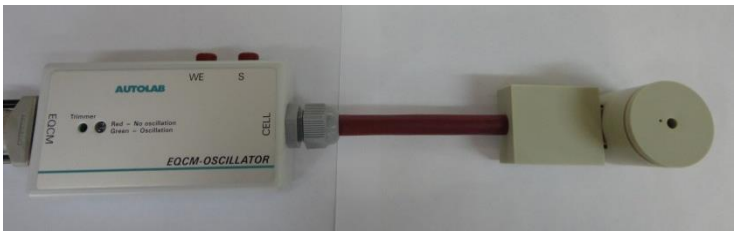
(A)	(B)
	

Figura 20: (A) Cristal de quartzo e (B) Célula acoplada a oscilador.

3.2 - Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes adquiridos de fonte comercial (VETEC) e utilizados sem purificação prévia para preparo da solução de água produzida sintética:

- Cloreto de sódio (NaCl)
- Cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2.2H_2O$)
- Cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2.6H_2O$)
- Cloreto de potássio (KCl)
- Cloreto de bário dihidratado ($BaCl_2.2H_2O$)
- Cloreto de estrôncio hexahidratado ($SrCl_2.6H_2O$)
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$)
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4)

3.3 - Soluções

As soluções utilizadas, caracterizadas como água produzida sintética, cujas composições são apresentadas na Tabela 2, foram preparadas pela dissolução dos diversos sais em água destilada. Para minimizar a precipitação de sais devido à variação de solubilidade, estes foram dissolvidos em pequena quantidade de água destilada e depois adicionados ao balão volumétrico da solução final na seguinte ordem $SrCl_2.6H_2O$, KCl, $CaCl_2.2H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, NaCl, $NaHCO_3$ e Na_2SO_4.

Tabela 2: Composição das soluções de água produzida sintética.

Composição	Concentração (mg L^{-1})	
	W_0	W_1
Na^+	89435	72209
K^+	3955	1733
Mg^{++}	1184	757
Ca^{++}	14485	2350
Ba^{++}	22	20
Sr^{++}	1509	380
Cl^-	171400	115000
SO_4^{2-}	340	62
HCO_3^-	386	1232
CH_3COOH	-	227

A utilização de duas soluções simulando água produzida com diferentes salinidades objetivou a avaliação do efeito da concentração dos íons sobre o processo de corrosão e inibição em especial os íons cloreto, cálcio e bicarbonato. A solução W1 quando comparada a solução W0 apresenta menor teor de íons cloreto, teor 6 vezes menor de íons cálcio e maior pH. Assim, estima-se a avaliação do potencial corrosivo e incrustante destas soluções ao aço carbono e seu efeito sobre as substâncias orgânicas como inibidores de corrosão.

Nos ensaios em bancada, loop a pressão atmosférica e HPHT e EDR foi utilizada a solução W0 saturada com CO_2. A solução W1, também saturada com CO_2, foi utilizada nos ensaios em bancada para a avaliação de diferença de corrosividade, como mencionado anteriormente. Além disso, ambas as soluções foram analisadas na MCQ na ausência e presença de íons HCO_3^-, porém sem a adição de CO_2, em virtude da interferência gerada no ensaio. Em virtude disto, como as soluções apresentaram pH ligeiramente maior que as soluções utilizadas nos demais ensaios, estas foram também utilizadas nos ensaios de perda de massa em bancada para avaliação das taxas de corrosão.

3.4 – Inibidores de corrosão

Foram avaliadas como inibidores de corrosão as seguintes substâncias:

- N,N’ - Dimetil-tiouréia (DMTU)– adquirida de fonte comercial e utilizada sem purificação prévia;
- Derivados da isatina– Foram utilizadas 6 substâncias sintetizadas e cedidas pelo Laboratório PILAB do Instituto de Química da UFRJ.

(1) N-morfolina-isatina (MI)
(2) N-metil-piperazina-isatina (MPI)
(3) Isatina-3-tiossemicarbazona (IT)
(4) N-morfolina-isatina-3-tiossemicarbazona (MIT)
(5) Isatina-3-semicarbazona (IS)
(6) N-morfolina-isatina-3-semicarbazona (MIS)

A fórmula estrutural destas substâncias está ilustrada nas Figuras 21 e 22.

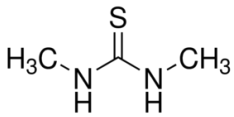


Figura 21: Fórmula estrutural DMTU.

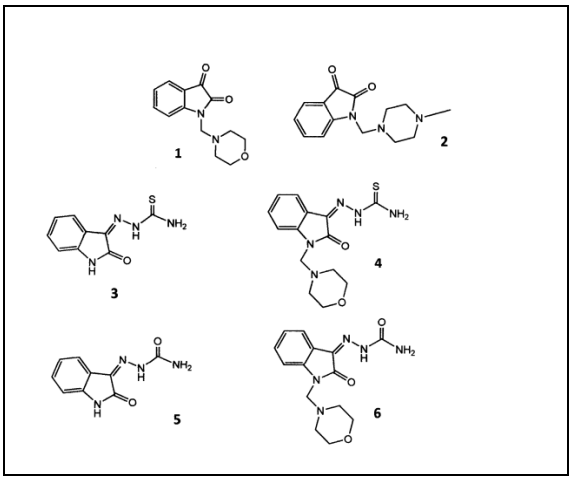


Figura 22: Fórmula estrutural dos derivados da isatina.

As soluções de DMTU foram solubilizadas diretamente na solução teste. Os demais inibidores foram solubilizados em etanol absoluto com auxílio do banho de ultrassom e esta mistura adicionada à solução teste com um teor final de 2% etanol/agua produzida simulada saturada com CO_2.

3.5 – Metodologia

Para a avaliação da corrosão do aço carbono em ambiente de elevada salinidade e presença de CO_2, bem como o efeito de diversas substâncias orgânicas como inibidores de corrosão, foram realizados ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas em sistema estático (bancada), em fluxo (loop atmosférico e HPHT) e por EDR.

No sistema estático (em bancada) foram realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos a temperatura ambiente na ausência de inibidores (ensaio em branco) e na presença das substâncias orgânicas. Estes ensaios foram utilizados para seleção dos inibidores a serem avaliados no sistema em fluxo. Foram consideradas adequadas as substâncias que apresentaram taxa de corrosão de até 0,1 mm/ ano. A escolha deste parâmetro foi baseada na norma NACE-RP-07-75 e citada por GENTIL (2012) que estabelece uma classificação para a corrosão uniforme em função da perda de espessura do material em ambiente de produção de óleo e gás, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação da corrosividade segundo a norma NACE-RP-07-75.

Taxa de Corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,24	Severa

Nos ensaios em bancada e em fluxo no Loop foram realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos e apenas ensaios eletroquímicos no EDR.

3.5.1 - Ensaio em bancada

Nos ensaios em bancada (ensaios estáticos) foram utilizadas as soluções de água produzida simulada W0 e W1 saturadas com CO_2 com injeção por 1 hora antes da realização dos ensaios e continuada durante toda a realização dos ensaios.

3.5.1.1 – Perda de massa

As medidas de perda de massa foram realizadas segundo a norma ASTM G31-72. Os corpos de prova foram polidos com jato de areia. Em seguida, estes foram limpos com etanol em banho de ultrassom por 10 minutos e secos com jato de ar quente. Após a medida exata da área, a massa inicial foi determinada em balança analítica, com precisão de 1 mg.

A massa final foi obtida após ter submetido o corpo de prova por 24 h na ausência e presença dos diferentes inibidores. Ao final de cada ensaio**,** os corpos de prova foram lavados com água, decapados por 35 segundos em solução de Clark, conforme a norma ASTM G31-72, limpos com etanol em banho de ultrassom por 10 minutos e em seguida secos com jatos de ar quente e novamente pesados. Para cada condição de ensaio foram utilizados três corpos de prova sendo o cálculo de perda de massa a média aritmética dos valores de perda de massa dos três corpos de prova.

A taxa de corrosão foi expressa em função da perda de espessura do material na unidade de milímetros por ano (mm/ano) segundo a Equação 25.

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / A \cdot t \cdot d \qquad (25)$$

onde K representa uma constante ($8{,}76 \times 10^4$ para mm/ano), W a perda de massa em g, A a área exposta em cm^2, t o tempo de exposição em horas, e d a massa específica do material em g/cm^3.

Os cálculos das eficiências de inibição (EI %) a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa foram obtidos através da Equação 26.

$$EI(\%) = \frac{TC_0 - TC}{TC_0} x100 \quad (26)$$

onde TC_0 é a taxa de corrosão do ensaio em branco (mm/ano) e TC a taxa de corrosão na presença do inibidor (mm/ano).

3.5.1.2 – Ensaios eletroquímicos

Para o estudo do comportamento do aço carbono na ausência e presença dos diferentes inibidores foram realizadas medidas eletroquímicas como medidas de potencial de circuito aberto, levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica e medidas de impedância eletroquímica.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o aço carbono utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. As medidas foram realizadas com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302 em seus módulos GPES (para a determinação do ECA e curvas de polarização) e FRA (para as análises da impedância eletroquímica).

Antes da realização dos ensaios, os eletrodos de trabalho foram lixados numa politriz com lixa de diferentes granulometrias (320, 400, 500 e 600), limpos com etanol e secos com jato de ar quente. Finalmente, para minimizar a formação de frestas aplicava-se esmalte na interface metal/resina de embutimento.

O potencial de circuito aberto (ECA) do eletrodo de trabalho imerso na solução de eletrólito foi monitorado por pelo menos 1 h até que o mesmo se estabilizasse. Na sequência, medidas de impedância neste potencial e curvas de polarização anódica ou catódica foram realizadas.

As medidas de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no ECA na faixa de frequência de 10 kHz a 2 mHz com uma amplitude de perturbação igual a 10mV.

A eficiência de inibição (EI %) foi calculada segundo a Equação 27 a partir dos da resistência de transferência de carga, como o diâmetro do primeiro arco capacitivo (Rt) obtido nos diagramas de Nyquist.

$$EI(\%) = \frac{R_t - R_{t0}}{R_t} \times 100 \quad (27)$$

Onde R*t* e R_{t0} são as resistências de transferência de carga do aço carbono na presença e ausência das substâncias inibidoras, respectivamente.

As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura de 20 mV min^{-1} a partir do potencial de circuito aberto até 300 mV de sobretensão anódica e catódica.

Todos os experimentos eletroquímicos foram repetidos ao menos duas vezes para garantir a reprodutibilidade.

3.5.2 – Ensaios em fluxo

3.5.2.1 - Ensaio no sistema de circuito fechado (Loop)

Nos ensaios realizados no sistema de circuito fechado foram realizados ensaios gravimétricos e eletroquímicos para monitorar a influência do fluxo na corrosão do aço no meio salino de água produzida sintética W0.

Os corpos de prova tanto para os ensaios de perda de massa como os eletroquímicos foram preparados de maneira similar ao descrito no item de ensaios estáticos (Seção 3.5.1). Após a montagem dos eletrodos e corpos de prova para ensaios de perda de massa a solução foi transferida ao loop na cuba e então iniciados a injeção de CO_2 e aquecimento a temperatura de 80 ºC. O tempo total de análise foi de 24 horas. Tempos maiores não foram utilizados em virtude do entupimento do injetor de CO_2 devido à cristalização dos sais da solução favorecida pelo aumento da temperatura.

3.5.2.2 – Ensaios no Loop HPHT

Nestes ensaios foram também realizados ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas com preparação dos corpos de prova de maneira similar ao previamente descrito. A diferença neste ensaio foi a transferência de solução, previamente saturada com CO_2 por 18 horas com teor de O_2 dissolvido final de 30 ppb, por diferença de pressão entre o sistema (loop) e a cuba de solução. Após a realização de vácuo no sistema a solução teste foi transferida e pressurizada com N_2 a 10 bar e então aquecido a

temperatura final de 80 ºC. O tempo total de imersão foi de 72 horas com realização de ensaios eletroquímicos a cada 24 horas.

3.5.2.3 - Ensaios com eletrodo disco rotatório

Foram realizados ensaios eletroquímicos como determinação do potencial de circuito aberto, EIS e curvas de polarização utilizando um sistema de eletrodo disco rotatório EG&G PARC modelo 616 com velocidades de rotação de 100 a 1000 rpm. Os eletrodos de trabalho com diâmetro de disco de 1 cm foram lixados antes da realização dos ensaios com auxilio de uma politriz com lixas de diferentes granulometrias (320, 400, 500 e 600), limpos com etanol e secos com jato de ar quente. O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho imerso na solução de eletrólito foi monitorado por 2 h até que o mesmo se estabilizasse. Na sequência, medidas de impedância neste potencial foram realizadas utilizando o equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 com módulo NOVA 1.9. As análises foram iniciadas imediatamente após a imersão do eletrodo na água produzida simulada W0 previamente saturada com CO_2 por 1 hora antes da realização dos ensaios e com injeção continua para garantir a saturação durante todo o ensaio. Nos ensaios realizados na ausência de HCO_3^- e CO_2, o pH das soluções foi ajustado até pH 4,7 com a adição de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} e o sistema aberto mantido com injeção continua de N_2.

3.5.3 - Microbalança de cristal de quartzo (MCQ)

Para a avaliação da deposição de carbonatos das soluções de diferentes salinidade e pH, soluções W0 e W1, foram adicionados 2,7 mL de cada solução de água produzida simulada recém preparada, à temperatura ambiente e pressão atmosférica em sistema estático. O tempo total de ensaio foi de 24 h com início imediatamente após o preparo e adição da solução na célula.

O desvio na frequência de ressonância do cristal de quartzo foi associado à variação de massa de acordo com a equação de Sauerbrey (Equação 24), já descrita no item 2.4.1 (VARELA *et al*., 2000).

As soluções avaliadas neste ensaio não foram saturadas com CO_2 devido à interferência nos ensaios geradas pelo CO_2 dissolvido que eventualmente formava bolhas sobre o disco de cristal de quartzo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Ensaios em bancada

Os ensaios em bancada (sistema estático) foram realizados para avaliação inicial da corrosividade da solução de água produzida simulada W0 e para a seleção dos inibidores e suas concentrações para serem avaliadas no sistema em fluxo.

4.1.1 – Perda de Massa

Antes da realização dos ensaios, o pH das soluções salinas saturadas com CO_2 foram medidos após 1 hora de injeção de gás em célula aberta e adição das substâncias avaliadas como inibidores de corrosão. Os valores apresentados na Tabela 3 mostraram que a adição das substâncias orgânicas DMTU, isatinas e seus derivados não altera o valor de pH, que permaneceu na faixa de 4,6 a 4,8. A manutenção do pH na presença de aditivos é importante uma vez que seu aumento poderia ocasionar a precipitação de sais de carbonato, principalmente $CaCO_3$ devido ao elevado teor de íons cálcio na solução de água produzida em estudo (KETRANE, 2009). A formação de incrustação deve ser evitada em virtude dos problemas gerados como interferência no escoamento nos dutos e ocorrência de corrosão localizada nos locais de formação não uniforme.

Os ensaios de perda de massa estáticos em bancada permitiram a seleção das substâncias e as concentrações adequadas a serem avaliadas em sistema em fluxo. As taxas de corrosão obtidas para o aço carbono após 24 h de imersão na solução de água produzida simulada W0 na ausência e presença das substâncias DMTU e derivados da isatina são apresentados na Tabela 4. Os dados estão subdivididos em dois grupos que diferem pela utilização de co-solvente nas soluções contendo os derivados da isatina. A utilização de co-solvente (etanol) foi necessária devido à baixa solubilidade destes compostos no meio aquoso e sua concentração de 2% determinada empiricamente. As soluções contendo DMTU pertencem ao grupo I e as soluções com derivados da isatina ao grupo II com adição de co-solvente.

Tabela 4: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em água produzida simulada W0 na ausência e presença de DMTU e derivados da isatina.

Solução W0	Inibidor	Concentração (ppm)	pH	Taxa de corrosão (mm/ano)	EI (%)
Sem co-solvente	Branco	0	4,78	0,3449	*
	DMTU	1	4,74	0,1466	57
		5	4,7	0,1890	45
		10	4,64	0,1258	64
		30	4,63	0,1580	59
		100	4,64	0,1128	67
		200	4,79	0,1401	59
		700	4,85	0,1217	65
com co-solvente	Branco	0	4,79	0,2075	*
	MI	30	4,78	0,2640	-27
		10	4,75	0,2171	-5
	MPI	10	4,9	0,2425	-17
	IT	10	4,91	0,2254	-9
	MIT	4	4,75	0,1178	43
	IS	10	4,82	0,2113	-2
	MIS	10	4,79	0,2162	-4

Os valores das TC e EI calculados podem ser também observados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Na Figura 23 é possível observar que a adição da substância DMTU reduz a taxa de corrosão do aço carbono em relação ao branco em todas as concentrações avaliadas. Apenas na concentração de 100 ppm o aço carbono apresentou perda de espessura próxima ao parâmetro de seleção de 0,1 mm/ano. No entanto, levando em consideração o desvio padrão destes ensaios, de 0,02 mm/ano, outras concentrações poderiam ser também consideradas satisfatórias. As EI calculadas a partir destes valores podem ser vistas na Figura 24, onde se observa que todas as concentrações de DMTU avaliadas apresentaram efeito inibidor da corrosão do aço carbono com EI na faixa de 45 a 67%.

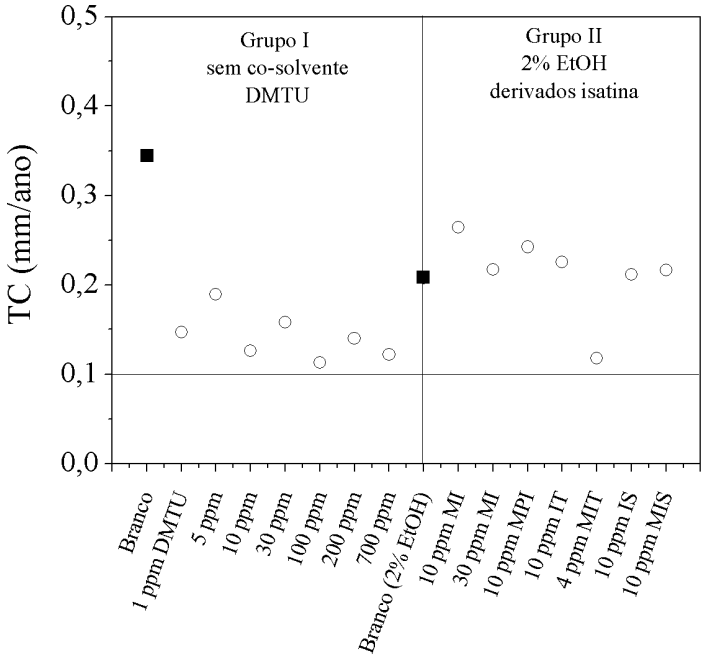


Figura 23: Taxas de corrosão (TC, mm/ano) do aço carbono em água produzida W0 saturada com CO_2 na ausência e presença de DMTU (Grupo I) e derivados da isatina (Grupo II).

Em relação ao grupo II, as taxas de corrosão obtidas com a adição das substâncias derivadas da isatina podem também ser vistas na Figura 23. Apenas a adição da substância MIT proporcionou redução das taxas de corrosão em relação ao branco. A taxa de corrosão obtida de 0,1178 mm/ano pode ser enquadrada no parâmetro de adequação para a corrosão uniforme neste meio. Além disso, foi observado que a adição dos demais compostos ocasionou um aumento das taxas de corrosão em relação ao branco e, por isso, valores de EI negativos, como pode ser observado na Figura 24. Estes resultados sugerem que a presença destes compostos podem alterar as condições da interface e favorecer a dissolução ativa do metal.

Importante destacar também que a adição do co-solvente etanol com teor de 2% proporcionou uma redução das taxas de corrosão em relação ao ensaio realizado sem a adição de co-solvente, com taxas de corrosão de 0,3449 para 0,2075 mm/ano.

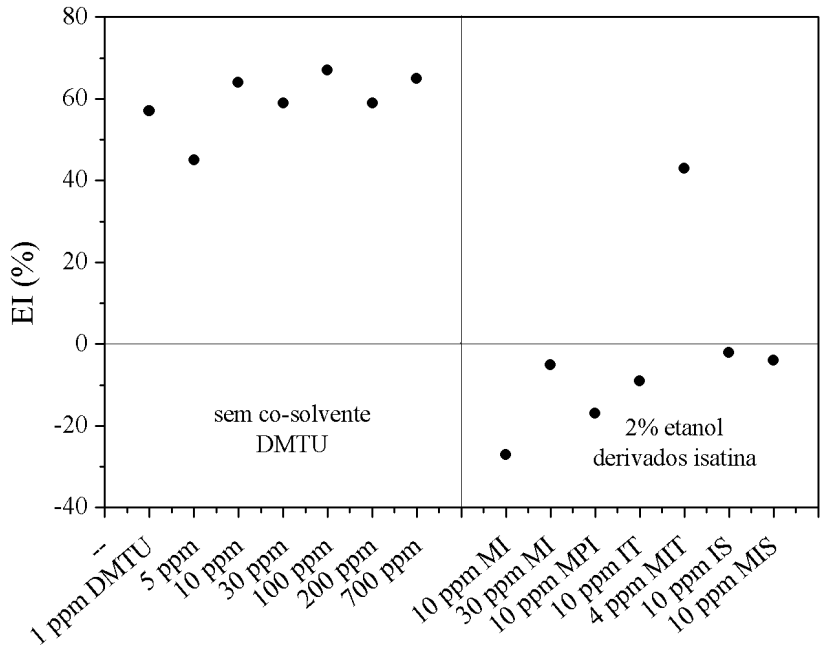


Figura 24: Eficiência de inibição da corrosão do aço carbono em água produzida W0 saturada com CO_2 na ausência e presença de DMTU (Grupo I) e derivados da isatina (Grupo II).

4.1.2 – Ensaios eletroquímicos

Os ensaios de EIS e curvas de polarização anódica e catódica permitiram avaliar o comportamento eletroquímico do aço carbono na ausência e presença das diferentes substâncias orgânicas em solução de água produzida W0.

Foram realizados ensaios com os compostos DMTU nas concentrações de 1 e 100 ppm, a concentração mais baixa e a que apresentou melhor eficiência de inibição obtida nos ensaios de perda de massa. Em relação aos derivados da isatina foram avaliados apenas os compostos MIT e MI por terem apresentado efeitos distintos nos ensaios de perda de massa, o primeiro por apresentar a melhor EI dentre todos os compostos deste grupo e o segundo por ter apresentado maior taxa de corrosão em relação ao branco. Importante destacar que estas duas substâncias diferem em suas estruturas químicas pela adição de um grupo tiosemicarbazida a uma molécula do MI formando o MIT e, que esta diferença pode ser responsável pelo comportamento observado.

Os diagramas de impedância obtidos no ECA na ausência de inibidores (ensaio em branco) são apresentados nas Figuras 25A como diagrama de Nyquist e 25B como diagrama Bode.

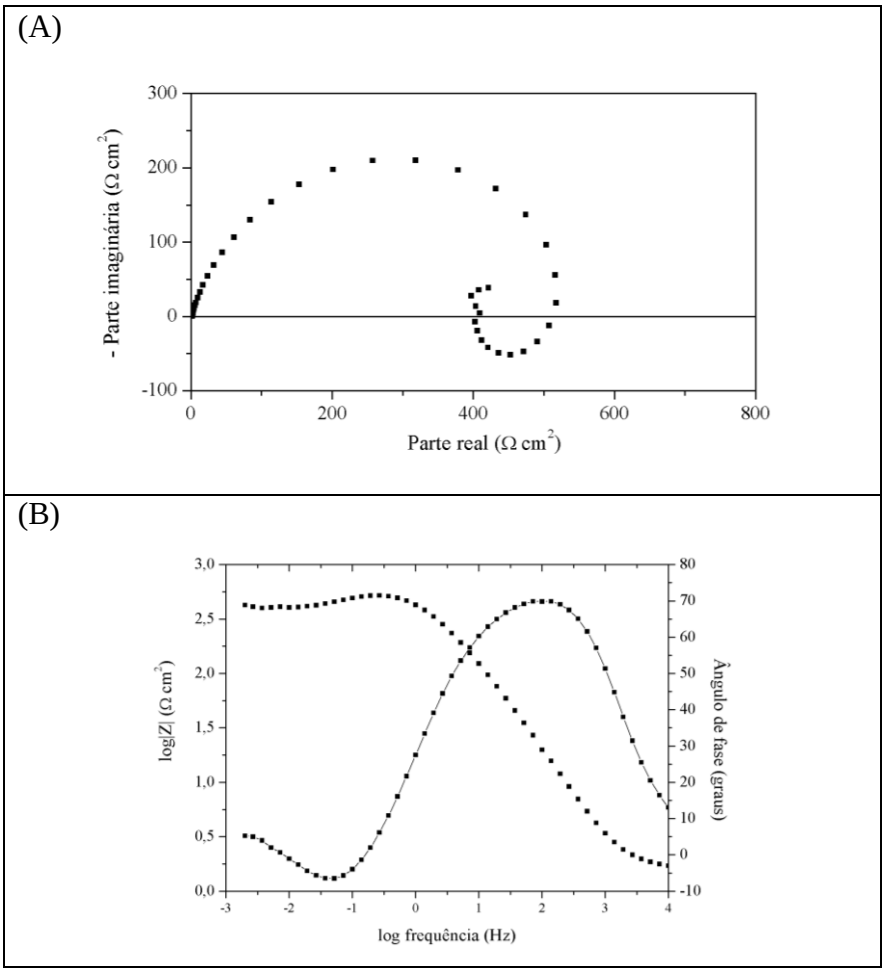


Figura 25: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA imerso em água produzida W0 saturada com CO_2.

É possível observar que o diagrama de Nyquist (Figura de 25A) é composto de dois arcos achatados, e que podem ser atribuídos a duas constantes de tempo, um arco capacitivo na região de alta frequência e um indutivo na região de baixa frequência, e que também podem ser visualizados na representação de Bode como um pico e um vale no diagrama de Ângulo de fase em função da frequência e, como duas inclinações no diagrama de log |Z| em função da frequência.

O arco capacitivo na região de alta frequência pode ser associado aos processos de capacitância da dupla camada elétrica e de transferência de carga enquanto que o

arco indutivo pode ser atribuído a processo de transferência de carga envolvendo um intermediário adsorvido no processo de dissolução (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). Diversos autores observaram comportamento semelhante em estudos envolvendo a corrosão do aço carbono em ambiente salino de baixa salinidade contendo CO_2 (ZHANG e CHENG, 2009, FARELAS e RAMIREZ, 2010). O mecanismo, proposto por BOCKRIS (1961), e corroborado por diversos autores, pode ser relacionado ao comportamento observado neste estudo. Como citado na seção 2.3.2, e representado nas reações 16-18 mostradas abaixo, o aço neste ambiente sofre um processo de dissolução ativa através de um mecanismo consecutivo com um intermediário adsorvido.

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeOH_{ads} + H^+ + e^-$$
$$FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^-$$
$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$$

Com a adição dos compostos orgânicos o comportamento observado é distinto daquele obtido no ensaio em branco. Nos diagramas de impedância obtidos na presença de DMTU nas concentrações de 1 e 100 ppm, e mostrados nas Figuras 26 A e B, observou-se apenas 1 arco capacitivo em toda a faixa de frequência avaliada no diagrama de Nyquist (Figura 26 A) e apenas 1 pico no diagrama de Bode de ângulo de fase em função da frequência (Figura 26 B). Além disso, pode ser visto que a adição do composto provocou um aumento da Rt, observado pelo aumento do diâmetro do arco capacitivo e um aumento do módulo de impedância, |Z|, no diagrama de Bode, indicando a redução do processo de corrosão.

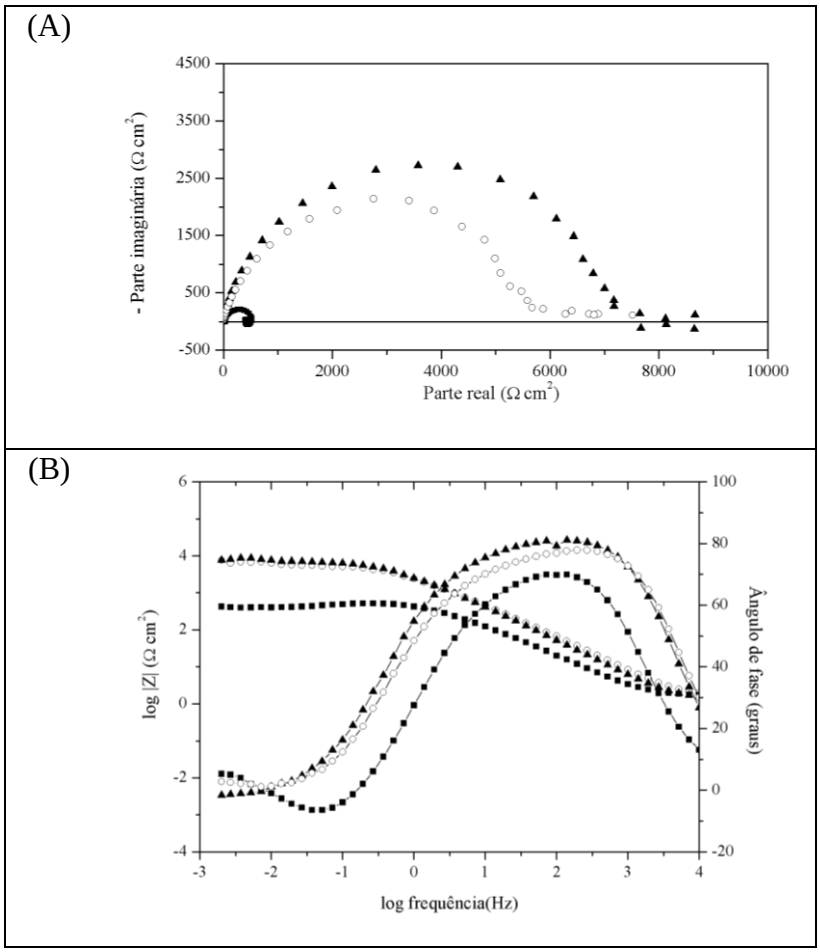


Figura 26: Diagrama de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W0 na ausência (■) e presença de 1 ppm (o) e 100 ppm (▲) de DMTU.

Para o grupo dos compostos derivados da isatina, os comportamentos observados para as substâncias MI e MIT foram distintos. Como pode ser observado nos diagramas de impedância nas Figuras 27 A e B, o diagrama de Nyquist obtido na presença do composto MI é similar ao observado para o ensaio em branco, um arco capacitivo na região de alta frequência e um indutivo na região de baixa frequência. Entretanto, na presença do composto MIT observou-se apenas um arco capacitivo em toda a faixa de frequência avaliada. Além disso, observou-se um aumento da Rt com a adição do inibidor, ao contrário do MI, cujo valor de Rt foi menor do que aquele obtido para o ensaio em branco, corroborando os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos.

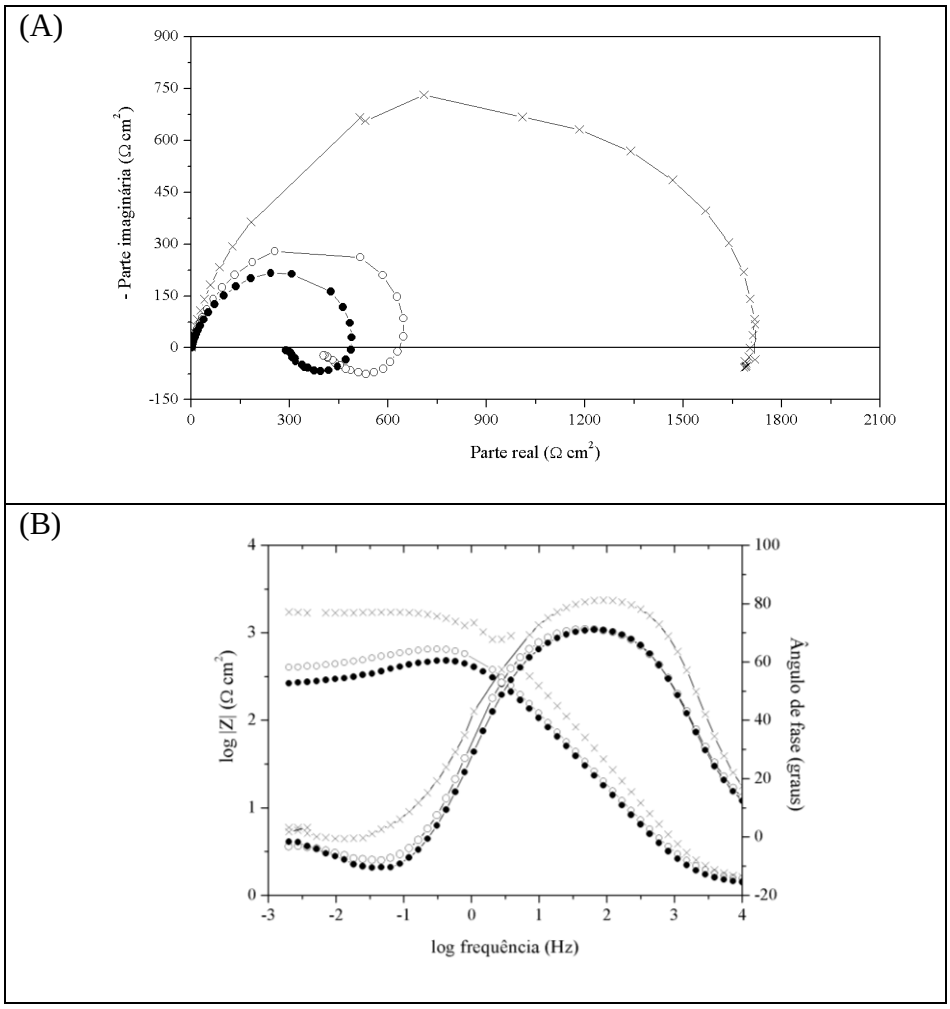


Figura 27: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W0 na ausência (○) e presença dos derivados da isatina, 30 ppm de MI (●) e 4 ppm de MIT (x).

As Figuras 28 A e B mostram as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença dos compostos DMTU e derivados da isatina MI e MIT. Observa-se que com a adição de DMTU houve uma redução das densidades de corrente anódica e catódica, porém com uma redução mais acentuada no ramo anódico na presença de 100 ppm do inibidor. Além disso, observa-se que não houve variação significativa do Ecorr com a adição dos compostos quando comparado aos ensaios em branco.

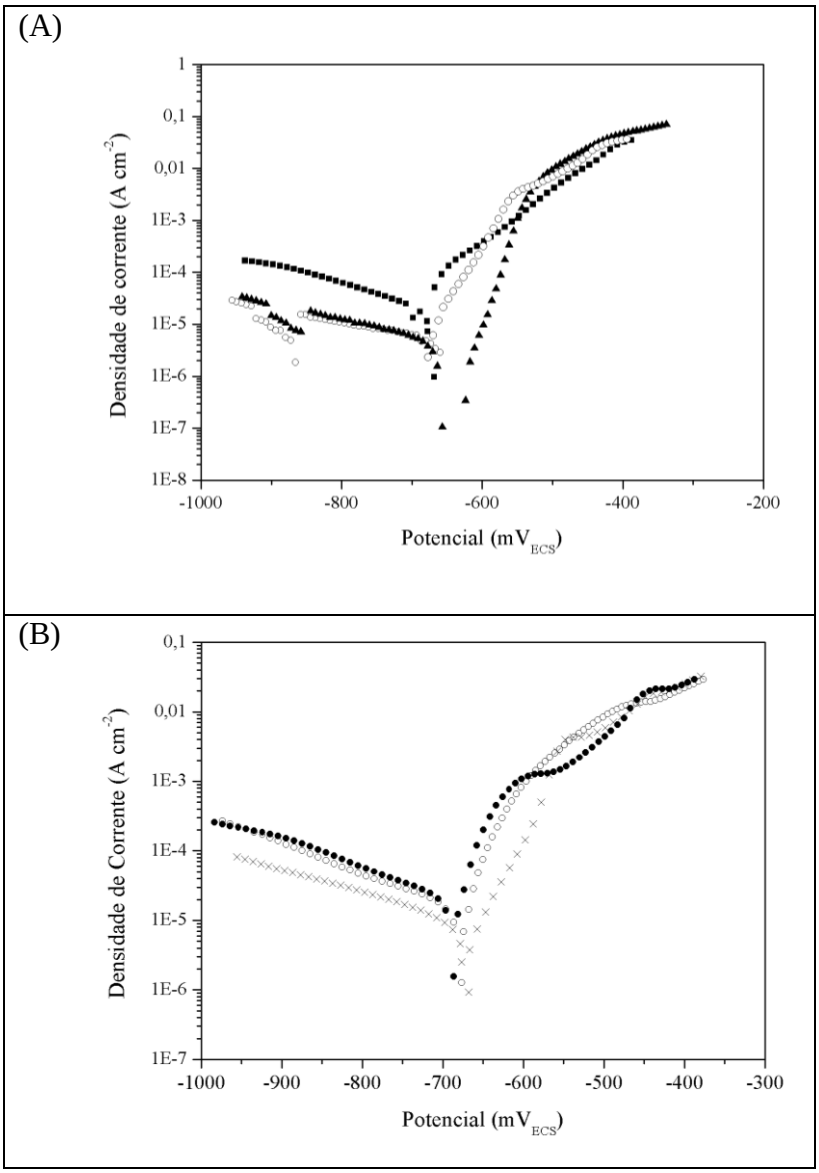


Figura 28: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de água produzida W0 na ausência e presença de DMTU (A) - branco (■), 1 (○) e 100 ppm (▲) de DMTU e derivados isatina (B) – Branco (○), 30 ppm de MI (●) e 4 ppm de MIT (x).

Na presença dos compostos derivados da isatina MI e MIT, observou-se que não houve alteração nos valores de Ecorr e que apenas a adição do MIT reduziu as densidades de correntes anódica e catódica. As densidades de corrente observadas na presença dos compostos MI são ligeiramente maiores que aquelas obtidas para o ensaio em branco, o que confirma os resultados de EIS e gravimétricos, e que mostraram aumento do processo de corrosão na presença deste composto.

A redução das densidades de corrente anódica e catódica sem alteração do Ecorr observado para os inibidores DMTU e MIT pode ser associado à adsorção das moléculas orgânicas na interface, retardando o processo de dissolução metálica e processo catódico, e consequentemente reduzindo as taxas de corrosão (CAO, 1996).

Os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida simulada W0 na ausência e presença dos compostos DMTU e derivados da isatina são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida W0 na ausência e presença de 1 e 100 ppm de DMTU, 30 ppm de MI e 4 ppm de MIT.

Soluções	Concentração (ppm)	Ecorr (mV_{ECS})	Rt ($\Omega\ cm^2$)	f_{max}(Hz)	C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	EI(%)
Branco	0	663	518	1,93	159	*
DMTU	1	687	5707	0,51	55	91
	100	641	7459	0,37	58	93
Branco + 2% EtOH	0	676	629	2,036	124	*
MI	30	682	487	2,036	160	-29
MIT	4	690	1708	2,036	46	63

Nesta tabela pode-se observar os valores de Rt e Cdl, além dos valores de EI, calculados a partir dos valores de Rt obtidos nos diagramas de impedância. O aumento dos valores de Rt e a diminuição dos valores de Cdl mostram que os compostos DMTU e MIT atuam como inibidores da corrosão do aço no ambiente de elevada salinidade em sistema estático e à temperatura ambiente. Neste caso, a adição de 1 e 100 ppm de DMTU promoveu EI de 91 e 93 % , respectivamente. Na presença de 4 ppm de MIT a EI calculada foi de 63 %.A adição do composto MI provocou um aumento da taxa corrosão demonstrada pela diminuição do valor de Rt em relação ao branco e, portanto, EI com valor negativo de -29 %.

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos nos ensaios de perda de massa. Além disso, os valores de EI obtidos através dos parâmetros eletroquímicos são

maiores do que aqueles obtidos nos ensaios de perda de massa, o que pode ser associado ao tratamento da superfície dos corpos de prova. Como mostrado por PEREIRA *et al.* (2012), diferenças no procedimento de preparo da superfície pode influenciar significativamente os valores de EI. Apesar disto, os valores ora obtidos apresentam a mesma tendência.

4.1.3 - Observação da superfície

Foram realizadas análises por MEV das superfícies do aço carbono expostas por 24 h à solução simulada W0 na ausência e presença dos compostos DMTU, MI e MIT nas mesmas concentrações utilizadas nos ensaios eletroquímicos 100, 30 e 4 ppm respectivamente.

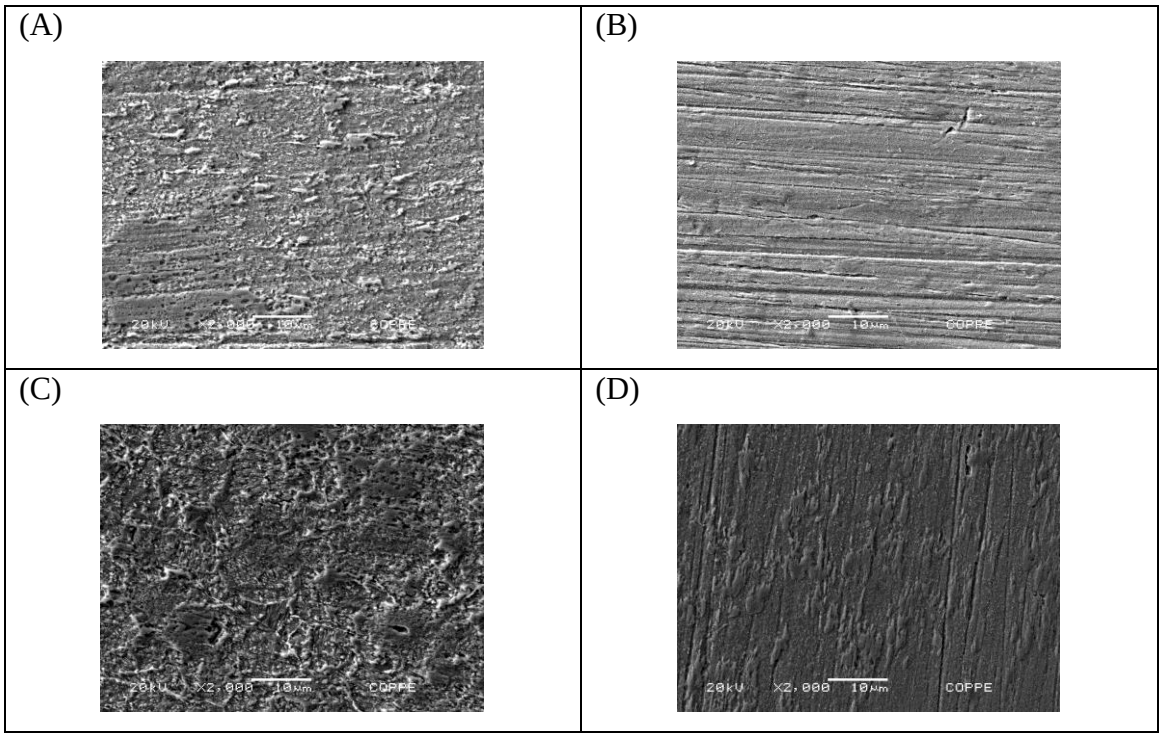


Figura 29: Micrografias obtidas no MEV (x2000): (A) superfície após imersão na solução W0 por 24h, (B) com a adição de 100 ppm de DMTU, (C) 30 ppm de MI e (D) 4 ppm de MIT.

As imagens obtidas no MEV após 24h de imersão estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa e eletroquímicos e mostram que

apenas com a adição compostos DMTU e MIT, Figuras 29 B e D, as superfícies estão menos atacadas, sendo possível observar as linhas de polimento, quando comparadas à superfície obtida no ensaio em branco (Figura 29 A) e que mostra a corrosão uniforme do material. Na presença do composto MI a superfície observada na Figura 29 C mostra a corrosão uniforme do material de forma similar à observada no ensaio em branco.

4.2 - Ensaios no loop atmosférico

Os ensaios no sistema de circuito fechado Loop, designado como Loop atmosférico por ser um sistema aberto à pressão atmosférica, permitiram avaliar a influência na mudança de regime de escoamento na corrosão do aço carbono em ambiente de água produzida de elevada salinidade. Neste sentido, a mudança de condição de fluxo de sistema estático (em bancada) para fluxo turbulento, produzido no loop, associado ao aumento da temperatura para 80 ºC e seu efeito sobre as taxas de corrosão e inibição pela adição de compostos orgânicos será avaliada por ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas através de diagramas de impedância e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica.

4.2.1 – Ensaios de perda de massa

Os ensaios realizados no sistema de circuito fechado a pressão atmosférica e a 80 ºC permitiram avaliar o efeito conjunto do fluxo e da temperatura sobre as taxas de corrosão do aço carbono em água produzida simulada W0 na ausência e presença de DMTU, substância que apresentou maiores valores de EI nos ensaios estáticos (bancada).

Os valores obtidos para as taxas de corrosão do aço carbono na ausência e presença de DMTU nas concentrações de 5, 10, 30, 200 e 700 ppm após 24 h de ensaio são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono em água produzida W0 na ausência e presença de 5, 10, 30, 200 e 700 ppm de DMTU no loop atmosférico.

Concentração (ppm)	TC (mm/ano)	EI (%)
0	0,408	*
5	0,173	58
10	0,239	41
30	0,461	-13
200	0,678	-66
700	2,000	-390

Pode-se observar que a taxa de corrosão do ensaio em branco é maior que a obtida no ensaio estático, 0,408 e 0,34 mm/ano, respectivamente. Além disso, as taxas de corrosão obtidas na presença do composto DMTU apresentaram comportamento distinto daqueles obtidos para os ensaios em bancada à temperatura ambiente. Enquanto que nos ensaios em bancada todas as concentrações de DMTU apresentaram efeito inibidor da corrosão, no ensaio em fluxo apenas nas concentrações de 5 e 10 ppm houve inibição da corrosão do aço carbono com EI máxima de 58%. Nas demais concentrações estudadas houve aumento significativo das taxas de corrosão e, por conseguinte, valores negativos de EI.

Assim, o comportamento observado para a corrosão do aço carbono em água produzida simulada sob fluxo pode ser relacionado aos efeitos hidrodinâmicos do sistema cujo transporte de espécies para e/ou da interface seja influenciado pelo fluxo. Neste sentido, o aumento da taxa de corrosão do ensaio em branco quando comparado ao ensaio de bancada seria evidenciado pelo favorecimento das reações devido ao transporte de massa e difusão de espécies eletroativas para e/ou da interface associado ao aumento da temperatura cujo aumento acelera as reações químicas e eletroquímicas bem como o transporte de íons. Além disso, a tensão de cisalhamento pode alterar a formação de produtos de corrosão e incrustação além da permanência das moléculas de inibidor na interface.

O comportamento anômalo de certos grupos de compostos orgânicos que podem atuar tanto como inibidores como estimuladores do processo de dissolução em intervalos definidos de concentração é citado na literatura. QUARTARONE *et al*.

(2003), por exemplo, observaram a estimulação da corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico com obtenção de eficiência de inibição negativos devido a formação de um complexo entre o inibidor e o metal apenas em baixas concentrações deste devido a menor constante de equilíbrio favorecendo uma etapa do mecanismo de dissolução. FRIGNANI *et al*. (1975) cita que a estimulação pode ser causada por produtos de decomposição das moléculas do inibidor, através de caminhos preferenciais de reação eletroquímica e/ou participação do inibidor no processo de dissolução.

Assim, o aumento das taxas de corrosão na presença de DMTU a partir da concentração de 30 ppm pode estar relacionado a processos associados a compostos derivados da tiouréia e citados na literatura como o aumento da evolução da reação catódica devido à formação de H_2S como citado por FRIGNANI *et al.* (1975) e PILLAI e NARAYAN (1978) e/ou a participação de espécies protonadas da tiouréia e derivados como catalisadores do processo eletroquímico como citado por PILLAI e NARAYAN (1983) e AWAD (2004).

No primeiro efeito, a tiouréia e derivados podem sofrer processo de decomposição por redução com geração de H_2S segundo a reação (28):

$$(NH_2)_2C = S + 6H^+ + 2HCl \rightarrow NH_4Cl + CH_3NH_3Cl + H_2S \qquad (28)$$

Já para PILLAI e NARAYAN (1983) e AWAD (2004) a formação de moléculas de tiouréia protonadas na interface (S^+H) funcionariam como catalisador do processo de dissolução do ferro com mecanismo em diversas etapas e que geram a reação global segundo a reação (29):

$$Fe + 2(S^+H)_{ads} + H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + H_2S + (S^+H)_{ads}^{+2} + 4e^- \qquad (29)$$

Segundo estes autores as moléculas não protonadas são responsáveis pelo efeito inibidor devido sua adsorção na interface e que seriam preferencialmente adsorvidas até a concentração de 4 x 10^{-3} mol L^{-1}, considerada a concentração de saturação da interface. Entretanto, a partir de maiores concentrações o aumento de espécies protonadas alteraria o mecanismo de dissolução como mostrado acima. Os autores corroboraram seus experimentos com adição de derivados da tiouréia, os tiourônium que consistem na adição de cadeias hidrocarbônicas ao enxofre da tiouréia, impedindo assim a possível formação de espécies protonadas ($(NH_2)_2$C-S-R, onde R é uma cadeia hidrocarbônica).

Neste caso, os autores não observaram redução do efeito inibidor com o aumento da concentração.

Importante ressaltar que os autores apresentaram dados apenas a partir de ensaios eletroquímicos e soluções de pH baixo como soluções de ácido clorídrico 1 e 3 mol L^{-1} e concentrações de tiouréia e derivados na faixa de 0,1 a 100 mM.

No trabalho ora apresentado as concentrações de DMTU empregadas encontram-se na faixa de 9,61 x 10^{-6} a 6,73 x 10^{-3} mol L^{-1}, o que seria possível gerar H_2S na faixa de 0,32 e 229 ppm de H_2S considerando-se que a reação fosse total.

Há relatos na literatura sobre a redução da corrosão do aço em ambientes contento CO_2 e H_2S. WU *et al*. (2012), por exemplo, observaram a redução das taxas de corrosão do aço API-X65 em ambiente de água de formação, com teor de íons cloreto de 19 817 ppm, devido a adição de 200 ppm de H_2S em diferentes condições de fluxo e associada a formação de filme protetor de FeS.

Além disso, a baixa EI obtida pode ser relacionada às condições de escoamento e temperatura que favorece a cinética da reação de corrosão, além da presença de O_2 residual que como citado na literatura pode reduzir a eficiência de inibição (MARTIN, 2002 e GULBRANDSEN *et al*., 2001).

4.2.2 – Ensaios eletroquímicos

Os diagramas de impedância obtidos na ausência e presença de DMTU nas concentrações de 5 e 700 ppm são mostrados nas Figuras 30 A e B. Pode ser observado no diagrama de Nyquist que tanto na ausência como na presença de DMTU apenas uma constante de tempo associada a um arco capacitivo em toda a faixa de frequência avaliada é observada. Apesar de ser observado no diagrama de Nyquist pontos compatíveis com um comportamento indutivo na região de mais baixa frequência, a observação dos diagramas de Bode (Figura 30 B) mostram que há apenas uma constante de tempo. Observa-se na Figura 30 B apenas um pico no diagrama de ângulo de fase em função da frequência e apenas uma inclinação no diagrama de módulo de Z em função da frequência associados a uma constante de tempo. Observa-se no diagrama ângulo de fase em função da frequência apenas um pico na região de 250 Hz e que pode ser associado ao processo de capacitância da dupla camada elétrica e transferência de carga.

Além disso, verifica-se que o valor de Rt, correspondente a interseção do arco de impedância no eixo real, obtido com a adição de 700 ppm de DMTU é similar ao

obtido no ensaio em branco, o que indica que a presença de DMTU nesta concentração não provocou alteração no processo de dissolução do aço e, portanto, não apresentou efeito inibidor da corrosão. No entanto, a adição de 5 ppm de DMTU promoveu um aumento da Rt indicando a redução do processo de dissolução. Estes resultados corroboram os resultados dos ensaios gravimétricos.

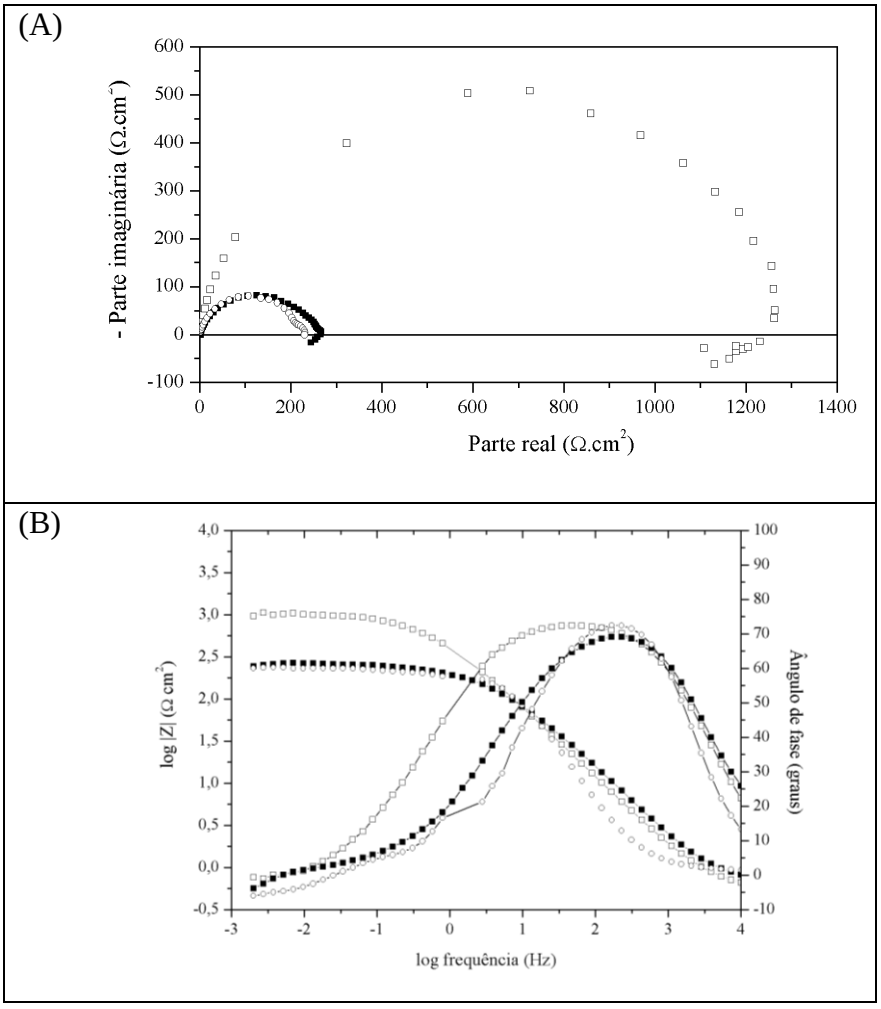


Figura 30: Diagrama de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no loop atmosférico com solução W0 na ausência (■) e presença de 5 ppm (□) e 700 ppm (○) de DMTU.

As curvas de polarização obtidas para este sistema são apresentadas na Figura 31. Pode ser observado que a adição de 5 ppm de DMTU uma redução da densidade de corrente no ramo anódico uma vez que as curvas do ramo catódico foram bem similares. Já na presença de 700 ppm de tanto a curva de polarização anódica e quanto a catódica foram similares aquelas obtidas na ausência de inibidor.

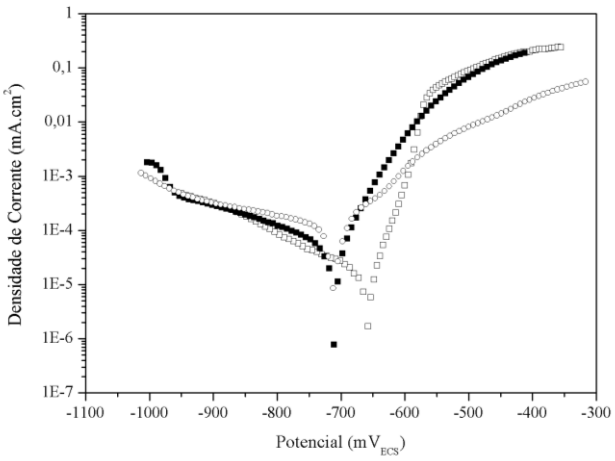


Figura 31: Curvas de polarização obtidas para o aço carbono no loop atmosférico com solução W0 na ausência (■) e presença de 5 ppm (□) e 700 ppm (○) de DMTU.

Os comportamentos observados de redução ou favorecimento da corrosão do aço carbono no ambiente salino na presença de DMTU podem estar associados aos diferentes papéis que esta classe de compostos pode exercer. Como mencionado na seção 4.2.1, autores relatam que compostos orgânicos derivados da tiouréia apresentam intervalos discretos de concentração que podem inibir ou promover a corrosão. Como por exemplo, PILLAI e NARAYAN (1983) observaram o aumento da corrosão do ferro em ambiente ácido contendo tiouréia e alguns derivados. Nestes casos, o processo de formação de H_2S em ambientes ácidos a partir da redução química das moléculas de tiouréia e derivados, relatado por (FRIGNANI *et al.,* 1975) e/ou ao processo catalítico exercido pelas espécies protonadas destes compostos no processo de dissolução metálica com formação de H_2S (PILLAI e NARAYAN, 1983) podem favorecer a corrosão. Em ambos os casos, o H_2S gerado pode acelerar o processo catódico de evolução de hidrogênio (PILLAI e NARAYAN, 1975).

Os parâmetros eletroquímicos obtidos nos diagramas de EIS e curvas de polarização são apresentados na Tabela 7. Assim como foi observado nos ensaios de perda de massa, apenas a adição de 5 ppm de DMTU promoveu a inibição do processo de corrosão, com EI de 79 %. Com a adição de 700 ppm observou-se um aumento da corrosão e portanto valor negativo de EI igual a -16%.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida simulada W0 na ausência e presença de 5 e 700 ppm de DMTU no loop atmosférico.

Soluções	Concentração (ppm)	Ecorr (mV_{ECS})	Rt ($\Omega\ cm^2$)	f_{max}(Hz)	EI(%)
Branco	0	-709	265	2,787	*
DMTU	5	-657	1258	0,42	79
	700	-712	229	7,17	-16

Os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos na presença de DMTU corroboraram os ensaios de perda de massa, evidenciando o efeito inibidor da molécula apenas na concentração de 5 ppm.

4.3 - Ensaios no Loop HPHT

Os ensaios de perda de massa e eletroquímicos realizados no Loop HPHT permitiram avaliar o processo corrosivo e efeito de inibidor de corrosão em sistema de fluxo turbulento, assim como no loop atmosférico, porém em condição mais agressiva devido a pressurização do sistema, que atua sobre o equilíbrio químico do CO_2 e espécies na solução deslocando o equilíbrio para maior solubilidade. Assim, como mencionado por NESIC (2007) e ZHANG *et al.* (2012) o aumento da corrosão com o aumento da pressão está intimamente relacionado com o aumento da concentração de H_2CO_3 que acelera a reação catódica. Além disso, quando comparado ao loop atmosférico, o Loop HPHT possui menor concentração de O_2 dissolvido devido a diferente metodologia de preparo, sistema a vácuo e transferência de solução teste com baixo teor em torno de 30 ppb.

4.3.1 - Ensaios de perda de massa

As taxas de corrosão do aço carbono obtidas após 72 h de imersão sob fluxo no Loop HPHT na ausência e presença do composto MIT são apresentados na Tabela 8. A taxa de corrosão do aço sob fluxo, temperatura e pressão na ausência de inibidor é maior do que aquela observada no Loop atmosférico, 0,984 e 0,408 mm/ano, respectivamente.

O aumento da taxa de corrosão pode ser associado a condição mais agressiva do ensaio pressurizado. A adição de MIT na concentração de 4 ppm, inibidor mais eficiente observado nos ensaios em bancada, promoveu a redução da taxa de corrosão com EI de 29 %. Apesar do efeito inibidor, a taxa de corrosão ainda é elevada e bem superior ao parâmetro definido para seleção de inibidores para o ambiente de elevada salinidade de 0,1 mm/ano.

Tabela 8: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono em água produzida W0 na ausência e presença de 4 ppm de MIT no Loop HPHT.

Solução	Concentração (ppm)	Taxa de corrosão (mm/ano)	EI(%)
Banco	0	0,984	*
MIT	4	0,694	29

4.3.2 - Ensaios eletroquímicos

A Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos no loop HTHP na ausência e presença de 4 ppm de MIT em diferentes tempos de imersão.

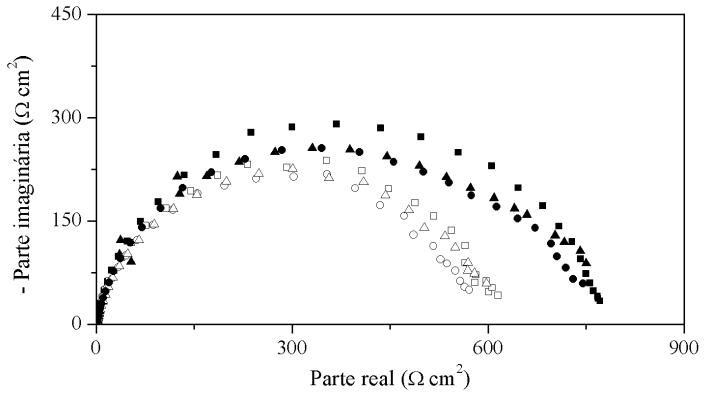


Figura 32: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono no loop HTHP com solução W0 na ausência e presença de 4 ppm de MIT em diferentes tempos de imersão: Branco (■) 24 h, (●) 48h e (▲)72 h e MIT (□) 24 h, (○) 48h e (Δ)72 h.

É possível observar que tanto na ausência quanto na presença de MIT os diagramas são constituídos por apenas um arco capacitivo em toda a faixa de frequência

avaliada. Além disso, não há diferença na impedância nos diferentes tempos de imersão. Os valores de Rt obtidos na presença de MIT são um pouco menores do que os obtidos no ensaio em branco em todos os tempos de imersão analisados. Assim, os valores de EI calculados mostram um aumento do processo corrosivo na presença de MIT, ao contrário do ensaio gravimétrico.

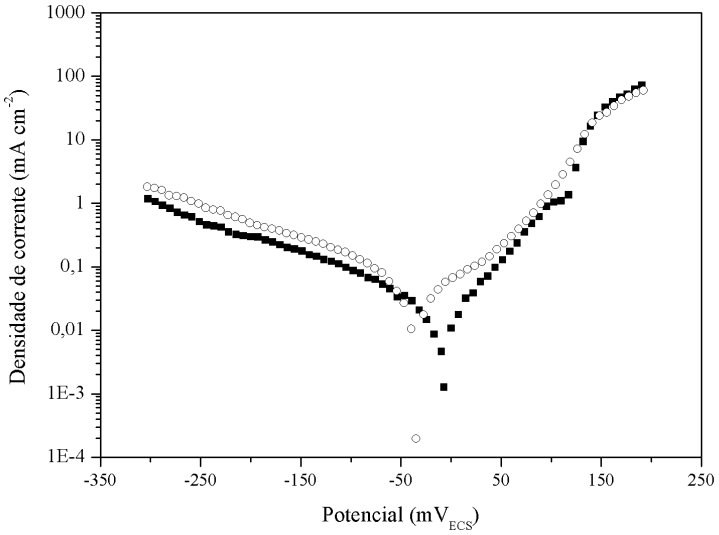


Figura 33: Curvas de polarização obtidas para o aço carbono no loop HPHT após 72 h de imersão com solução W0 na ausência (■) e presença de 4 ppm de MIT (○).

As curvas de polarização obtidas apresentaram comportamento semelhante ao obtido nos ensaios de EIS, isto é, não foi observada diferença nas densidades de corrente tanto no ramo catódico quanto anódico nos diferentes tempos de imersão avaliados e na presença de MIT. Para melhor visualização são apresentadas na Figura 33 as curvas de polarização anódica e catódica, obtidas após 72 h de imersão na ausência e presença de MIT.

4.4- Ensaios eletroquímicos com eletrodo disco rotatório (EDR)

As medidas eletroquímicas utilizando o EDR foram realizadas com o intuito de compreender melhor os efeitos da mudança das condições hidrodinâmicas da solução sobre o processo corrosivo do aço carbono no ambiente de elevada salinidade contendo CO_2. Neste caso, a utilização de eletrodos rotatórios permite esclarecer o mecanismo de corrosão, pois processos totalmente controlados por transporte de carga não são afetados pelo fluxo, enquanto que processos controlados por transporte de massa são afetados pela condição hidrodinâmica do eletrólito. O fluxo laminar desenvolvido pelo EDR, cujas características hidrodinâmicas são bem definidas, permite investigar a etapa determinante da reação eletroquímica (DENPO e OGAMA, 2006).

Assim, foram realizados ensaios utilizando a técnica de EIS no ECA com o aço carbono imerso na solução salina W0 saturada com CO_2 em diferentes velocidades de rotação e tempos de imersão de modo a avaliar a evolução do sistema. Além disso, foram também realizados ensaios com a mesma solução, porém na ausência de íons HCO_3^- e CO_2 dissolvido para confirmar a influência das espécies carbônicas no comportamento eletroquímico do aço carbono na solução de água produzida de elevada salinidade W0.

4.4.1- Efeito da velocidade de rotação

Os diagramas de impedância obtidos após 2 horas de imersão nas velocidades de rotação de 100, 500, 700 e 1000 rpm são apresentados nas Figuras 34 A e B, nas representações de Nyquist e Bode, respectivamente.

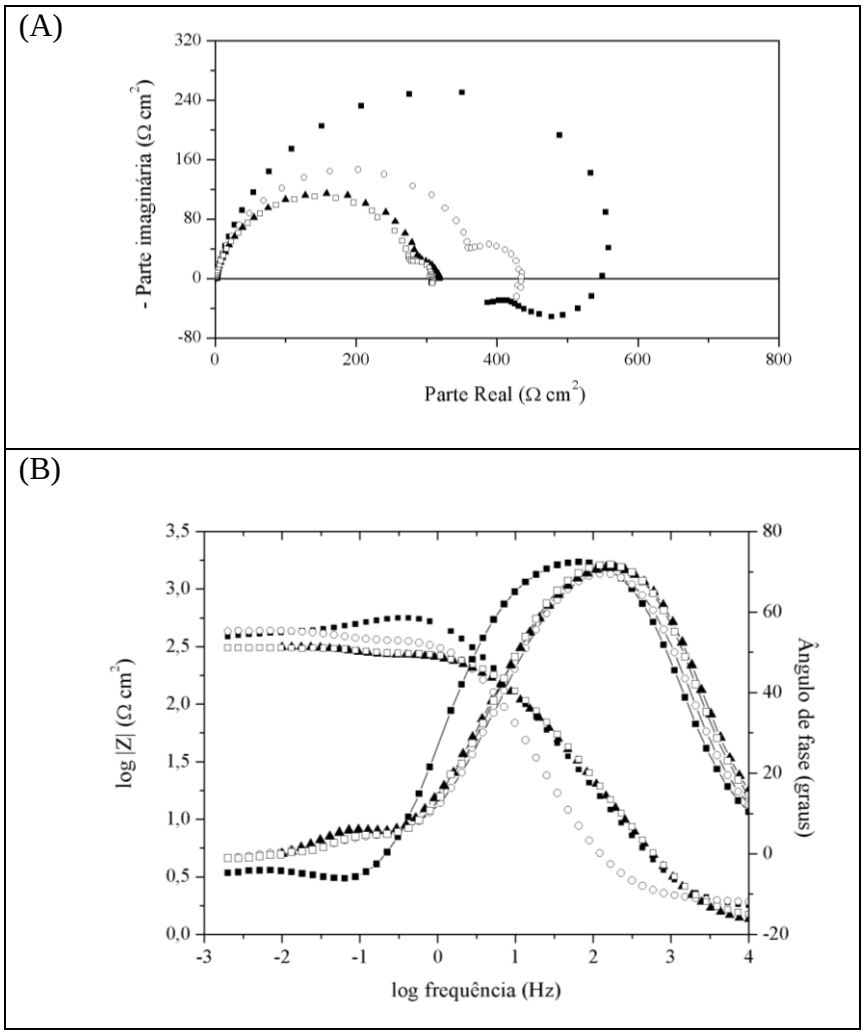


Figura 34: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono em solução W0 nas velocidades de 100 (■), 500 (○), 700 (▲) e 1000 rpm (□).

O comportamento observado na velocidade de 100 rpm é similar ao obtido no ensaio estático, cujo diagrama foi apresentado na seção 4,1.2, um arco capacitivo na região de alta frequência e um arco indutivo na região de baixa frequência. Este comportamento como mencionado anteriormente, pode ser associado ao processo de dissolução do aço carbono através de um processo faradaico com intermediário adsorvido. O primeiro arco capacitivo associado a etapa mais rápida de capacitância da dupla camada elétrica e de transferência de carga e o arco indutivo associado ao processo de dissolução do intermediário adsorvido.

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeOH_{ads} + H^+ + e^-$$
$$FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^-$$
$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$$

Com o aumento da velocidade de rotação o comportamento observado nos diagramas é alterado. Nas demais velocidades investigadas de 500 a 1000 rpm, observou-se uma alteração na região de baixa frequência, o desaparecimento do arco indutivo e o surgimento de um novo arco capacitivo. Além disso, houve uma diminuição dos valores de Rt com ao aumento da velocidade de agitação e que pode ser associado, ao efeito das condições hidrodinâmicas do fluido com diminuição da espessura da camada limite de difusão e que favorece o transporte de espécies para a interface e o processo corrosivo.

O aparecimento de um segundo arco capacitivo a partir da velocidade de 500 rpm, e que não foi observado nos ensaios estáticos e na velocidade de 100 rpm, indica que o mecanismo é dependente do transporte de massa.

Esses resultados demostram a complexidade do mecanismo do processo corrosivo observado em relação à velocidade de rotação. Em sistema estático e em baixa velocidade de rotação a reação eletroquímica é controlada por transporte de massa. A partir da velocidade de 700 rpm o controle da reação é do processo de transferência de carga, provavelmente bicarbonato, na reação de formação eletroquímica de $FeCO_3$ como sugerido por ZHANG e CHENG (2009) e descrito anteriormente na seção 2.3.2.

$$Fe + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e^-$$

4.4.2 – Efeito da ausência de íons HCO_3^-

Para confirmar a influência do transporte de massa dos íons HCO_3^- como sugerido nos ensaios apresentados anteriormente foram realizados ensaios de EIS com solução de mesma salinidade e mesmo pH na ausência deste íon. As soluções foram dearadas com N_2 com injeção contínua durante todo o ensaio, de modo a reduzir a concentração de O_2 do meio como obtido nas soluções com injeção de CO_2. Para a obtenção do mesmo valor de pH as soluções foram acidificadas com solução de ácido clorídrico até pH 4,7.

Os diagramas de impedância obtidos no sistema estático e a 1000 rpm mostraram comportamento distintos daqueles observados quando na presença deste íon e apresentados na seção anterior.

No sistema estático os diagramas obtidos após 2 e 24 h de imersão são apresentados na Figura 35 A e B. Pode ser visto que o diagrama de Nyquist é composto por apenas um arco capacitivo em toda a faixa de frequência analisada com dispersão dos pontos em baixa frequência. Além disso, observa-se que o valor de Rt não é alterado com o tempo de imersão. Informação semelhante é obtida nos diagramas de Bode (Figura 35 B) onde se observa apenas um pico no diagrama de ângulo de fase versus frequência.

Na rotação a 1000 rpm, os diagramas de Nyquist e Bode são apresentados nas Figuras 36 A e B. Pode ser observado que após 2 h de imersão são observados um arco capacitivo na região de baixa frequência e o inicio de um arco indutivo na região de baixa frequência, ao contrário do observado com solução W0 contendo íons HCO_3^- na mesma velocidade de rotação, onde foram observados dois arcos capacitivos (Figura 34).

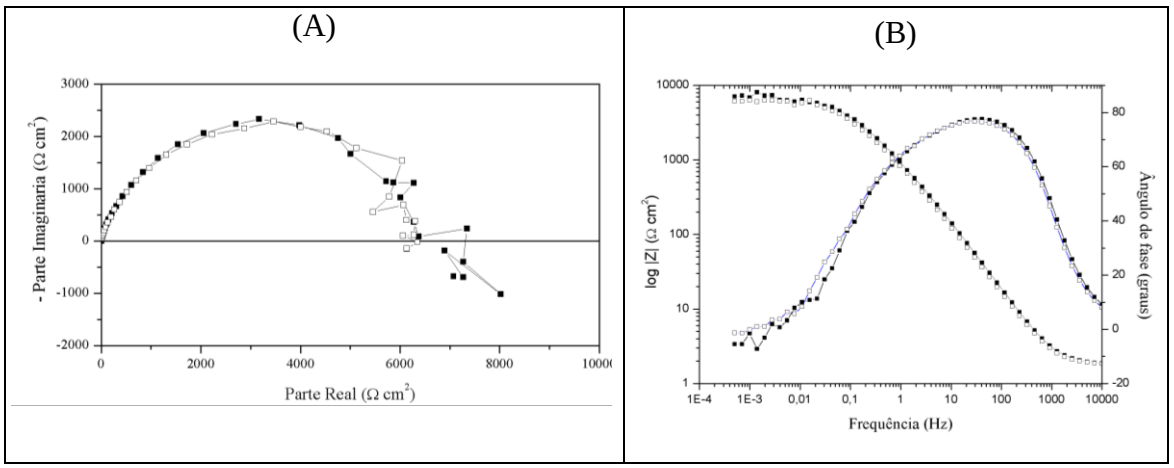


Figura 35: Diagramas de Nyquist obtido para o aço carbono em solução W0 na ausência de HCO_3^- a 0 rpm após (■) 2 e (□) 24 h de imersão.

Após 24 h de imersão apenas um arco capacitivo incompleto é observado com aumento do valor de Rt.

Assim, os resultados obtidos na ausência de íons HCO_3^- quando comparados aos obtidos na sua presença sugerem diferença no mecanismo reacional na presença deste

íon. Neste caso, os ensaios eletroquímicos de EIS obtidos no ECA para o aço carbono em solução W0 sugere a proposta de participação deste íon no processo de dissolução do aço com formação eletroquímica de $FeCO_3$ na interface, como sugerido por ZHANG e CHENG (2009), em etapa influenciada por transporte de massa e observada com o aumento da velocidade de rotação do EDR.

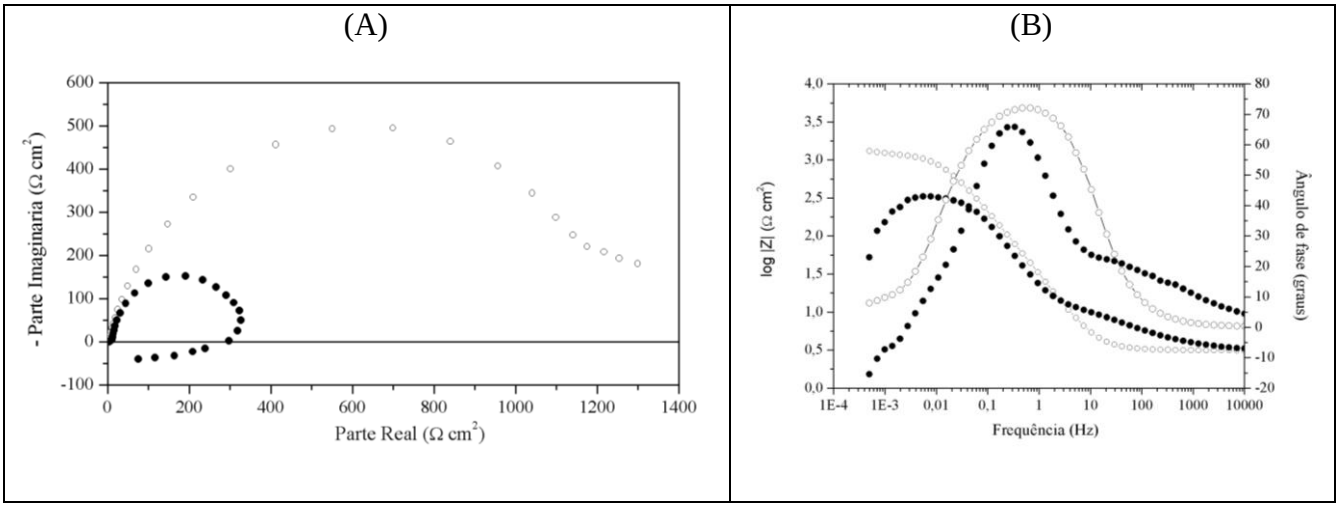


Figura 36: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR a 1000 rpm em solução W0 na ausência de HCO_3^- após 2(●) e 24 h (○) de imersão.

4.4.3 - Efeito do tempo de imersão na ausência e presença de DMTU a 1000 rpm

Análises do comportamento eletroquímico em diferentes intervalos de tempo na ausência e presença de DMTU foram também realizados. Estes ensaios objetivaram investigar a evolução do processo eletroquímico observado nos diagramas de impedância e o efeito do fluxo no processo de adsorção das moléculas de DMTU na superfície metálica.

Os diagramas de Nyquist obtidos para a solução W0 após 2,6 e 24 h de imersão a 1000 rpm são apresentados na Figura 37 A.

Os diagramas de Nyquist obtidos até 6 h de imersão são constituídos de dois arcos capacitivos, como também foi mostrado na seção 4.4.1. Na região de mais baixa frequência é possível sugerir a existência de um terceiro arco, neste caso um arco indutivo. Entretanto, na observação dos diagramas de Bode (Figura 37 B) podem ser visualizadas apenas duas constantes de tempo. No diagrama de ângulo de fase em função da frequência são observados dois picos, um máximo em aproximadamente 100

Hz e um pequeno pico em 60 mHz e associados a comportamento capacitivo. A mesma informação pode ser observada do gráfico do módulo da impedância onde são observadas apenas duas inclinações e, portanto, duas constantes de tempo. Após 24 de imersão apenas um arco capacitivo é observado no diagrama de Nyquist, representado também pelo pico no gráfico de ângulo de fase em função da frequência (Figura 37 B). Além disso, observa-se um aumento do valor de Rt após 24 h de imersão.

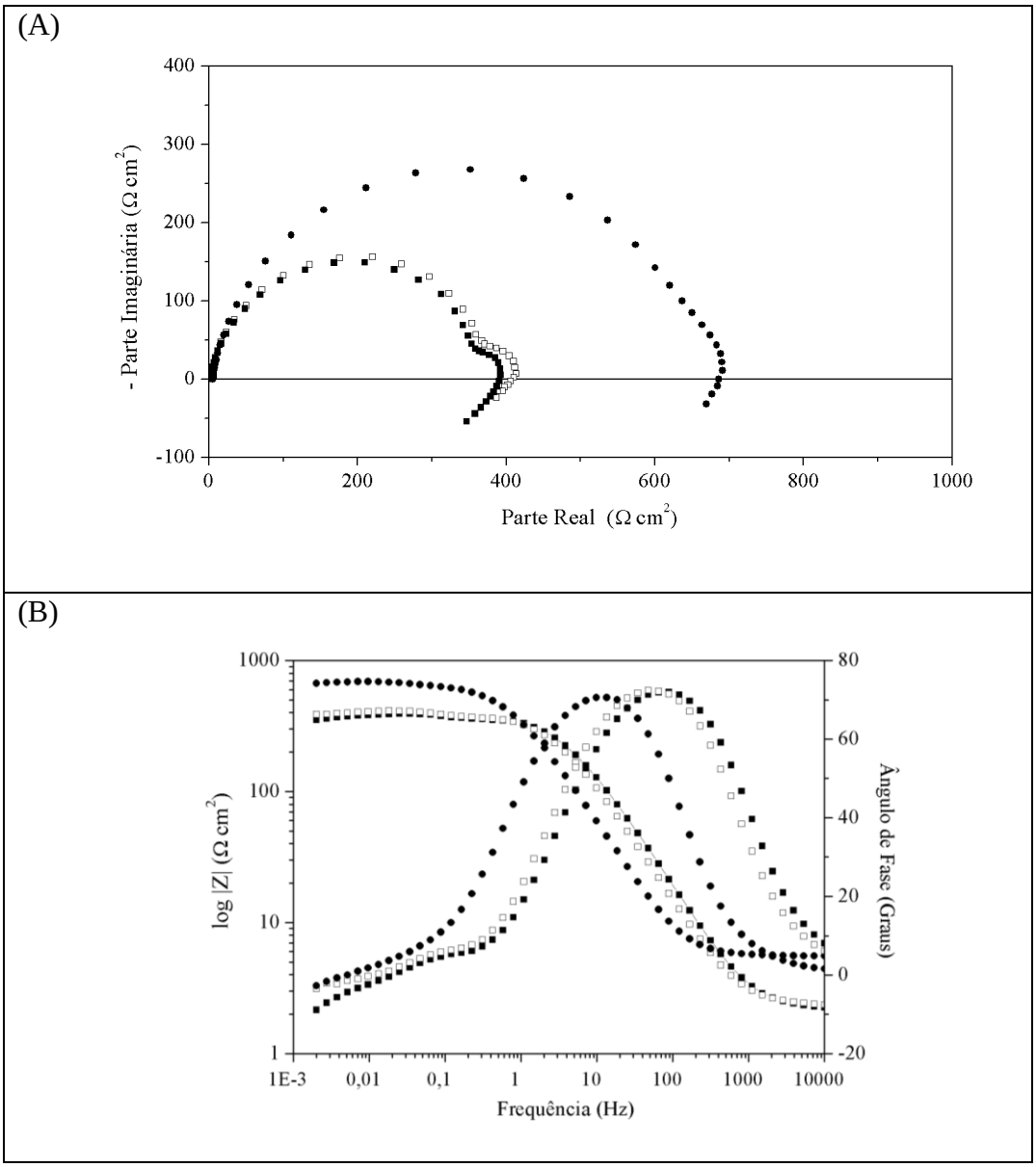


Figura 37: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR de aço carbono a 1000 rpm em solução W0 saturada com CO_2 após 2 (■), 6 (○) e 24 h (●) de imersão.

Na presença de 5 ppm de DMTU, a melhor concentração deste inibidor observada nos ensaios no sistema de circulação do Loop, os diagramas de impedância nas representações de Nyquist e Bode são apresentadas na Figura 38 A e B.

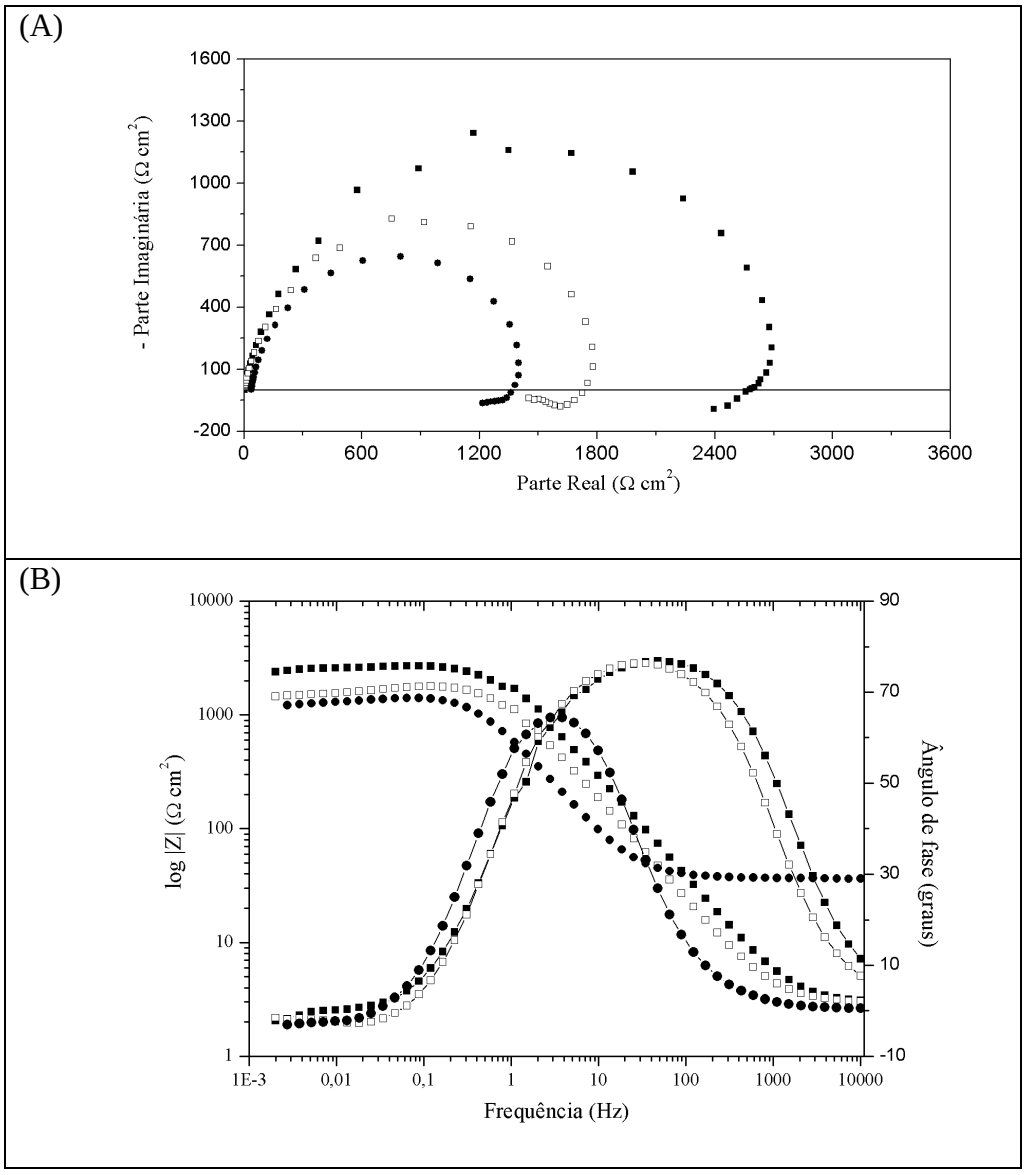


Figura 38: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o EDR a 1000 rpm em solução W0 saturada com CO_2 contendo 5 ppm de DMTU após 2 (■), 6 (○) e 24 h (●) de imersão.

Nestes diagramas é observado um arco capacitivo na região de alta frequência e, na região de mais baixa frequência um pequeno arco com comportamento indutivo. Apesar desta região de baixa frequência seja similar a um arco indutivo, o mesmo não

pode ser visualizado nos diagramas de Bode. Nos diagramas de Bode, apresentados na Figura 38 B, observa-se apenas um máximo (ou pico) no diagrama de ângulo de fase em função da frequência e no diagrama de |Z| apenas um ponto de inflexão e que mostram portanto, a existência de apenas uma constante de tempo na faixa de frequência investigada. Além disso, observou-se uma diminuição dos valores de Rt com o tempo de imersão, o que indica um aumento do processo de dissolução com o tempo mesmo na presença do composto orgânico associado as condições hidrodinâmicas do sistema que, neste caso, pode favorecer o transporte de massa e influenciar na persistência do filme de inibidor na interface e consequentemente aumentar o processo corrosivo. Estes resultados sugerem que o fluxo apresenta importante papel no efeito inibidor observado na presença de DMTU.

4.5 - Avaliação do efeito da variação da salinidade

Solução de água produzida com diferente salinidade também foi estudada com o intuito de observar a influência da salinidade no processo de corrosão do aço carbono nestes ambientes. Neste sentido, foi utilizada uma solução com menor teor de cloreto que o apresentado pela solução W0. Além isso, esta nova solução apresenta teor 6 vezes inferior de íons Ca^{+2}. Esta escolha também objetivou a avaliação da possível interferência do teor destes íons na interface e /ou no inibidor, uma vez que, diversos autores sugeriram sua influência nas taxas de corrosão (JIANG *et al.*, 2006 e SUN *et al.*, 2012).

4.5.1 - Ensaio de perda de massa

As taxas de corrosão obtidas na ausência e presença de DMTU e derivados na isatina são apresentados na Tabela 9. Estes dados estão subdivididos em dois grupos devido à utilização de co-solvente para solubilização dos derivados de isatina. O grupo I refere-se às soluções com DMTU e o grupo II as soluções com derivados da isatina.

De acordo com os valores obtidos a adição de DMTU e dos derivados da isatina IT, MIT e MIS promoveu a redução das taxas de corrosão do aço carbono em relação ao branco com EI de 51 a 66%. Entretanto, apesar do efeito inibidor observado, as taxas de corrosão apresentaram valores elevados e superiores ao parâmetro de 0,1 mm/ano, definido como adequado para a aplicação do sistema em estudo.

Tabela 9: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em água produzida W1 na ausência e presença de DMTU e derivados da isatina.

Solução W1	Inibidor	Concentração (ppm)	pH	Taxa de corrosão (mm/ano)	EI (%)
Sem co-solvente	Branco	0	5,35	0,4289	*
		100	5,57	0,2092	51
		700	5,65	0,1498	65
com co-solvente	Branco	0	5,30	0,4153	*
	MI	30	5,40	0,4850	-17
		10	5,41	0,4792	-15
	MPI	10	5,53	0,5328	-28
	IT	10	5,47	0,1671	60
	MIT	4	5,56	0,2282	45
	IS	10	5,37	0,5454	-31
	MIS	10	5,41	0,1419	66

Além disso, importante ressaltar que as taxas de corrosão obtidas para o aço carbono na solução W1 são maiores que as obtidas para a solução W0. O gráfico apresentado na Figura 39 permite uma melhor comparação destes dados.

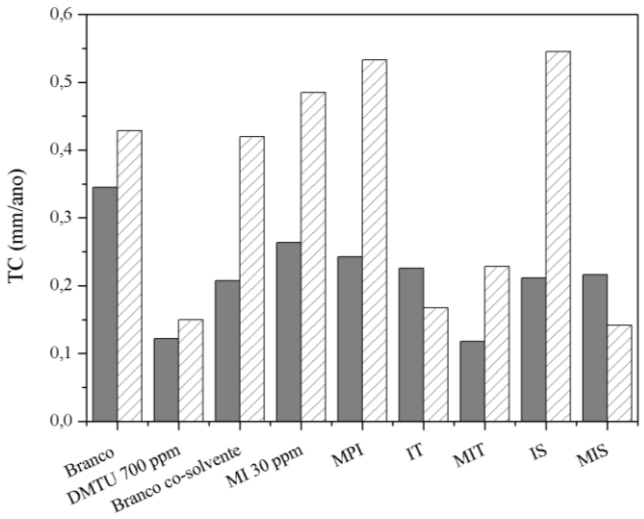


Figura 39: Taxas de corrosão (mm/ano) para o aço carbono obtidas na ausência e presença de inibidores em solução de água produzida simulada W0 (■) e W1 (□).

Assim, de acordo com estes dados é possível observar que apesar da solução W0 ser mais ácida e apresentar maior salinidade quando comparada a solução W1, e por

isso, ser considerada potencialmente mais corrosiva, as taxas de corrosão obtidas no ensaio de perda de massa mostraram comportamento oposto. É possível que não somente os parâmetros mencionados, pH e salinidade, mas também a concentração de outras espécies iônicas apresenta papel importante no processo de corrosão do aço carbono. Produtos de corrosão e precipitação de incrustação de carbonatos de cálcio e magnésio podem interferir na formação de filmes protetores ou não. Autores sugeriram diferentes influências destes íons na corrosão em ambientes salinos. HAN *et al.* (2011 a e b) observaram redução nas taxas de corrosão do aço carbono em solução salina contendo CO_2 com o aumento da concentração de Cl^-. Outros autores sugeriram a redução da taxa de corrosão com o aumento da concentração de Ca^{+2} associada à formação de produtos na superfície contendo $CaCO_3$, $FeCO_3$ e Fe_3C que apresentavam propriedades protetoras por reduzir o transporte de espécies reativas para a interface (JIANG *et al*., 2006). Entretanto, a formação de produtos de $FeCO_3$ não é garantia para a redução da corrosão. O filme formado pode não ser compacto e, por isso, não atuar como barreira com características protetoras como mencionado por autores como SUN *et al.* (2012), por exemplo. O aumento da concentração de íon HCO_3^- pode também influenciar no processo corrosivo. Autores observaram a redução das taxas de corrosão em virtude do aumento da concentração deste íon com formação de carbonato de ferro, cálcio e magnésio (ZHANG *et al*., 2006 e HAN, *et al*., 2011).

4.5.2 - Ensaios eletroquímicos

Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono imerso na solução W1 no ECA são apresentados nas Figuras 40 A e B nas formas de diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente. Foram realizados ensaios na ausência e presença apenas dos derivados da isatina, MI e MIT, que apresentaram efeitos distintos entre os inibidores, nos ensaios de perda de massa, de maneira similar ao observado com a solução W0. Enquanto que o derivado MIT apresentou efeito inibidor, o composto MI apresentou efeito catalisador por aumentar a taxa de corrosão.

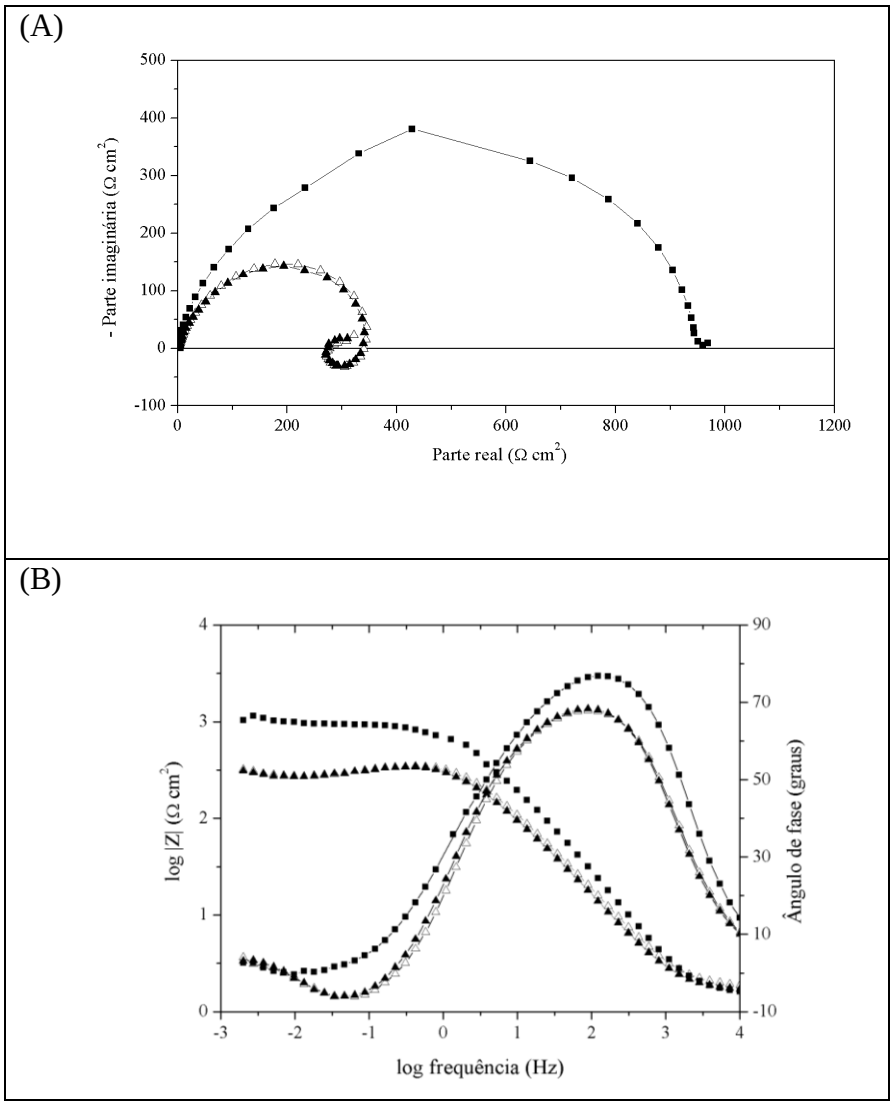


Figura 40: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) obtidos para o aço carbono no ECA em água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência (Δ) e presença de 30 ppm de MI (▲) e 4 ppm de MIT (■).

Os diagramas obtidos para este sistema são diferentes daqueles obtidos com a solução de água produzida simulada W0. Como pode ser observado na Figura 40 A, que na presença de MI é possível observar três constantes de tempo associadas a três semicírculos no diagrama de Nyquist. Observou-se um arco capacitivo na região de alta frequência, seguido por um indutivo e outro capacitivo na região de mais baixa frequência analisada. Deve ser enfatizado que apenas a parte inicial do 3º arco é observada em virtude da cinética lenta deste último processo de relaxação e que poderia ser observado em frequências ainda mais baixas. Este comportamento pode ser também visualizado no Diagrama Bode (Figura 40 B) no ângulo de fase versus frequência, onde

é observado um pico em alta frequência seguido por um vale e o início de um pico na região de baixa frequência.

O surgimento deste novo semicírculo capacitivo em baixa frequência pode ser relacionado à formação de $FeCO_3$ na superfície metálica como indicado por alguns autores em seus estudos envolvendo a corrosão em ambiente contendo CO_2. ZHANG e CHENG. (2009) observou comportamento similar associado a formação eletroquímica de $FeCO_3$. O modelo apresentado por este autor inclui ao mecanismo de formação de espécie intermediária adsorvida ($FeOH_{ads}$), uma etapa de formação eletroquímica de dissolução do ferro com participação do íon HCO_3^-, segundo a reação apresentada anteriormente na seção 2.3.2 e/ou a precipitação devido à saturação de espécies na interface, e mostradas abaixo:

$$Fe + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e^-$$
$$Fe^{+2} + CO_3^{-2} \rightleftharpoons FeCO_3$$

Na presença dos derivados da isatina foram observados dois comportamentos distintos. Na presença do composto MI os diagramas de impedância foram similares àqueles observados no ensaio em branco. O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 40A mostrou três semicírculos, um arco capacitivo em alta frequência seguido por um indutivo em baixa frequência. Informações semelhantes podem ser retiradas dos diagramas de Bode (Figura 40 B). Foi observado no diagrama de ângulo de fase em função da frequência um pico, seguido de um vale e o inicio de um novo arco capacitivo. Além disso, pode ser verificado que o módulo de impedância não é alterado com a adição do MI quando comparado ao ensaio em branco.

Na presença de MIT o diagrama obtido foi distinto daqueles observados no ensaio em branco e na presença de MI. Como pode ser visto no diagrama de Nyquist na Figura 40 A, apenas um arco capacitivo é observado em toda a faixa de frequência analisada. Além disso, houve um aumento do módulo de impedância como pode ser verificado do diagrama apresentado na Figura 40 B, indicando a redução do processo corrosivo com a adição desta substância.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida simulada W1 na ausência e presença dos compostos derivados da isatina são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço carbono em solução de água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência e presença de 30 ppm de MI e 4 ppm de MIT.

Soluções	Concentração (ppm)	Ecorr (mV_{ECS})	Rt ($\Omega\ cm^2$)	f_{max}(Hz)	C_{dl}	EI (%)
Branco + 2% EtOH	0	-700	338	2,79	168	*
MI	30	-704	367	2,036	213	8
MIT	4	-701	958	2,036	81	65

Nesta tabela pode-se observar os valores de Rt e os valores de EI calculados mostram que a adição de MI apresentou resultado próximo àquele obtido no ensaio em branco, com pequena EI obtida. A adição do composto MIT promoveu um aumento do valor de Rt e diminuição da C_{dl} e, portanto, apresentou efeito inibidor a corrosão do aço carbono com EI de 65 %.

As curvas de polarização anódica e catódica para este mesmo sistema são apresentadas na Figura 41. As curvas obtidas na presença do composto MI são similares as observadas no ensaio em branco. Apenas com a adição do composto MIT houve uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica. Este comportamento de redução das densidades de corrente e manutenção do Ecorr pode ser explicado pela adsorção das moléculas orgânicas na superfície metálica, o que promove a redução de ambos os processos anódico e catódico (CAO, 1996).

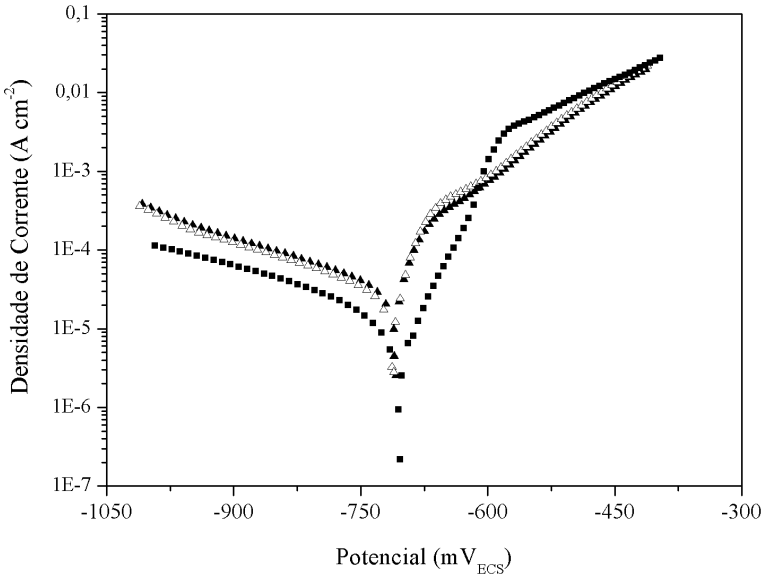


Figura 41: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em água produzida W1 saturada com CO_2 na ausência (Δ) e presença de 30 ppm de MI (▲) e 4 ppm de MIT (■).

Os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos corroboram os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa e mostram que não somente a salinidade das soluções de água produzida, mas também a concentração iônica de todos os outros íons influencia no processo de corrosão.

2.5.3 – Observação da superfície

A superfície metálica observada no MEV após 24 h de imersão na solução W1 na ausência e presença dos compostos MI e MIT são mostradas na Figura 42.

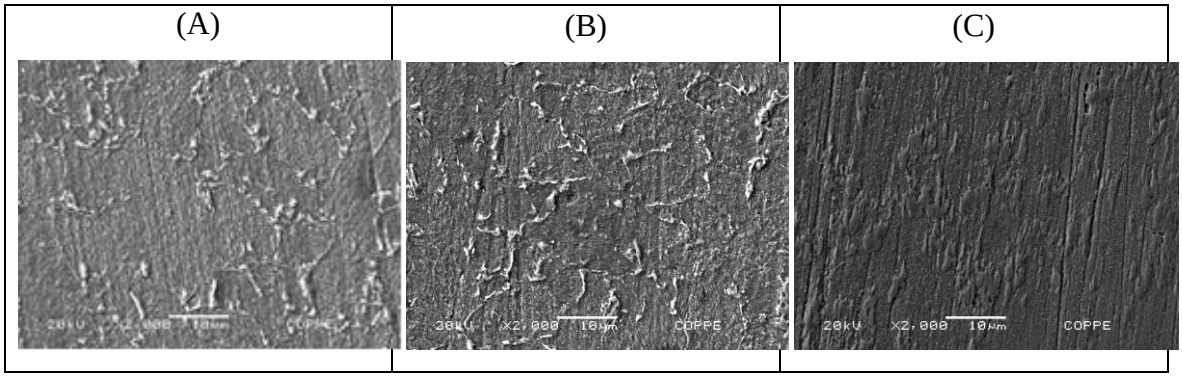


Figura 42: Micrografias obtidas no MEV (x 2000): (A) superfície após imersão na solução W1 por 24h, (B) com a adição de 30 ppm de MI e (C) 4 ppm de MIT.

A superfície metálica observada com a adição do composto MI é similar a observada no ensaio em branco, e mostram a corrosão uniforme do material, Figuras 42 A e B, respectivamente. Com a adição do composto MIT observa-se uma superfície menos corroída. Estes resultados corroboram os resultados dos ensaios eletroquímicos e de perda de massa que mostraram efeito inibidor apenas com a adição do composto MIT.

4.6 – Ensaios com microbalança de cristal de quartzo (MCQ)

Para a avaliação da formação de incrustação e seu efeito sob as taxas de corrosão do aço foram realizados ensaios de deposição utilizando a MCQ e ensaios de perda de massa.

Os ensaios de perda de massa foram realizados tanto na ausência como presença de íons HCO_3^-, de modo a avaliar o efeito da ausência de deposição de carbonatos nas taxas de corrosão. Enquanto que nos ensaios de MCQ foram apenas utilizadas soluções contendo este íon, uma vez que na sua ausência a formação de incrustação de carbonatos não seria observada. Importante mencionar que estes ensaios foram realizados apenas com soluções não saturadas com CO_2 em virtude da interferência provocada pela formação de bolhas na MCQ e que impediam a correta interpretação dos dados.

O pH das soluções analisadas e as taxas de corrosão obtidas para o aço carbono após 24 h de imersão nas soluções de água produzida simuladas W0 e W1 na ausência e presença de íons HCO_3^- são apresentadas na Tabela 11.

As taxas de corrosão obtidas para a solução W1 foram maiores do que as obtidas para a solução W0 tanto na ausência como na presença de HCO_3^-, embora a solução W0 fosse mais ácida com maior teor de íons Cl^-, e por isso ser considerada em teoria mais corrosiva. Este efeito de diminuição da taxa de corrosão com o aumento da salinidade foi observada por alguns autores (HAN, 2011 a e b).

Tabela 11: Taxas de corrosão (mm/ano) obtidas para o aço carbono imerso nas soluções de água produzida W0 e W1 na ausência e presença de íons HCO_3^-.

Solução	pH	TC (mm/ano)
W0	6,11	0,166
W0 sem HCO_3^-	5,65	0,189
W1	6,76	0,223
W1 sem HCO_3^-	6,00	0,268

Quando comparado as taxas de corrosão obtidas na ausência e presença de íons HCO_3^- numa mesma concentração salina, isto é, solução W0 com e sem HCO_3^- e solução W1 com e sem HCO_3^-, observa-se que as taxas de corrosão são maiores na sua ausência, indicando que a presença de bicarbonato favorece a redução do processo corrosivo, possivelmente pela formação de produtos de corrosão mais protetores na superfície metálica. Além disso, observa-se que em ambos os casos, a solução W0 apresentou menor taxa de corrosão. Esta solução continha maior teor de cálcio, fator que também pode favorecer a deposição de filmes mais protetores além do efeito de íons Cl^- mencionado anteriormente.

Importante salientar que embora as soluções W0 e W1 utilizadas continham apenas íons HCO_3^- e não CO_2 dissolvido e, portanto valores de pH maiores do que os obtidos nas soluções saturadas e com resultados apresentados nas seções anteriores, a tendência observada é a mesma. A solução salina contendo maior teor de íons Cl^- e Ca^{+2}, solução W0, apresentou menor taxa de corrosão.

A variação da deposição de massa sobre o cristal de quartzo da MCQ em sistema estático para as duas soluções salinas W0 e W1 é apresentada na Figura 43. Pode ser observado que a solução W1 apresentou maior taxa de deposição, com massa depositada de 43 µg cm^{-2}, enquanto que a solução W0 apresentou massa de 14 µg cm^{-2} após 24 horas de ensaio. É também apresentada a variação de massa sob o cristal de quartzo na presença de água destilada. Este ensaio forneceu apenas um background para a metodologia aplicada para a MCQ, e como era esperado não foi observada variação na frequência de ressonância do cristal com o tempo de imersão e por consequência, nenhuma alteração de massa.

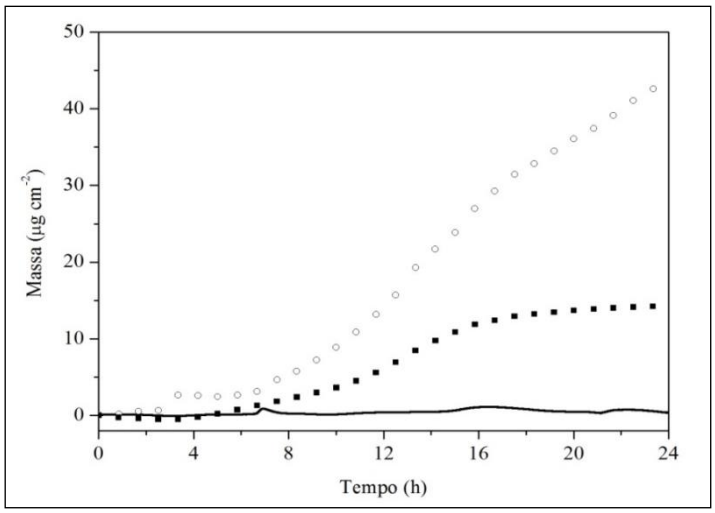


Figura 43: Variação de massa em função do tempo obtida na MCQ em sistema estático para as soluções W0 (■), W1 (o) e água destilada (–).

Foi observado que a formação de incrustação carbonática não promove uma redução das taxas de corrosão uma vez que apesar da solução W1 ter apresentado maior deposição no ensaio na MCQ, as taxas de corrosão foram maiores do que as obtidas para a solução W0.

Estes resultados, entretanto, demostraram a influência dos íons HCO_3^- neste processo visto que são obtidas taxas de corrosão distintas com a sua adição. Os resultados obtidos demostram uma relação complexa entre teor de íons cloreto, cálcio e HCO_3^- no processo corrosivo do aço carbono nas soluções de água de produzida geradas na exploração das zonas do pré-sal.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os ensaios realizados para investigar a corrosão do aço carbono em ambiente de água produzida de elevada salinidade contendo CO_2 simulando os meios encontrados na produção de óleo e gás, como encontrado nas zonas do pré-sal, permitiram concluir que:

As taxas de corrosão não são elevadas como era de se esperar para soluções de elevada salinidade contendo CO_2. A taxa de corrosão obtida no ensaio estático na ausência de inibidores de 0,34 mm/ano não é superior as taxas obtidas em águas de salinidade convencional como, por exemplo, água de resfriamento e que se encontram na faixa de 0,4 a 0,6 mm/ano.

Através de ensaios eletroquímicos como EIS foi possível confirmar os mecanismos da dissolução anódica descritos na literatura para ambientes ácidos e de baixa salinidade. Neste caso, o processo de dissolução do aço ocorre em diferentes etapas através de um intermediário adsorvido ($FeOH_{ad}$) e além da etapa de formação de $FeCO_3$ a partir de etapa eletroquímica.

A análise com água produzida simulada com diferentes salinidades mostrou a influência da concentração dos diversos íons no processo corrosivo. A solução com maior teor de íons cloreto e cálcio e menor teor de bicarbonato (W0) apresentou as menores taxas de corrosão.

A solução de menor salinidade e maior potencial de formação de incrustação (W1), de acordo com ensaios de perda de massa e análise de deposição de carbonatos por microbalança de cristal de quartzo, promoveu maiores taxas de corrosão indicando que a formação de incrustação neste caso não atua como barreira protetora.

Com relação às moléculas orgânicas avaliadas como inibidores de corrosão, os ensaios de perda de massa associados aos ensaios eletroquímicos em condições estáticas mostraram que as substâncias, Dimetil-tiouréia (DMTU) e N-morfolina-isatina-3-tiossemicarbazona (MIT), atuaram como inibidores da corrosão do aço carbono nas

duas soluções de água produzida simulada com elevada salinidade e presença de CO_2, porém com baixa eficiência.

Os ensaios realizados em sistema de fluxo mostraram que a diferença de metodologia aplicada influencia nas taxas de corrosão observadas em virtude das condições hidrodinâmicas.

As condições hidrodinâmicas influenciam no transporte de massa com diminuição da camada limite na interface e favorecimento a formação de produtos de corrosão. Além disso, alteram a tensão de cisalhamento que influencia na formação e persistência de produtos de corrosão e filmes de inibidor na interface metálica.

Ensaios com EDR mostraram influência dos íons bicarbonato no mecanismo de dissolução, cuja cinética da reação eletroquímica com formação de $FeCO_3$ seja favorecida de acordo com as condições hidrodinâmicas.

Observou-se que a DMTU nos ensaios em fluxo e a temperatura de 80 ºC a partir de concentrações de 30 ppm promoveu o favorecimento da corrosão do aço carbono no ambiente de elevada salinidade. Este fato pode ser associado ao processo de decomposição do derivado da tiouréia e participação destas moléculas no mecanismo de dissolução com formação de H_2S e aumento da evolução catódica de hidrogênio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação das condições hidrodinâmicas para a formação e persistência de filmes de $FeCO_3$ com características protetora a corrosão;

- Análise de superfície utilizando a técnica de espectroscopia Raman in situ para avaliação da formação e características do filme de $FeCO_3$;

- Ensaios para confirmação da geração de H_2S a partir das moléculas de tiouréia e derivados através de ensaios de tração com baixa taxa de deformação (ensaios BTD) e ensaios de permeação de hidrogênio que poderão indicar processo de fragilização por hidrogênio. Além disso, realização de ensaios de titulação potenciométrica para sua quantificação na ausência de interferentes;

- Avaliação da formação de incrustação inorgânica no aço carbono e seu efeito na corrosão do aço carbono utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo;

- Otimização do uso de co-solvente e sua concentração para análise de outras concentrações dos compostos orgânicos;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELEV, E., SELLBERG, J., RAMANARAYNAN, T. A., *et al.* "Effect of H_2S on Fe corrosion in CO_2-saturated brine", *Journal of Materials Science*, v. 44, n.22, pp. 6167-6181, 2009.

AHMADUN, F., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", *Journal of Harzadous Materials*, v. 170, pp. 530-551, 2009.

ALHAJJI, N., REDA, M. R., "The effect of alloying elements on the electrochemical corrosion of low residual carbon steels in stagnant CO_2-saturated brines", *Corrosion Science*, v. 34, pp. 1899-1911, 1993.

ALOMAR, K., GAUMET, V., ALLAIN, M., *et al*., "Synthesis, crystal structure, characterisation, and antifungal activity of 3-thiophene aldehyde semicarbazone (3STCH), 2,3-thiophene dicarboxaldehyde bis(semicarbazone) (2,3BSTCH$_2$) and their nickel (II) complexes", *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 115, pp. 36-43, 2012.

AL-RAWAJFEH, A. E., AL-SHAMAILEH, E. M., "Inhibition of corrosion in steel water pipes by ammonium pyrrolidine sithiocarbamate (APDTC)", *Desalination*, v. 206, pp. 169-178, 2007.

AMAR, H., BRAISAZ, T., VILLEMIN, T., "Thiomorpholin-4-ylmethyl phosponic acid and morpholin-4-methyl-phosponic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural sea water", *Materials Chemistry and Physics*, v. 110, pp. 1-6, 2008.

ANÔNIMO. G31-72 *ASTM Standard Practice for laboratory immersion corrosion testing materials*, ASTM International, 2004.

ANÔNIMO. G170-06 *Standard Guide for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory*, ASTM International, 2006.

ASHASSI-SORKHABI, H., NABAVI-AMRI, S. A., "Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum-water mixtures", *Electrochimica Acta*, v.47, pp. 2239-2244, 2002.

ASHASSI-SORKHABI, H., ASGHARI, E., "Electrochemical corrosion behavior of Al7075 rotating disc electrode in neutral solution containing L-glutamine as a green inhibitor", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, pp. 631-637, 2010.

AWAD, M. K., "Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 567, pp. 219-225, 2004.

BARAKAT, Y. F., HASSAN, A. M., BARAKA, A. M., "Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solution containing H2S by some thiosemicarbazone compounds", *Materials Science and Engineering Technology*, v. 31, pp. 175-183, 2000.

BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., "The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements", *Electrochimica Acta*, v. 35, pp. 1003-1009, 1990.

BECKER, J. K. *Corrosion and Scale Handbook*, Tulsa, PennWell Publishing Company, 1998.

BERTRAN, C. A., ZIGLIO, C. M., DAMOS, F. S., *et al*., "Cinética de formação de $CaCO_3$ e $BaSO_4$ e o efeito de inibidores. O uso de microbalança de quartzo (QCM) como detector", In: *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Junho 2007.

BERTRAN, C. A., SOUZA, M. F. B., "Quartz crystal microbalance evaluation of inhibitors for inorganic scale", *SPE Journal*, v. 18, n. 3, pp. 583-588, 2013.

BOCKRIS, J. O'M., DRAZIC, S., DESPIC, A. R., "The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron", *Electrochimica Acta*, v. 4, pp. 325-361, 1961.

BRAUN, R. D., LOPEZ, E. E., VOLLMER, D. P., "Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors" *Corrosion Science*, v. 34, pp. 1251-1257, 1993.

CAO, C., "On electrochemical techniques for interface inhibitor research", *Corrosion Science*, v. 38, pp. 2073-2082, 1996.

CARDOSO, S. P., *Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico*, Tese de doutorado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,RJ, 2005.

DA ROSA, K. R. S. A., *Estudo de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2007.

DILWORTH, J. R., HUETING, R., "Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy", *Inorganica Quimica Acta*, v. 389, pp. 3-15, 2012.

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

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

FARELAS, F., GALICIA, M., BROWN, B., *et al.* " Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO_2 environment studied by EIS", *Corrosion Science*, v. 52, pp. 509-517, 2010.

FARELAS, F., RAMIREZ, A., "Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds by EIS", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, pp. 797-814, 2010.

FINSGAR M., FASSBENDER, S., NICOLINI, F., *et al.* " Polyethyleneimine as corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media", *Corrosion Science*, v. 51, pp. 525-533, 2009.

FRIGNANI, A., TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., *et al*. "Organic substances as inhibitors or stimulators of corrosion of iron" In: *4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Itália, 1975.

GENTIL, V., *Corrosão*, 6ª edição, Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltda, 2012.

GOMES, A. C. T., *Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com $NaHCO_3$ e CO_2*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

GREENBERG, J., TOMSON, M., "Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature" *Applied Geochemistry*, v. 7, pp. 185-190, 1992.

GULBRANDSEN, E., KVAREKVAL, J., MILAND, H., "Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO_2 corrosion" In: *Corrosion 2001 Conference*, n. 1054, Houston, 2001

GUO, X. P., TOMOE, Y., "The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO_2-saturated MDEA solutions at 100ºC", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 1391-1402, 1999.

HAN, J., CAREY, J. W., ZHANG, J., "Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO_2 saturated brines", Journal of Applied electrochemistry, v. 41, pp. 741-749, 2011.

HAN, J., ZHANG, J., CAREY, J. W., "Effect of bicarbonate on corrosion of carbon steel in CO_2 saturated brines", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, pp. 1680-1683, 2011.

HAUSLER, R. H., “Corrosion inhibition in the presence of corrosion products layers” In: *6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 41, Ferrara, Itália, 1995.

HE, X. Y., DENG, H. Y., LI, R., *et al.*, “Corrosion inhibition of X70 steel in saline solution saturated with CO_2 by thiourea”, *Acta Metallurgica Sinica* (English Letters), v. 21, pp. 65-71, 2008.

HOSSEINI, S. M. A., SALARI, M., JAMALIZADEH, E. *et al.*, “ Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds” *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, pp. 100-105, 2010.

JIANG, X., ZHENG, Y. G., QU, D. R., *et al.*, “Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO_2 corrosion of N80 steel” Corrosion Science, v. 48, pp. 3091-3108, 2006.

JIANG, X., ZHENG, Y. G., KE, W., “Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO_2 corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution”, *Corrosion Science*, v. 47, pp. 2636-2658, 2005.

KEDDAM, M., “Anodic dissolution”, In: Marcus, P., *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Chapter 4, Nova York, Marcel Dekker Inc., 2002.

KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W., *et a*l, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, New York, Marcel Dekker Inc., 2003.

KERMANI, M. B., MORSHED, A., “Carbon dioxide corrosion in oil and gas production-A compendium” *Corrosion*, v. 59, pp. 659-681, 2003.

KETRANE, R., DAIDANI, B., GIL, O., *et al.*, “Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration”, *Desalination*, v. 249, pp. 1397-1404, 2009.

KUROSAKI, M., SEO, M., "Corrosion behavior of iron thin film in deaerated phosphate solution by an electrochemical quartz crystal microbalance", *Corrosion Science*, v. 45, pp. 2597-2607, 2003.

MAHGOUB, F. M., ABD EL-NABEY, B. A., EL-KHARASHI, S. A., *et al*., " Inhibition of corrosion steel in produced water of Western Desert crude oil" *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, pp. 775-781, 2002.

MARTIN, R. L., "Corrosion consequences of oxygen entry into sweet oilfields fluids" In: *SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference*, n. 70029, Texas, 2001.

MOUDIGIL, H. K., YADAV, S., CHAUDHARY, R. S. *et al.*, "Synergistic effect of some antiscalants as corrosion inhibitor for industrial cooling water system", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.39, pp. 1339-1347, 2009.

NESIC, S., "Key issues related to modeling of internal corrosion oil and gas pipelines – A review", *Corrosion Science*, v. 49, pp. 4308-4338, 2007.

NESIC, S., SOLVI, G. T., ENERHAUGH, J., "Comparison of the rotating cylinder and pipe flow tests for flow-sensitive carbon dioxide corrosion", Corrosion, v, 51, n. 10, pp. 773-787, 1995.

OLSSON, C. O. A., LANDOLT, D., "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance" In: Marcus, P., Mansfeld, F. (eds), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, chapter 19, Boca Raton, CRC Press, 2006.

ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, New Jersey, John Willey, 2008.

ORTEGA-TOLEDO, D. M., GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G., CASALES, M., *et al.* "Hydrodynamic effects on the CO_2 corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by carboxyethyl-imidazoline", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, pp. 778-792, 2011.

ORUWORI, A. E., IKIENSIKIMAMA, S. S., Determination of water salinities in hydrocarbon bearing reservoirs of some Niger Delta Fields-Nigeria, In: *34th Annual SPE International Conference and Exhibition,* n. 136997, Calabar, Nigeria, 2010.

PAPAVINASAM, S., Evaluation and selection of corrosion inhibitors, In: *UHLIG'S Handbook*, Chapter 67, John Wiley & Sons, 2000.

PAPAVINASAM, S., REVIE, R. W., BARTOS, M., "Testing methods and standards for oil field corrosion inhibitors" In: Corrosion 2004 Conference and Expo, paper 4424, Houston, EUA.

PEREIRA, S. S. A. A., PEGAS, M. M., FERNANDEZ, T. L., *et al.* " Inhibitory action of garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCL solution" *Corrosion Science,* v. 65, pp. 360-366, 2012.

PILLAI, K. C., NARAYAN, R. "Inhibition of corrosion of iron in acids by thiourea and derivatives" Journal of the Electrochemical Society, v. 125, n. 9, pp. 1393-1397, 1978.

PILLAI, K. C., NARAYAN, R., "Anodic dissolution of mild steel in HCl solutions containing thioureas" *Corrosion Science*, v. 23, pp. 151-166, 1983.

PINDER, D. "Offshore oil and gas: global resource knowledge and technological change", *Ocean & Coastal Management,* v. 44, pp. 579-600, 2001.

QUARTARONE, G., BELLOMI, T, ZINGALES, A. "Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H_2SO_4", *Corrosion Science,* v. 45, pp. 715-733, 2003.

QURAISHI, M. A., AHAMAD, I., SINGH, A. K., *et al.* "N-(Piperidinomethyl)-3-[(pyridylidene)amino]isatin: A new and effective acid corrosion inhibitor for mild steel", Materials Chemistry and Physics, v. 112, pp. 1035-1039, 2008.

REZNIK, V. S., AMAMSIN, V. D., KHODYREV, Y. P., *et al*. " Mercaptopyrimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron", *Corrosion Science,* v. 50, pp. 392-403, 2008.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D., *et al., Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. 1ª edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2006.

SASTRI, V. S., *Corrosion Inhibitors – Principles and Applications*, John Wiley, 1998.

SCHMITT, G., HORSTEMEIER, M., "Fundamental aspects of CO_2 metal loss corrosion – Part II: Influence of different parameters on CO_2 corrosion mechanisms, In: *61st Annual Conference & Exposition NACE*, n. 6112, Houston, EUA, 2006.

SEO, M., YOSHIDA, K., NODA, K., "Quartz crystal microbalance study of the corrosion of iron thin films in neutral aqueous solution" *Materials Science and Engineering A*, v. 198, pp. 197-203, 1995.

SINGH, D. D. N., SINGH, M. M., CHAUDHARY, R. S., et al., "Inhibitive effects of isatin, thiosemicarbazide and isatin-3-(-3-thiosemicarbazone) on the corrosion of aluminum alloys in nitric acid", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, pp. 587-592, 1980.

SIVOKON, I. S., ANDREEV, N, N., "Laboratory assessment of the efficiency of corrosion inhibitors at oilfield pipelines of the West Siberia region I. Objective setting" *International Journal of Scale Inhibitors*, v. 1., n. 1, pp. 65-79, 2012.

SUN, J. B., ZHANG, G. A. LIU, W., *et al.* "The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution", *Corrosion Science*, v. 57, pp. 131-138, 2012.

TANUPABRUNGSUN, T. YOUNG, D., BROWN, B., *et al.* " Construction and verification of Pourbaix diagrams for CO_2 corrosion of mild steel valid up to 250ºC, In: *Nace International Corrosion 2012 Conference & Expo*, n. 1418, Salt Lake City, EUA, 2012.

UIBU, M., UUS, M., KUUSIK, R., "CO_2 mineral sequestration in oil-shale wastes from Estoniam power production" *Journal of Environmental Management*, V. 90, pp. 1253-1260, 2009.

VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R. M. "Técnicas in situ de baixo custo em eletorquimica: A microbalança a cristal de quartzo", *Quimica Nova*, v. 23, n. 5, pp. 664-679, 2000.

ZHANG, G., LU, M. CHAI, C., *et al*. " Effect of HCO_3^- concentration on CO_2 corrosion in oil and gas fields" *Journal of Science and Technology Beijing*, v. 13, pp. 44-49, 2006.

ZHANG, G. A., CHENG, Y. F., "On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO_2- containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production", *Corrosion Science*, v. 51, pp. 87-94, 2009.

ZHANG, G. A., CHENG, Y. F., "Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO_2-saturated oilfield formation water", *Corrosion Science*, v. 52, pp. 2716-2724, 2010.

ZHANG, Y., PANG, X., QU, S. *et al.*, "Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition", *Corrosion Science*, v. 59, pp. 186-197, 2012.

WU, Y., LIU, W., DAI, J., *et al*. "Comparasion of corrosion behavior of X65 pipeline steel in CO_2-H_2S and CO_2 environmental at different flow velocities", In: *Corrosion 2012 Conference & Expo*, n. 1238, Houston, EUA, 2012.